



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE FISICA**

---

***Trabajo de Tesis Doctoral***

GENERACION CONTROLADA DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS CON  
ORDEN EXTENDIDO. OBTENCIÓN DE GRAFENOS COMO PLATAFORMA  
PARA APLICACIONES EN BIOSENSADO Y PARA EL DISEÑO DE DISPOSITIVOS  
OPTOELECTRONICOS.

---

***Tesista Lic. Cs. Físicas Facundo C. Herrera***

***Director Dr. Félix G. Requejo***

***Marzo 2017***

El presente trabajo se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Félix G. Requejo. El mismo se presenta a consideración de las autoridades de dicha Facultad para acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas. La Plata, Marzo de 2017.

Lic. Facundo C. Herrera

e-mail: fherrera@inifta.unlp.edu.ar

*A mis padres Carlos y Nilda,  
a mis hermanos: Ale, Seba, Pau, Lore y Ro,  
a Luli.*

**Los resultados expuestos en esta Tesis forman parte de los siguientes artículos:**

***"Inorganically coated colloidal quantum dots in polar solvents using a microemulsion-assisted method"***, María Acebrón,<sup>ab</sup> Facundo C. Herrera,<sup>c</sup> Martín Mizrahi,<sup>c</sup> Cristina Navío,<sup>b</sup> Ramón Bernardo-Gavito,<sup>b</sup> Daniel Granados,<sup>b</sup> Félix G. Requejo\*<sup>c</sup> and Beatriz H. Juárez\*<sup>ab</sup> *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,**19**, 1999-2007.

***Controlled remediation of defects for tuneable conductivity in reduced graphene oxide thin films.***

Facundo C. Herrera, Paula C. dos Santos Claro, José M. Ramallo López, Gustavo Morales, Gabriela I. Lacconi, Rodolfo D. Sanchez, Javier H. Lohr, José Avila, María C. Asensio, and Félix G. Requejo.

Trabajo a ser enviado a *The Journal of Physical Chemistry Letters* (ACS Publications, <http://pubs.acs.org/journal/jpclcd>)

# INDICE

INDICE .....	5
RESUMEN .....	8
OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS .....	11
CAPITULO I INTRODUCCIÓN .....	13
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE INTERÉS PARA EL PRESENTE TRABAJO .....	14
<b>Grafenos</b> .....	14
Grafeno .....	14
Propiedades .....	15
Aplicaciones .....	18
Oxido de grafeno .....	19
Propiedades .....	19
Estructura del óxido de grafeno .....	21
Síntesis .....	22
Oxido de grafeno reducido (rGO) .....	24
<b>Nanohilos metálicos (NW)</b> .....	26
<b>Quantum dots (QD)</b> .....	28
APLICACIONES EN EL CAMPO DE LA NANOTECNOLOGÍA EMPLEANDO NANOCOMPUESTOS BASADOS EN GO .....	34
Desarrollo de electrodos basados en rGO y nanohilos de Ag para la detección de moléculas de relevancia clínica. ....	34
Desarrollo de plataformas para la generación de dispositivos opto electrónicos.....	37
CAPITULO II EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	39
EXPERIMENTAL .....	40
<b>Síntesis de los materiales nanoestructurados</b> .....	40
Síntesis de GO .....	40
Síntesis de Hummers y Offeman .....	40
Síntesis de Marcano y colaboradores .....	41
Determinación de la concentración de GO en agua .....	41
Síntesis de GO-NH <sub>2</sub> .....	42
Síntesis de GO-amina: .....	42
Síntesis nanohilos de plata .....	44
Síntesis de Quantum dots de CdSe recubiertos con ZnS (CdSe@ZnS) .....	45
<b>Generación de los films de Langmuir Blodgett -LB</b> .....	48
<b>Films de Oxido de grafeno (GO)</b> .....	52
<b>Reducción de los films de Oxido de Grafeno (rGO)</b> .....	57
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	60
<b>Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)</b> .....	60
Región XANES (X-ray absorption near edge structure) .....	66
Región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) .....	71
Descripción general de la instrumentación científica para experimentos de absorción de rayos X .....	74
Configuración experimental de absorción de rayos X duros .....	76
Configuración experimental de absorción de rayos X blandos .....	77
<b>Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)</b> .....	79
Modelo .....	82
Arreglo experimental para estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo .....	85
<b>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</b> .....	87
Línea de luz ANTARES SOLEIL .....	89
<b>Espectroscopía Raman</b> .....	91

<i>Microscopia de fuerzas atómicas</i> .....	94
<i>Microscopia electrónica de barrido</i> .....	95
<i>Nano espectroscopía-IR</i> .....	97
<i>Laser printing</i> .....	100
<i>Fotoluminiscencia</i> .....	104
<i>Estudio de las propiedades de transporte, ópticas y sensado de enzimas.</i> .....	105
Propiedades electroquímicas: Conceptos generales .....	105
Voltametría cíclica .....	108
Propiedades Eléctricas.....	111
<b>CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>113</b>
CARACTERIZACIÓN DEL OXIDO DE GRAFENO (GO).....	114
<i>Aspecto y morfología de los films. Microscopia electrónica de barrido (SEM)</i> .....	115
<i>Espectroscopia Raman</i> .....	116
<i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.</i> .....	120
<i>Microscopia de fuerza atómica</i> .....	127
<i>Espectroscopía de fotoemisión de rayos X resuelta espacialmente (NANO XPS).</i> .....	128
<i>Conductividad de los films de GO y rGO</i> .....	129
<i>Propiedades térmicas y ópticas de los films de GO y rGO</i> .....	136
Nanospectroscopía IR.....	136
Estudio de la potencia disipada en manipulaciones de nanopartículas mediante "Laser printing" .....	143
CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS .....	150
<i>Caracterización de Nanohilos de plata</i> .....	150
Dispersión de rayos X a bajo ángulo .....	150
<i>Generación de nanocompuestos GO y NW Ag</i> .....	157
Aplicaciones: Biosensado .....	158
Antecedentes y objetivos: .....	158
Diseño de los electrodos para biosensado: .....	158
Resultados: .....	159
Conclusiones .....	173
<i>Caracterización de Quantum Dots CdSe/ZnS</i> .....	175
Espectroscopia de absorción de rayos X (XAFS) .....	175
Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	181
<i>Generación de Nanocompuestos de QD CdSe/ZnS / rGO.</i> .....	185
Aplicación en dispositivos optoelectrónicos.....	185
Preparación de los nanocompuestos de QD CdSe/ZnS sobre GO y rGO .....	186
Nanocompuestos de GO funcionalizados con grupos amino y QD CdSe/ZnS .....	190
<b>CAPITULO IV CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS</b> .....	<b>194</b>
<i>Plataforma de GO y/o rGO</i> .....	195
<i>Nanocompuestos NW Ag /GO</i> .....	197
<i>Nanocompuestos QD/GO</i> .....	199
<i>Generales</i> .....	200
<i>Perspectivas</i> .....	201
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>203</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>206</b>
RADIACIÓN Y MATERIA: ANTECEDENTES Y CONSIDERACIONES GENERALES .....	206
<i>Radiación de sincrotrón</i> .....	207
FOTOLUMINISCENCIA DE LOS QD CdSe .....	212
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>213</b>



## Resumen

En el presente trabajo se propone la combinación e integración controlada de óxido de grafeno (GO) con nanoestructuras inorgánicas a través de distintos procesos de ensamblado, empleando técnicas avanzadas de caracterización como herramientas fundamentales para la comprensión y optimización de dicho propósito. El objetivo es el de obtener nanomateriales compuestos (nanocomposites) bidimensionales, con propiedades nuevas o mejoradas, para aplicaciones tecnológicas en las áreas de energía y salud, i.e. sistemas fotoactivos para generación de corriente, dentro del campo de la energía, y nano-biosensores para el área de la salud.

Se presentan así resultados de síntesis y caracterización de films delgadas de óxido de grafeno obtenidas por la técnica de Langmuir-Blodgett, de gran homogeneidad y pureza química de entre una y dos monocapas de espesor con alta conductividad eléctrica y nanohilos de plata con muy baja dispersión de tamaños, de alta pureza y radio de pocas decenas de nanómetros de diámetro. Las cuales se caracterizaron exhaustivamente con técnicas avanzadas para nanomateriales tales como: microscopia electrónica de barrido, de fuerzas atómicas, espectroscopia fotoelectrónica resuelta espacialmente, espectroscopia Raman, medidas de conductividad con una estación de 4 puntas y un nanomanipulador, Espectroscopia de absorción de rayos X, nanoespectroscopía IR y voltametría cíclica, entre otras.

En este trabajo se desarrollaron electrodos para biosensado basados en nanocompuestos de films de óxido de grafeno y nanohilos de plata. Los componentes del electrodo fueron sintetizados y caracterizados por separado tratando de alcanzar las condiciones óptimas para las aplicaciones del electrodo. Los electrodos basados en nanocompuestos de grafenos y nanohilos de plata fueron diseñados en función de la optimización de diferentes parámetros de la síntesis, evaluados mediante voltametría cíclica para obtener el material de mejor conductividad. Para dicho propósito se optimizó el método y temperatura de deposición de los nanohilos, su concentración, el pretratamiento del óxido de grafeno, el tamaño de los dominios cristalinos de óxido de grafeno y la presión de transferencia desde la fase líquida al sustrato sólido y el tipo de sustrato. De esta forma, luego de más de doscientos experimentos de voltametría, se escogieron finalmente dos



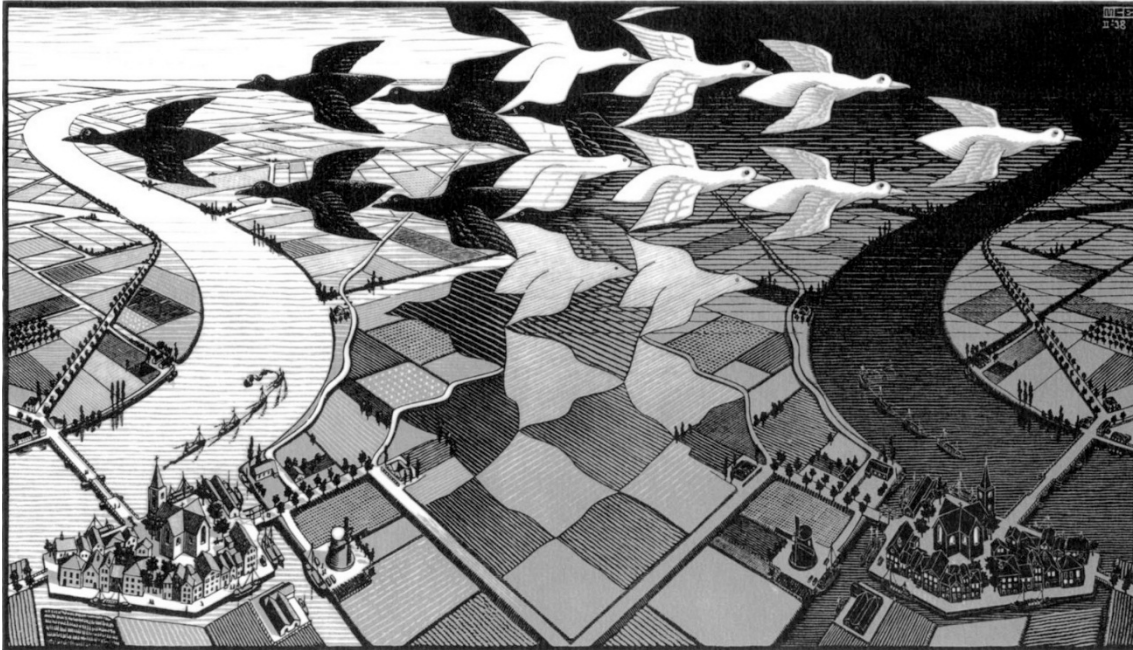
electrodos: uno empleando nanohilos de plata purificados depositados por impregnación a temperatura ambiente sobre una película de óxido de grafeno, obtenida a través de una transferencia desde la fase líquida a 25 mN/m sobre sustratos de ITO, reportando una impedancia de 298  $\Omega$  y otro análogo sin emplear óxido de grafeno con una impedancia de 124  $\Omega$ .

Por otro lado se generaron films de GO, y rGO, en diferentes versiones con la inclusión de grupos amino, con deposiciones de nanoestructuras semiconductoras (Quantum Dots: QD). Los mismos fueron empleados como nanocompuestos capaces de controlar, en principio, la interacción entre los QD y el sustrato de GO. Estos últimos poseen un "band gap" cuya energía corresponde al rango de radiación UV-vis. De esta forma para carga eléctrica producida por irradiación se colecta a través del sustrato de GO (o rGO) para la producción de fotocorriente. Estos QD se caracterizaron de manera exhaustiva con técnicas como SAXS, XAFS, TEM, y se evaluó la Fotoluminiscencia.

Por otra parte, también se estudiaron las propiedades óptico-térmicas de los films de rGO y GO mediante nanoespectroscopía IR, y también se evaluaron como plataforma para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, mediante la impresión de nanopartículas metálicas por medio de la técnica laser printing.

*Mis ideas están basadas en mi asombro y admiración  
por las leyes contenidas en el mundo que nos rodea.  
Quien se maravilla de algo toma conciencia de algo maravilloso.*

*Mauritis Cornelis Escher, 1898-1972*



## Objetivos y estructura de la tesis

El interés por la aplicación de las propiedades especiales de los nanomateriales demanda la obtención de los mismos pero en una “versión manipulable”, en general, fuera de la escala nanométrica para su mejor aplicación. De esta forma, la obtención de objetos nanoestructurados (aislados) con las propiedades deseadas puede ser útil para analizar sus características pero no representa necesariamente una solución a las demandas tecnológicas, incluso muchas veces tampoco a escala de laboratorio, debido a su compleja manipulación y escasa eficiencia. Resulta así necesario poder generar objetos nanoestructurados de manera controlada y en regiones espaciales extendidas (del rango de los mm o cm) para considerar concretamente sus aplicaciones potenciales. Estos nuevos arreglos nano-ensamblados, pero macro-estructurados, permiten a su vez obtener materiales con nuevas propiedades basados no sólo en las propiedades intrínsecas de la escala nanométrica sino además generadas por el orden de dichas nanoestructuras o fases así obtenidas. Una vez alcanzado el objetivo de producir los sistemas extendidos y ordenados en la nanoescala se presenta un nuevo desafío, que consiste en poder caracterizar dichos arreglos tanto a escala nanométrica como extendida y poder evaluar además sus propiedades.

La reducción controlada de óxido de grafeno (GO) resulta una opción versátil y eficiente para la generación de una amplia variedad de materiales con potenciales aplicaciones en dos de las áreas estratégicas fundamentales para el desarrollo tecnológico nacional: salud y energía. Más específicamente, las propiedades ópticas, catalíticas, mecánicas y de transporte del GO reducido (rGO) lo hacen particularmente interesante en el desarrollo de dispositivos nanotecnológicos aplicables a la generación, transporte y almacenamiento de energía como celdas de combustible y sistemas fotoactivos<sup>1,2,3</sup>. Por otro lado, estas propiedades, junto a su biocompatibilidad y capacidad en la inmovilización de biomoléculas<sup>4</sup>, lo transforman en un candidato óptimo para el desarrollo de biosensores<sup>5</sup>. Aunque en los últimos años se ha avanzado considerablemente sobre la síntesis y caracterización de GO, así como sobre su ensamblado y organización en diversas estructuras<sup>6</sup>, el aprovechamiento de todas sus potencialidades requiere de nuevas estrategias de síntesis y caracterización que permitan la combinación

sinérgica de sus propiedades con las de otras nanoestructuras y materiales.

Aparecen así dos aspectos básicos a resolver en los campos de la Nanociencia y la Nanotecnología, y consisten en: a) por un lado ser capaces de producir arreglos nanoestructurados para su aplicación en regiones espacialmente extendidas y b) la posibilidad de realizar estudios de caracterización confiables en la escala nanométrica y sobre regiones extendidas del espacio al mismo tiempo.

De esta forma, como objetivo general del presente trabajo de Tesis, nos proponemos abordar los dos aspectos arriba mencionados, esto es:

- a) Establecer un procedimiento controlado para la obtención de plataformas de óxido de grafeno reducido (rGO), en el rango de los cm, con propiedades de transporte controladas y rGO modificado con arreglos de sistemas nanoestructurados para diversas aplicaciones en el campo de la Nanotecnología (diferentes tipos de sensado, fotocatalisis y biosensado entre las más importantes) y
- b) La caracterización exhaustiva y detallada de los sistemas obtenidos en a), tanto en el orden local como extendido, para comprender el origen de las propiedades de interés (conductividad, reactividad, dureza, etc.) a partir de características fundamentales de los sistemas nanoestructurados como el orden, estructura local y extendida, electrónica y magnetismo de sus componentes.

En resumen, el objetivo de este trabajo es el de generar plataformas a partir del ensamblado controlado de óxido de grafeno con nanoestructuras inorgánicas, evaluar la potencialidad de las mismas en el diseño de nuevos dispositivos de biodetección y para la generación de dispositivos opto electrónicos, elucidando los procesos fisicoquímicos que controlan sus propiedades para su optimización con una base racional.

## **CAPITULO I**

## **Introducción**

# **Materiales nanoestructurados de interés para el presente trabajo**

Se describen en esta sección los nanomateriales empleados para la construcción de los nanocompuestos que serán caracterizados y evaluados para diferentes aplicaciones.

## **Grafenos**

### **Grafeno**

Si bien en el presente trabajo no se utilizó grafeno estrictamente puro, resulta conveniente presentar algunas características de este compuesto, definiciones, propiedades y aplicaciones, las que servirán para poder medir los alcances de los materiales obtenidos basados en óxido de grafeno.

“If you’ve ever drawn with a pencil, you’ve probably made graphene. The world’s thinnest material is set to revolutionise almost every part of everyday life.”<sup>7</sup>.

El grafeno puede definirse como una monocapa de átomos de carbono distribuidos en un arreglo bidimensional tipo panal de abejas (Ver Figura 1.1). El grafeno se puede considerar como la unidad básica de distintas estructuras de carbono, como grafito, fullerenos o nanotubos de carbono (Figura 1.2). La fascinación con este material se debe a sus propiedades físicas notables y las posibles aplicaciones que estas propiedades ofrecen para el futuro. Si bien se conoce su existencia desde la década de 1930, no fue hasta el 2004 donde dos científicos de la Universidad de Manchester, Andre Geim y Kostya Novoselov, consiguieron aislarlo a temperatura ambiente. Por este motivo fueron consagrados con el Premio Nobel en 2010<sup>8</sup>.

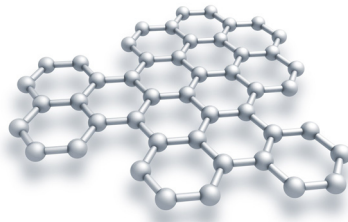


Figura 1.1: Representación esquemática de una lámina de grafeno. Cada átomo de carbono, con hibridación  $sp^2$ , se une a otros tres para formar una estructura hexagonal con forma de panal de abeja.

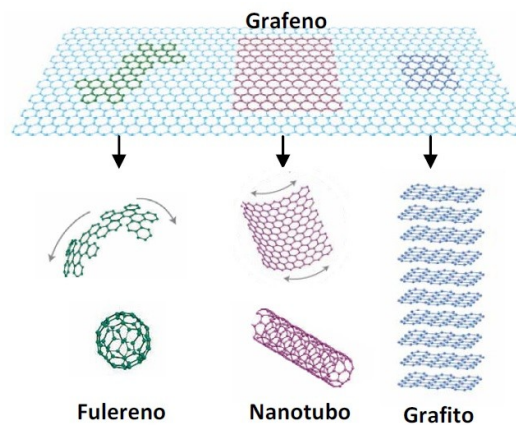


Figura 1.2: Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno bidimensional. Imagen extraída de la tesis de Fernández Merino, “Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones.” Universidad de Oviedo (2013).

## Propiedades

Las propiedades físicas y químicas del grafeno son numerosas, entre ellas podemos destacar:

- Propiedades eléctricas: es un excelente conductor y puede actuar como una barrera perfecta, ni siquiera el helio puede pasar a través de él. Se ha mostrado una movilidad de electrones con valores mayores a  $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- Propiedades mecánicas: es doscientas veces más duro que el acero, pero muy flexible. Tiene un alto módulo de Young ( $> 1,0 \text{ TPa}$ ) y una resistencia a la fractura de  $130 \text{ GPa}$ .
- Propiedades ópticas: se ha observado experimentalmente una transparencia constante de  $97.7 \%$  para el grafeno en el rango visible. También se observó que la trasmisión decrece

linealmente con el número de capas de grafeno.

- Propiedades térmicas: el grafeno posee de alta conductividad térmica. Es muy liviano: una lámina de  $1\text{m}^2$  pesa solo  $0,77\text{mg}$ .

Teniendo esto en mente, uno se sorprendería en saber que el carbono es el cuarto elemento más abundante (en masa) del universo, luego del hidrógeno, helio y oxígeno. Esto hace del carbono la base química para toda la vida conocida en la Tierra y, por lo tanto, el grafeno podría ser una solución ecológica y sostenible para un número casi ilimitado de aplicaciones. Desde su descubrimiento, o mejor dicho, desde la obtención del grafeno aislado, se han logrado múltiples avances en diferentes disciplinas de la ciencia y se esperan obtener otros tantos: teléfonos celulares semitransparentes durables y flexibles, ropa que se comunica, autos deportivos eléctricos, aviones ligeros. Estas son las futuras tecnologías que cada vez son más realistas en nuestro presente.

Una de las características más interesantes del grafeno tiene que ver con la conductividad eléctrica. Una forma de clasificar los materiales es según la conductividad eléctrica: aislantes, conductores y semiconductores. Sin embargo, el grafeno no es ninguno de los 3, sino que comparte características entre los conductores y los semiconductores (Ver Figura1.3).

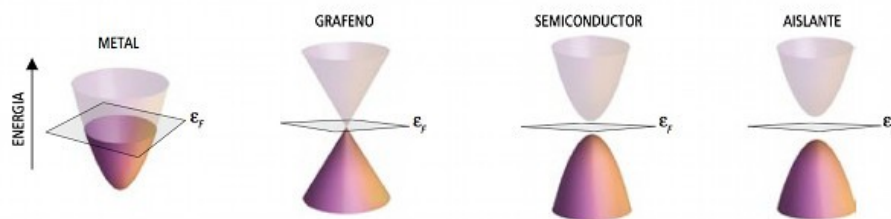


Figura 1.3: Bandas de energía. Imagen disponible en <http://www.wisphysics.es/2010/10/la-física-del-grafeno>

La energía de Fermi ( $E_f$ ) se define como el nivel de energía máximo hasta el que llegan los electrones de un sólido. Las curvas parabólicas que se ven en la Figura1.3 representan las bandas de energía del material. La inferior es la banda de valencia y la superior es la banda de conducción. Si el nivel de Fermi está en la banda de conducción nos encontramos ante un metal ya que los electrones



circulan libremente por esta banda. En el caso de los semiconductores y los aislantes, el nivel de Fermi está entre ambas bandas de conducción, y únicamente se diferencian en la anchura de la brecha, llamada gap o banda prohibida. En los semiconductores hay un gap no demasiado grande, típicamente de pocos eV de energía, lo que permite que si se les da la suficiente energía puedan conducir la corriente eléctrica; mientras que en los aislantes, donde el gap es mucho mayor, es necesario un aporte energético superior que dificulta la conducción.

En el grafeno cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante orbitales híbridos  $sp^2$ . La estructura hexagonal son dos redes triangulares superpuestas. El grafeno es muy buen conductor gracias a los electrones de cada átomo de carbono que no se encuentran en los orbitales híbridos  $sp^2$ . Estos electrones forman enlaces tipo  $\pi$  y  $\pi^*$ . Las bandas electrónicas asociadas a estos (dibujadas en azul en la Figura 1.4) se cruzan en dos lugares (círculos verdes), llamados puntos de Dirac (K y K'), asociados a los dos átomos de carbono de la celda unidad (Figura 1.5). En los puntos K y K' la estructura de bandas del grafeno tiene forma de doble cono (conos de Dirac). En la celda unidad del grafeno hay dos conos de Dirac. Estos tienen un solo punto de contacto, por lo tanto, el grafeno no tiene bandgap y es considerado un semimetal. La energía de Fermi está localizada en medio de las bandas  $\pi$ .

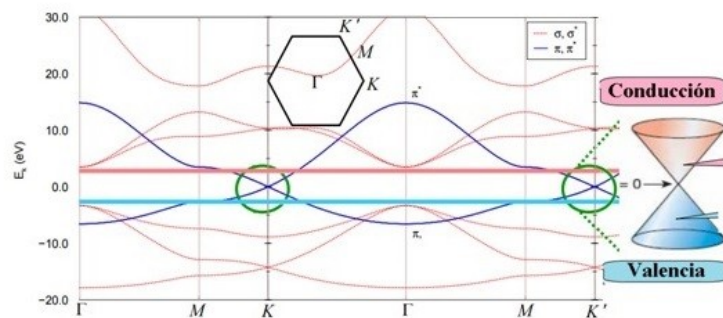


Figura 1.4: Banda de energía de grafeno. En azul enlaces tipo  $\pi$  y  $\pi^*$ , en verde intersección de enlaces, puntos de Dirac.

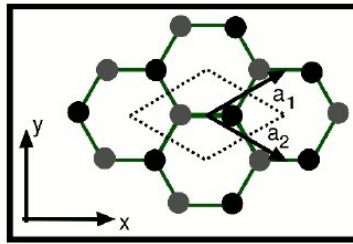


Figura 1.5: Celda unidad del grafeno y parámetros de red.

## Aplicaciones

La obtención del grafeno ha abierto una nueva era en el campo de la Química, Física y de la Ciencia de Materiales. Desde entonces han surgido gran número de aplicaciones debido a sus propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y térmicas: se detallan a continuación algunas de ellas:

- Energía: el grafeno en baterías, en supercapacitores, o para almacenamiento de energía solar y eólica son algunas de las tantas aplicaciones en lo que concierne a energía.
- Biomedicina: las dimensiones laterales de estos materiales (2D) puede ajustarse entre nanómetros y milímetros, su espesor se puede llevar desde individuales hasta cientos de monocapas, y su rigidez a la flexión también se puede modular. La superficie plana puede ser funcionalizada permitiendo la modificación de la propiedad de superficie (de hidrofobicidad a hidrofiliidad). Esto es sin precedentes entre otros nanomateriales, que ofrece enormes capacidades de diseño como una plataforma para la administración de fármacos y biosensores ultrasensibles<sup>9</sup>.
- Sensores: el grafeno es un material ideal para sensores. Cada átomo del grafeno está expuesto a su entorno permitiendo sentir los cambios en su alrededor. El grafeno permite la creación de sensores de tamaño micrométrico capaces de detectar eventos individuales a nivel molecular.
- Electrónica: el grafeno puede usarse como revestimiento para mejorar las actuales pantallas táctiles de celulares y tablets. También puede usarse para la mejora de circuitos en las computadoras, haciéndolas increíblemente rápidas. Estos son solo dos ejemplos de cómo el grafeno puede mejorar la tecnología actual.

## Oxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es una lámina o "lámina" de grosor atómico de óxido de grafito que ha servido tradicionalmente como un precursor para el grafeno, pero que, cada vez más, resulta de interés por sus propias características. Se puede describir al GO como una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados.

Mientras que el grafito es un material 3D basado en carbón, hecho de capas de grafeno, el óxido de grafito es algo diferente. Como se detallara más adelante, se obtiene oxido de grafito utilizando agentes oxidantes. Se introducen de esta manera funciones en el grafito que no sólo expanden la separación entre capas, sino que hacen al material hidrofílico (puede ser dispersado en agua). Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del óxido de grafito aumentan la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonidos. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas, como se mencionó anteriormente, y provocan fuerzas de atracción y repulsión electroestáticas que hacen que las suspensiones de GO sean estables<sup>10</sup>.

Estas propiedades permiten obtener GO de forma sencilla introduciendo el óxido de grafito en un baño de ultrasonidos en agua o en un disolvente adecuado. Otra alternativa consiste en agitar mecánicamente la mezcla durante un tiempo suficiente para producir la deslaminación.

Una de las ventajas del GO respecto del grafeno es su fácil dispersión en agua u otros solventes orgánicos. Esto es algo importante, ya que muchas veces se mezcla el material con otros materiales para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas.

## Propiedades

En términos de conductividad eléctrica, el óxido de grafeno es descrito como un aislante eléctrico, debido a la perturbación en el enlace  $sp^2$ .

Algunas propiedades y aplicaciones del GO se detallan a continuación:

- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en la estructura del GO hacen que éste sea muy hidrofílico, de tal forma que las moléculas de agua adsorbidas tienden a acumularse entre las láminas del GO incluso después de largos periodos de secado. Esto puede dar lugar a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, lo que tendrá gran influencia en sus propiedades electrónicas, mecánicas y estructurales.
- El GO es en general un aislante, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales. Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno (u óxido de grafeno reducido rGO) como se detallara más adelante, sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor o incluso un semi-metal como el grafeno. Además, las láminas de GO se pueden depositar sobre cualquier sustrato para (después de ser reducido o no, según la aplicación posterior) ser empleadas en la fabricación de elementos electrónicos flexibles, sensores químicos, etc.
- La ausencia de un gap de energía en el grafeno implica la ausencia de propiedades ópticas como fluorescencia. Sin embargo, en contraste con el grafeno, la consecuencia más notable e inesperada de las estructuras atómicas heterogéneas y electrónicas del GO y rGO, es la observación de fluorescencia en el infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta. Por ello, ya ha sido empleado para crear biosensores fluorescentes que se utilizan en biomedicina para la detección del ADN y de proteínas<sup>11</sup>.

El GO es un material con un gran potencial, que además puede obtenerse en grandes cantidades de forma más económica y sencilla que el grafeno, quien además, por sus características inertes intrínsecas, no es tan funcionalizable, lo cual dificulta las posibles aplicaciones de interés. En este trabajo intentaremos aprovechar estas ventajas del GO.

## Estructura del óxido de grafeno

La estructura del GO ha sido objeto de numerosos debates en los últimos años. En realidad, no es de extrañar que no exista un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados de este material, ya que su estequiometría depende, entre otros factores, tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación. Resulta, por lo tanto, correcto hablar de óxidos de grafeno y no de óxido de grafeno, ya que estos pueden ser sustancialmente diferentes entre sí. En la Figura 1.8 se muestra uno de los modelos propuestos.

En la actualidad, el modelo más aceptado incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos al azar dentro de la lámina GO (Ver Figura 1.6). Dentro de estos, puede haber grupos epoxi o hidroxilo situados en el interior de los dominios aromáticos (A y B respectivamente), o bien en el borde de los mismos (A' y B'), así como carbonilos (C) y ácidos carboxílicos (D) en el borde de los dominios aromáticos. No obstante, como ya se explicó anteriormente, no se puede proponer un modelo definitivo y general.

Además de grupos de oxígeno epóxido (átomos puente de oxígeno), se han hallado experimentalmente los siguientes grupos funcionales: carbonilo ( $=\text{CO}$ ), hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), fenol y grupos organosulfurados enlazados por ambos lados<sup>12</sup>.

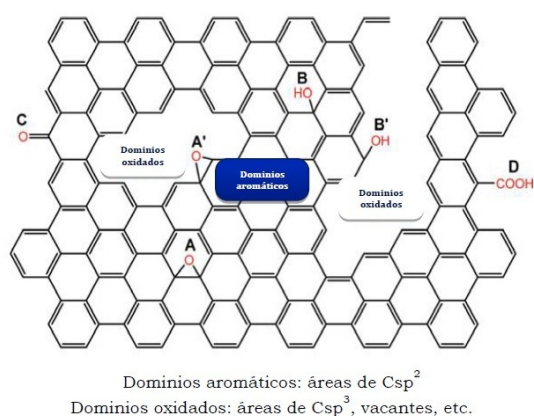


Figura 1.6: Estructura esquemática del GO.

El GO es un material covalente con ~60 % de átomos de carbono en el plano basal o en los bordes, con una mezcla de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  mediante enlaces  $\sigma$  de oxígeno en forma de grupos epoxi e hidroxilos. En contraste, el grafeno es una lámina que consiste enteramente en átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ .

En la hibridación  $sp^2$ , el orbital atómico 2s se combina con dos orbitales 2p para generar tres orbitales moleculares. En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros átomos de carbono mediante orbitales híbridos  $sp^2$  se forma una red plana tipo hexagonal (caso de grafeno). Por otra parte, la hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p da lugar a la hibridación  $sp^3$ , que genera cuatro orbitales dispuestos de forma de tetraedro, que da lugar a sólidos con estructuras tridimensionales rígidas e isotropas (como es el caso del óxido de grafeno). El grafito es una forma alotrópica de carbono, donde cada átomo de carbono está vinculado a otros tres en un plano compuesto de celdas hexagonales. Estos planos están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals. La presencia de los defectos por los grupos oxigenados en el GO, crean sitios reactivos que permiten al material ser partidos en pequeñas láminas, generando GO de tamaño nanométrico.

## Síntesis

En general, el óxido de grafeno es sintetizado por el método de Brodie, Staudenmaier o Hummers (o alguna variación de estos). Los tres métodos involucran la oxidación del grafito en varios niveles (Figura 1.7). Los métodos de Brodie y Staudenmaier usan una combinación de cloruro de potasio ( $KClO_3$ ) con ácido nítrico ( $HNO_3$ ) para oxidar el grafito, mientras que el método de Hummers utiliza un tratamiento con permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). La Figura 1.8 muestra un esquema de una lámina de óxido de grafeno.

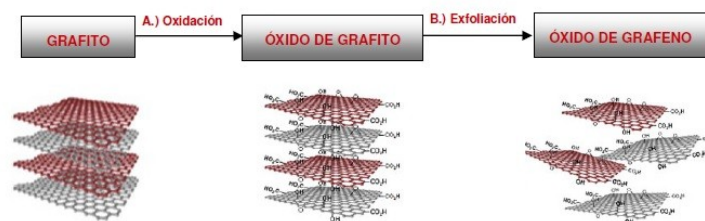


Figura 1.7: Preparación del óxido de grafeno.

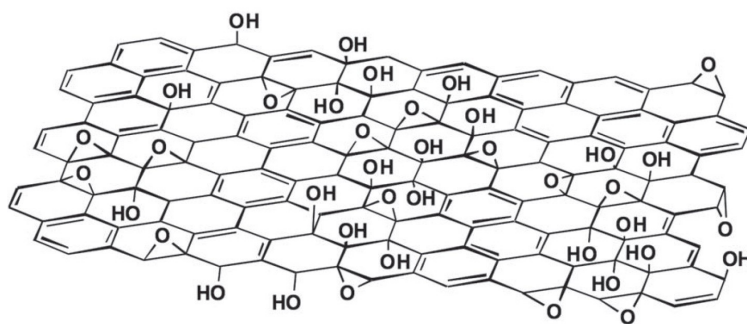


Figura 1.8: Esquema de la estructura del óxido de grafeno

Los óxidos de grafeno preparados por los métodos descritos anteriormente tienen un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados por el método de Brodie. Es importante señalar que las características estructurales, tanto del óxido de grafito como del GO resultante, estarán fuertemente influenciadas por el método de oxidación.

## Oxido de grafeno reducido (rGO)

Como consecuencia de la introducción de grupos oxigenados en el GO, este obtiene un carácter aislante. No obstante, la conductividad eléctrica puede recuperarse mediante la restauración de enlaces  $Csp^2$ , por lo que una de las reacciones más importantes en el proceso de preparación de grafeno es la reducción del GO. El rGO, dependiendo las condiciones del tratamiento, contiene en mayor o menor medida defectos que pueden consistir en vacantes atómicas, agujeros o grupos funcionales remanentes (ver Figura 1.9)<sup>13</sup>. En tratamientos térmicos de 600°C, por ejemplo, resultados de XPS arrojan que las componentes que se ven reducidas corresponden a epoxi, ether, hidroxilos carbonilos. Es muy difícil lograr una restauración total de la estructura del grafeno original en el plano basal, siendo este uno de los grandes retos en la actualidad.

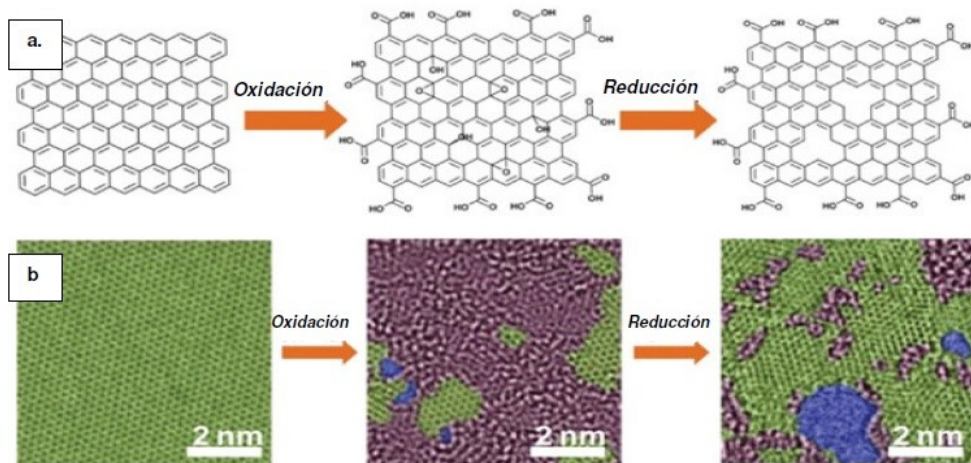


Figura 1.9: a) Modelo estructural del grafeno (izquierda), GO (centro) y rGO. b) Imágenes de TEM de las estructuras atómicas del grafeno (izquierda), GO (centro) y rGO. Las áreas verdes, moradas y azules representan dominios  $sp^2$ , dominios desordenados  $sp^3$  y vacantes atómicas en las láminas respectivamente.

El rGO observado en la Figura 1.9 es desordenado, consiste en agujeros dentro del plano basal debido a la evolución del CO y  $CO_2$ . El residuo de oxígeno (~7-8 %) en el GO completamente reducido es una consecuencia de la formación de carbonilos y otros grupos altamente estables que no pueden ser removidos sin destruir el plano basal del



grafeno. El GO una vez reducido, en forma de rGO, dificulta la dispersión en el agua. Cabe destacar que, con el fin de que el óxido de grafeno sea usado como un precursor para la creación de monocapas o algunas capas de grafeno, es importante desarrollar un método de oxidación y reducción que sea capaz de separar individualmente las capas de carbón, y luego aislarlas sin modificar su estructura.

Es importante señalar también que, aunque el rGO presenta menor conductividad eléctrica que el grafeno debido a los defectos presentes en las láminas, estos defectos pueden aprovecharse para otro tipo de aplicaciones que no serían posibles para el caso del grafeno. Por ejemplo, los defectos permiten preparar suspensiones sin necesidad de surfactantes y aportan ciertas ventajas en determinadas aplicaciones, tales como pilas de combustible o baterías.

## Nanohilos metálicos (NW)

La dimensión juega un rol determinante en las propiedades de un material debido a, por ejemplo, las diferentes formas en que los electrones interactúan en una estructura 3D, 2D y 1D<sup>14</sup>. Los nanohilos son estructuras delgadas de diámetro del orden de los nanómetros y una longitud mil veces mayor, que puede llegar hasta cientos de micrómetros. Al ser el diámetro despreciable respecto la longitud, se dice que estos materiales son unidimensionales. Esta unidimensionalidad le confiere a los nanohilos propiedades eléctricas y ópticas distintivas, debido a que, en estas escalas, los efectos de confinamiento cuántico de los electrones y fotones adquieren importancia. A diferencia de otros materiales en los que se producen estos efectos cuánticos, como los quantum dots, los nanohilos pueden conectarse con otros dispositivos macroscópicos y, por lo tanto, el exterior<sup>15</sup>. Existen de muchas formas: metálicos, semiconductores, aislantes y de compuestos orgánicos. Los nanohilos tienen muchas aplicaciones interesantes que no se ven en los materiales “bulk” o 3D. Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, los electrones en los nanohilos están confinados lateralmente, entonces ocupan niveles de energía que son diferentes a los tradicionales, niveles continuos o en bandas, que se observan en “bulk”.

Los nanohilos presentan otras propiedades peculiares eléctricas debido a su tamaño. Su conductividad está fuertemente influenciada por los efectos de borde. Estos provienen de los átomos de la superficie de los nanohilos, que no están totalmente unidos a los átomos vecinos, como si lo están los átomos dentro del nanohilo. Los átomos “libres” son en general una fuente de defectos en el material y pueden producir que el nanohilo conduzca electricidad en menor medida. La estructura de estos materiales presenta mayor cantidad de átomos en la superficie que dentro del mismo, y por lo tanto los efectos de borde se vuelven importantes.

Otra de las propiedades que exhiben son los valores discretos en la conductividad eléctrica. Esto deviene de la restricción cuántica en el número de electrones que pueden viajar a través el “cable” o hilo. Estos valores discretos son múltiplos enteros de la constante  $G = 2e^2/h = 7,41\mu S$ , donde  $e$  es la carga del electrón y  $h$  la constante de Planck.

Sin embargo, en el presente trabajo, donde se utilizaran nanohilos de diámetros de decenas de nm y varias micras de longitud, los efectos de confinamiento son despreciables, debido a que estos toman mayor importancia en nanohilos con diámetros  $<1\text{nm}$ .

Para las estrategias de la síntesis de nanomateriales en general se destacan dos métodos: "Top-Down" y "Bottom-Up". El primer grupo es el conocido como el de reducción del tamaño, ya que la idea de esta técnica es parte de un material de mayor tamaño el cual se va reduciendo poco a poco, de manera que vaya de materiales de tamaño macro a tamaño nano. El segundo grupo es el conocido como el de auto ensamblado o de crecimiento, ya que se parte de una estructura molecular nanométrica las cuales se van uniendo a otras de manera que el tamaño de la estructura vaya creciendo. La mayoría de las técnicas de síntesis usan el enfoque "bottom-up".

La producción de nanohilos utiliza varias técnicas de laboratorio: suspensión, deposición electroquímica, deposición de vapor, etc.<sup>16</sup>. El crecimiento de nanohilos en solución es una estrategia ya establecida en donde se hace uso de sistemas que presentan crecimientos anisotrópicos. Resultan relevantes para estos protocolos la estructura cristalina del material sólido, su confinamiento y direccionamiento a través de plantillas, el control cinético de la saturación, el tipo de encapsulaste, etc.<sup>17</sup>.

Los nanohilos (NWs) se han aplicado generalmente para el desarrollo de sensores, catálisis, dispositivos de almacenamiento de memoria, debido a su conductividad eléctrica, estabilidad térmica y propiedad óptica dependiente de la estructura<sup>18</sup>.

Las pantallas flexibles representan una tendencia muy atractiva en las tecnologías de pantalla plana. Sin embargo, debido a la fragilidad del electrodo de óxido de indio estaño (ITO), existe un problema inherente en la fabricación de un electrodo para pantallas táctiles flexibles. La alternativa para la generación de electrodos transparentes es utilizar nanohilos metálicos, grafenos y polímeros. Los nanohilos de plata (NWAg) han surgido como excelentes candidatos para posibles aplicaciones en electrodos, debido a su alta transparencia, buena conductividad y alta flexibilidad.

Recientemente se han observado redes híbridas de NW Ag y láminas de grafeno. Estas laminas híbridas mostraron un potencial para

reemplazar los electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) debido a la alta transparencia óptica del 94%, la baja resistencia de la lámina de 33 Ohm / sq y una excelente estabilidad ante presión mecánica y flexión<sup>19</sup>.

El propósito del uso de los Nanohilos (NW) en este trabajo, como se discutirá posteriormente, es el de aprovechar las propiedades de transporte de los mismos, para lograr una mejor interconexión entre los dominios de GO y rGO.

## Quantum dots (QD)

Los puntos cuánticos (Quantum Dots (QD)) son materiales coloidales nanoestructurados, también conocidos como nanocristales semiconductores, nanopartículas semiconductoras, semiconductores nanométricos y átomos artificiales. Estos materiales nanoestructurados poseen todas sus dimensiones en la escala nanométrica, y están formados a base de elementos químicos de los grupos II-VI, III-V o IV-VI. Su forma es aproximadamente esférica con tamaño típicamente en el orden de 1 a 12 nm de diámetro, y están formadas por grupos de entre cientos y miles de átomos<sup>20</sup> rodeados de una capa exterior de moléculas de tensoactivo o ligandos<sup>21</sup>. QD son materiales cuyas propiedades semiconductoras y características están fuertemente relacionadas con su tamaño. Los puntos cuánticos se utilizan en diversas aplicaciones como la tecnología LED y las técnicas de imagen biológicas. En comparación con, por ejemplo, colorantes fluorescentes orgánicos tradicionales, el color de puntos cuánticos es mucho más estable y mucho más brillante. La determinación precisa del tamaño y la distribución de tamaño de los puntos cuánticos es muy importante ya que el tamaño determina sus propiedades, como la fluorescencia, la conductividad y otros.

Los QD son materiales inorgánicos que cuando son sintetizados a escala nanométrica presentan un comportamiento intermedio entre el sólido macroscópico y el de un sistema atómico o molecular. En efecto si consideramos el caso de un cristal inorgánico compuesto por unos pocos átomos, sus propiedades diferirán de las que presentaría un único átomo, pero además son también muy distintas a las del sólido a escala macroscópica. Las dimensiones físicas de un quantum dot pueden ser menores que el diámetro del exciton (par e-/h+), por lo que se les puede considerar un ejemplo de “partícula en una caja” donde los niveles de

energía están cuantizados y varían en función del tamaño de dicha caja, es decir, los niveles de energía del QD están cuantizados y relacionados con el tamaño físico del mismo. Este efecto se conoce como confinamiento cuántico.<sup>22</sup>

El fenómeno de confinamiento cuántico a través del concepto de dualidad onda partícula<sup>23</sup>: en el semiconductor a escala macroscópica los electrones de la banda de conducción (y los huecos de la banda de valencia) son libres para moverse a través del cristal, y su movimiento puede ser descrito mediante ondas cuyas longitudes de onda son generalmente del orden de nanómetros. Es decir, que siempre que el tamaño del semiconductor sólido llegue a ser del orden de las longitudes de onda asociadas a los portadores (electrón y hueco), un conductor libre confinado en esta estructura se comportará como una partícula en una caja. En definitiva, los niveles de energía de la partícula no pueden tomar cualquier valor arbitrario sino que el sistema presenta un espectro discreto de niveles de energía. Si todas las dimensiones del cristal semiconductor se reducen a unos pocos nanómetros, el sistema resultante se conoce como quantum dot.

Con objeto de racionalizar o predecir las propiedades físicas de los materiales a escala nanométrica es preciso conocer su estructura de niveles energéticos. Para los sistemas como los QD, el cálculo de los niveles energéticos se puede llevar a cabo de dos formas: si tomamos el sólido macroscópico y estudiamos la evolución de su estructura de bandas a medida que reducimos el tamaño a unos pocos nanómetros; o bien si comenzamos con los estados electrónicos de un solo átomo de forma aislada y luego estudiamos como los niveles de energía evolucionan a medida que los átomos se aproximan e interaccionan entre sí (Ver Figura 1.10).

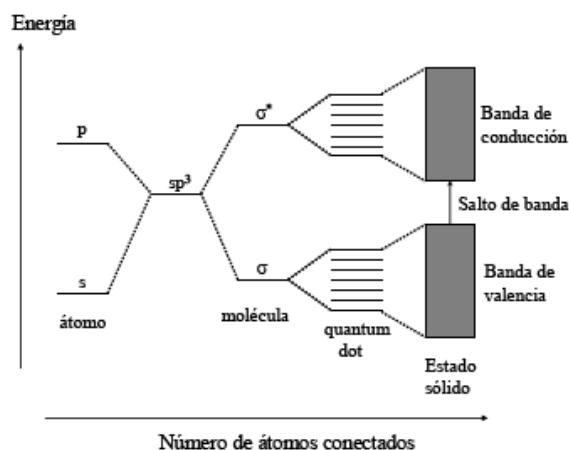


Figura 1.10. Diagramas de niveles de energía en función del número de átomos. A medida que aumenta el número de átomos, los niveles discretos de los orbitales atómicos se convierten en bandas de energía.

Cuando se combinan varios átomos para formar una molécula, se comienza con niveles de energía discretos de los orbitales atómicos, y se termina por obtener niveles discretos para los orbitales moleculares. Cuando el tamaño del sistema poliatómico se incrementa de forma progresiva, el cálculo de su estructura electrónica en términos de combinación de orbitales atómicos llega a ser inviable. Sin embargo los cálculos se simplifican si el sistema es periódico, en un cristal infinito la estructura energética de un sólido no consiste ya en niveles de energía discretos, sino en bandas de energía como se observa en la Figura 6 donde cada banda puede ser ocupada con un número limitado de portadores de carga. La estructura electrónica de los niveles de energía de un nanocrystal tiene que ser algo intermedio entre los niveles de energía de un sistema atómico y la estructura de bandas del sistema macroscópico. Como se observa en la Figura 1.10 los niveles de energía de un nanocrystal son discretos, su densidad es mucho más grande, y su espaciado es menor que el correspondiente a los niveles de un átomo. Los niveles atómicos altamente ocupados de las especies atómicas interactúan entre sí para formar la banda de valencia del nanocrystal. Igualmente, los niveles más bajos no ocupados interactúan entre sí para formar la banda de conducción del nanocrystal. El salto de energía entre la banda de valencia y la de conducción da como resultado el salto de banda en el nanocrystal.

En los semiconductores convencionales el salto de banda (band-gap) determina la energía mínima que ha de entregarle a un electrón para pasar

de la banda de valencia (completa) a la banda de conducción (vacía) para un determinado material. En las nanopartículas semiconductoras los niveles están cuantizados y el salto de banda se relaciona con el tamaño del quantum dot; a menor tamaño de nanopartícula el salto de banda es mayor (longitud de onda de emisión menor). Luego las propiedades del semiconductor nanométrico están relacionadas tanto con el tamaño (Figura 1.11) como su composición (Figura 1.12).

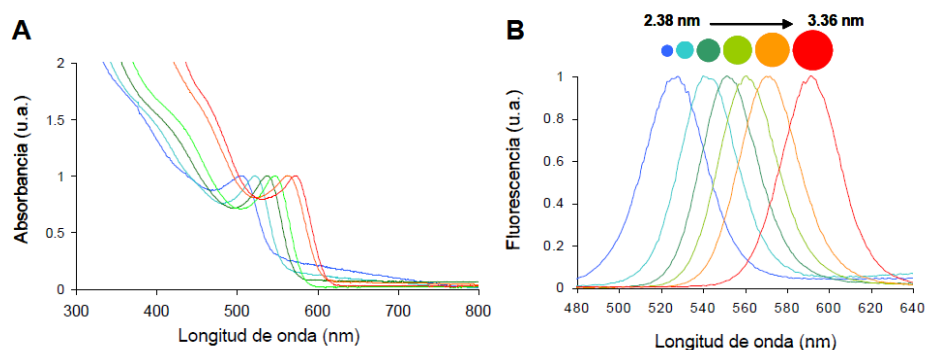


Figura 1.11. Espectro de absorción (A) y emisión fluorescente (B) típicos de QD de diferente tamaño con núcleo de CdSe y recubrimiento de ZnS.

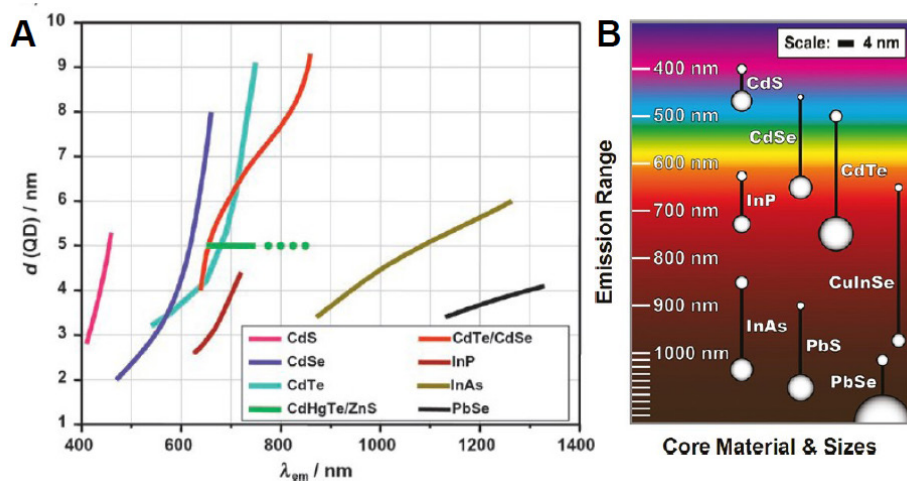


Figura 1.12 Correlación del máximo de emisión luminiscente con el tamaño de QD compuestos de diferentes materiales semiconductoras. B) Intervalos de emisión foto luminiscente aproximados de QD de diferente naturaleza.

La absorción de un fotón con una energía superior a la del salto de banda da lugar a la formación de un excitón (par electrón/hueco).

Los QD están generalmente compuestos de materiales semiconductores binarios formados por elementos de los grupos II-VI, IV-VI y III-VI de la Tabla Periódica, como por ejemplo: sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe), telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de zinc (ZnSe), sulfuro de plomo (PbS), y el mercurio sulfuro (HgS). También, aunque menos comunes, se han descrito QD formados por elementos de los grupos III-V de la Tabla Periódica: (p. ej. fosfuro de indio (InP), nitruro de galio (GaN), arseniuro de indio (InAs), etc. También hay QD formados por combinaciones ternarias de los elementos: (p. ej. CdZnS, CdSSe, InNP).

Lo más habitual es trabajar con QD de estructura tipo núcleo/recubrimiento (core/shell), siendo los más utilizados los QD de CdSe/ZnS, CdSe/CdS y ZnSe/ZnS.

### **Comportamiento fotoluminiscente de los QD: Propiedades y limitaciones.**

Una de las propiedades más explotada de los QD es la intensa emisión luminiscente característica de estos nanomateriales cuya longitud de onda máxima puede ser modificada simplemente mediante el control de su tamaño, con espectros de absorción (como se observa en la Figura 1.11 con coeficientes de extinción en la zona UV del orden de  $10^5$  a  $10^6$   $M^{-1}cm^{-1}$ ) y bandas de emisión estrechas y simétricas (con anchuras de pico a la mitad del máximo de entre 25 y 35 nm). Si variamos el tamaño y la naturaleza del nanocrystal, podemos generar una emisión luminiscente en un amplio rango espectral, desde el UV hasta el infrarrojo. Además, gracias a sus anchos espectros de excitación se puede llevar a cabo la excitación simultánea de nanopartículas de distinto tamaño, observando la emisión de fluorescencia a longitudes de onda de emisión diferentes.

Otras propiedades ópticas relevantes de los QD son su elevada fotoestabilidad, y unos rendimientos cuánticos (QY, Quantum Yield) de la fluorescencia elevados, mejores en el caso de QD tipo core/shell. Los tiempos de vida del estado excitado pueden estar en torno a los 10-100 ns. Su elevada fotoestabilidad (frente a los fluoróforos convencionales),



permite que sean expuestos a ciclos de excitación más largos, incluso horas, sin pérdida de eficiencia luminiscente.

Aunque la dependencia de ciertas propiedades ópticas con el tamaño de las partículas conductoras coloidales ya había sido observada desde principios del siglo pasado, (p. ej. en coloides<sup>24</sup> de CdS), solo a finales del siglo que dicha observación se explicó y racionalizó adecuadamente. Hoy en día podemos confirmar que el incremento en el salto de banda entre la banda de valencia y la de conducción repercute directamente sobre las propiedades ópticas del material.

La energía mínima necesaria para crear un par e-/h+ en un quantum dot (excitón) está definida por dicho salto de banda (que a su vez depende del tamaño de la nanopartícula). La absorción de un fotón tiene mayor probabilidad a mayores energías (menores longitudes de onda) y esto genera espectros de absorción anchos.

Los excitones en un semiconductor tienen una vida media limitada debido a la recombinación del par e-/h+ (vida media relativamente larga > 10 ns). La energía liberada por la recombinación del excitón es demasiado alta para ser disipada mediante modos vibracionales, por eso se libera en forma de emisión de fotones. Así pues, el decaimiento radiativo, la fluorescencia, es un mecanismo de desactivación altamente probable en los QD.

Habitualmente los QD coloidales tienen una baja distribución de tamaños, sin embargo, la anchura a la semialtura de los espectros de emisión fluorescente de los QD es normalmente del orden de los 25-35 nm. Aunque inicialmente se pensaba que este amplio rango en el espectro de emisión se debía a una distribución de tamaños residual, hoy en día se cree que puede estar relacionado con una propiedad de los QD denominada blinking<sup>25</sup>. Observando detenidamente de forma continua la emisión de fluorescencia de un solo QD aislado, vemos que la nanopartícula presenta un comportamiento de encendido-apagado o intermitencia<sup>26</sup>, fenómeno al que se conoce como “blinking”. En un nanocrystal los periodos de apagado pueden durar desde milisegundos a varios minutos. Se cree que el mecanismo implicado en este proceso puede estar relacionado con la fotoionización Auger.

# **Aplicaciones en el campo de la Nanotecnología empleando nanocompuestos basados en GO**

## **Desarrollo de electrodos basados en rGO y nanohilos de Ag para la detección de moléculas de relevancia clínica.**

Los biosensores son dispositivos de análisis capaces de proporcionar información analítica cuantitativa usando un elemento biológico de reconocimiento en contacto espacial directo con un elemento de transducción,<sup>27</sup> y deben su riqueza a la capacidad de resolver, de una forma rápida y confiable, diferentes problemas analíticos en una variedad de áreas incluyendo la biología, la industria alimenticia, y la medicina. En particular, en los últimos años, su participación en la industria biomédica y clínica ha aumentado sensiblemente debido fundamentalmente a la versatilidad de diseño y la capacidad de miniaturización.<sup>28</sup>

En este contexto, el horizonte está en el desarrollo de pruebas de diagnóstico en el punto de atención (Point-of-Care Testing- POCT), es decir, pruebas o ensayos diseñados para ser utilizados en o cerca del lugar donde se encuentra el paciente, y que se llevan a cabo fuera de las instalaciones de los laboratorios clínicos con el objetivo de proveer información útil al personal de salud en la toma de decisiones referentes al diagnóstico y tratamiento.<sup>29</sup> El beneficio de los POCT son numerosos, tales como un rápido tiempo de análisis, bajo consumo de energía, bajo uso de reactivos, muy poco o ningún tratamiento de la muestra, de alta seguridad para los operadores, fácil de usar y de bajo costo. Todas estas características coinciden perfectamente con las de los biosensores, convirtiéndolos en los dispositivos más adecuados para este tipo de aplicaciones.

Entre varios mecanismos de transducción, la electroquímica ha recibido el mayor crédito, debido a su facilidad, bajo costo de instrumentación, la capacidad de miniaturización y automatización. Además, en un contexto de gran desarrollo tecnológico en dispositivos electrónicos móviles, como es el caso de los teléfonos inteligentes o “smartphones”, el uso de estos dispositivos como instrumentos de diagnóstico médico ha dejado de ser una posibilidad para convertirse en una realidad.<sup>30</sup> La detección electroquímica mediante el empleo de

teléfonos inteligentes se ha demostrado recientemente para el diagnóstico de malaria,<sup>31</sup> detección de ADN de *Bacillus cereus*,<sup>32</sup> entre otros.<sup>33,34</sup>

La detección electroquímica en “biosensado” ofrece numerosas ventajas respecto a métodos basados en la fluorescencia: portabilidad, alta eficiencia respecto al “background” de la señal total, componentes de bajo costo, capacidad de detección en muestras complejas o desordenadas. En particular, los electrodos basados en materiales de carbono presentan una especial capacidad para este propósito<sup>35</sup> y es así que los nanotubos de carbono (CNTs) vienen siendo empleados para la confección de electrodos como biosensores para la detección de virus, antígenos, marcadores de enfermedades, etc. La razón fundamental de su aplicabilidad reside en la capacidad de promover la transferencia electrónica en las reacciones electroquímicas<sup>36;37;38</sup>. No obstante todas las ventajas mencionadas, una de las principales dificultades para el diseño de biosensores basados en CNTs es el procedimiento para poder incorporar dichos nanomateriales en los electrodos para una eficiencia adecuada. Una alternativa reciente, dentro de los nanomateriales de carbono para ser empleados como electrodos lo constituyen los “grafenos”.

Dichos tipos de materiales resultan ideales para ser empleados en electroquímica<sup>39;40;41;42</sup> debido a su gran conductividad eléctrica 2D, superficie específica y bajo costo. Además, en comparación con los CNTs, los materiales basados en grafeno no contienen impurezas metálicas<sup>43</sup>, las que en muchos casos, aún en concentraciones inferiores a 100 ppm, dominan los procesos electroquímicos en electrodos de CNTs<sup>44,45,46</sup> y conducen a detecciones erróneas para numerosas aplicaciones como para la detección de hidracina<sup>47;48</sup>, peróxido de hidrógeno<sup>49;50</sup>, glucosa<sup>51</sup>, aminoácidos<sup>52</sup> y péptidos<sup>53</sup>.

En este contexto, en este trabajo de tesis se propuso construir electrodos basados en el ensamblado de rGO y NWs de Ag para el desarrollo de dispositivos biosensores para la detección de moléculas de relevancia clínica.

La elevada área superficial y la excelente conductividad eléctrica, en conjunto con la presencia de diversos grupos funcionales químicos, a través de los cuales pueden incorporarse de manera controlada elementos biológicos de reconocimiento, tales como enzimas, convierten al rGO en la opción ideal para la fabricación de dispositivos biosensores. Además, gracias a su fuerte resistencia y flexibilidad mecánica, las láminas de rGO

pueden emplearse en la preparación de plataformas bioresponsivas flexibles, un aspecto fundamental en el diseño de dispositivos de diagnóstico y monitoreo portables.<sup>54, 55, 56, 57</sup>

La integración de nanoestructuras metálicas, más precisamente NWs de Ag, a la matriz de rGO proporciona nanocomposites con un mayor grado de interconectividad entre sitios activos y un mayor grado de respuesta a biomoléculas.<sup>58, 59</sup>

En este trabajo se propone optimizar la integración de estos nanobloques de construcción de modo tal de maximizar el carácter biorresponsivo de los ensamblados resultantes. Los electrodos modificados se emplearán para la detección de glucosa mediante oxidación electrocatalítica directa, y oxidación mediada por la enzima glucosa oxidasa (GOx). Se espera que la adecuada integración de los nanobloques de construcción contribuya en forma sinérgica a las propiedades electrocatalíticas de las nanoarquitecturas ensambladas. En particular, en aquellos nanocomposites que incorporan la enzima, la capacidad de las NWs de Ag para catalizar la reducción de  $H_2O_2$  (producida durante la oxidación enzimática de la glucosa) será clave en el desarrollo de dispositivos de alta sensibilidad para la detección.<sup>60</sup>

## **Desarrollo de plataformas para la generación de dispositivos opto electrónicos**

Las propiedades electrónicas de films de GO y rGO pueden ser sintonizadas variando el cubrimiento de los grupos funcionales, la composición química, el espesor de los films, la morfología y el tamaño promedio de las láminas. Ajustando apropiadamente los parámetros de deposición y reducción de los films de GO y rGO se pueden hacer films aislantes, semiconductores o semi metálicos. Lo cual permite que el GO y rGO se puedan aplicar en dispositivos electrónicos. Las propiedades de transparencia y conductividad del rGO hacen que se lo pueda utilizar para conductores transparentes y por otro lado la fluorescencia intrínseca del GO en una amplia región permite aplicaciones en sensores ópticos y biosensado y dispositivos optoelectrónicos.

Con el propósito de generar sistemas originales fotovoltaicos empleando como soporte films de GO o rGO, es posible explorar diferentes procedimientos para la deposición de materiales fotosensibles sobre dichos sustratos. Así por ejemplo se pueden generar desde films conductores nanoestructurados depositados de forma controlada utilizando la técnica de Langmuir-Blodgett (L-B) o "spin-coating". Las mismas permiten depositar films delgadas monodispersas de nanoestructuras y construir así electrodos de forma controlada (espesor, composición, orden, etc.) Es posible entonces generar films mono- o multi-capa de materiales semiconductores como nanopartículas (QD). En particular, la construcción de films de QD mediante L-B, se basa en establecer una capa de estabilización de tensioactivos orgánicos que permite la dispersión y el montaje de las NP en una subfase de líquido. Si bien se pueden conseguir films altamente ordenados, un gran inconveniente de este método es la creación de barreras espaciales y energéticas entre NP adyacentes por los estabilizadores orgánicos. Esto por lo general conduce a una alta resistividad de los arreglos.<sup>61</sup> Otra alternativa es la de dispersar por simple impregnación los objetos fotosensibles sobre la superficie de los sustratos, los que a su vez pueden estar funcionalizados con grupos de mayor reactividad que sirvan como mejor "anclaje" de los nano objetos con propiedades fotosensibles.

En este trabajo se explorarán diferentes técnicas para integrar QD y NP con GO sobre diferentes sustratos planos y rígidos, buscando obtener nanomateriales con propiedades ópticas integrados al sustrato.

Para el caso de QD se explorarán los efectos del sustrato sobre los mismos, analizando diferentes versiones del sustrato de GO para controlar la interacción de los QD, los que poseen un “band gap” cuya energía corresponde al rango de radiación UV-vis. De esta forma para carga eléctrica producida por irradiación que sería colectada por el sustrato de GO (o rGO) para la producción de fotocorriente se espera poder alcanzar una alta eficiencia de los procesos deseados debido a las propiedades de los nanomateriales involucrados y al contacto íntimo entre estas estructuras y las plataformas de GO o rGO.

Para el caso de las NP se estudiarán además los efectos de disipación de energía, producto de los métodos empleados para la generación de las mismas, como por ejemplo el de la técnica “laser printing”<sup>62</sup>. Por lo general, este tipo de sistemas muestran características no lineales dependiendo de la temperatura. Tales films además se pueden utilizar como sensores químicos o para dispositivos electrónicos de muy bajo costo.

## **CAPITULO II      Experimental   y   Técnicas   de Caracterización**

# Experimental

## Síntesis de los materiales nanoestructurados

### Síntesis de GO

Durante este trabajo, el GO utilizado fue provisto por el grupo del Dr. Gustavo Morales de Rio Cuarto. Se emplearon dos métodos de síntesis de GO, de acuerdo a la literatura se espera que el producto obtenido para cada método de síntesis sea diferente. El método de Hummers y Offeman es el más antiguo y el comúnmente empleado en la mayor parte de los trabajos que existen reportados, por tanto es de gran importancia para fines comparativos. El método de Marcano y colaboradores es el que mayor difusión ha tenido en los últimos años y según sus autores se obtiene un GO con menor densidad de defectos.

### Síntesis de Hummers y Offeman

El óxido de grafito se obtuvo agitando una mezcla de 100g de grafito en escamas y 50g de nitrato de sodio en 2.3L de  $H_2SO_4$  al 66% V/V. Manteniendo una agitación vigorosa la mezcla se llevó a una temperatura alrededor de  $0^\circ C$  en donde luego se le agregaron lentamente 300g de  $KMnO_4$  cuidando que la temperatura de la mezcla no se elevara por encima de los  $20^\circ C$ . Se retiró la mezcla del baño de hielo, la temperatura de la mezcla se llevó a  $35^\circ C$  durante media hora, se agregaron lentamente 4.6L de  $H_2O$  con un incremento de la temperatura a  $98^\circ C$  la cual se mantuvo durante 15min.

Con el fin de reducir el contenido de  $MnO_2$  y exceso de  $KMnO_4$ , se vertió la mezcla de reacción en 1L de una solución congelada de  $H_2O_2$  al 3% obteniéndose una dispersión amarilla. La suspensión fue filtrada y re dispersada en  $H_2O$  con el fin de dar inicio a su purificación por decantación retirando el sobrenadante reiteradas veces. Como paso final, se realizó centrifugación exhaustiva en  $H_2O$  milliQ con el fin de ascender el pH a un valor cercano a 3 y, por último, se dializó en agua milliQ durante 7 días cambiando el agua cada día.



## Síntesis de Marcano y colaboradores

La síntesis de GO se realizó a partir de la técnica de Marcano y colaboradores<sup>63</sup>, la cual es una variación del método Hummers. En una mezcla de los reactivos concentrados  $H_2SO_4$  /  $H_3PO_4$  en una proporción 9:1 (360mL: 40mL), se dispersaron 3gr de grafito en láminas y 18g de  $KMnO_4$ . Se homogeneizó la dispersión, se la colocó en baño termostatzado a 50°C durante 48h y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego, la mezcla de reacción, fue vertida sobre una solución de  $H_2O_2$  4% (415mL). Con 400mL de  $H_2O$  fría se lavaron los recipientes y se agregó a la solución.

La purificación del Producto de reacción se llevó a cabo por centrifugación a 10000rpm de la solución en agua milliQ hasta que se obtuvo el sobrenadante con un pH de aproximadamente 3. La purificación final del producto se realizó mediante diálisis contra agua tipo I durante 7días. Finalmente el precipitado se dializó contra agua durante varios días para obtener una dispersión de GO en agua (1mg/ml).

## Determinación de la concentración de GO en agua

Como se nombró en la introducción al trabajo, el GO es un material meta-estable que puede sufrir variaciones en su composición química con el tiempo y la temperatura dependiendo de las condiciones de almacenamiento. Es por esto que la determinación de la concentración se llevó a cabo por gravimetría y la eliminación del agua se realizó a temperatura ambiente.

Para ello, se extrajeron 5 mL de una dispersión de GO y se vertieron en una cápsula de aluminio, de masa mA. Por otro lado, se secó con silica gel en estufa a 100°C durante 1 semana y se la dejó en un desecador cerrado hasta disminuir su temperatura a temperatura ambiente. Luego, se colocó la cápsula con la dispersión de GO dentro del desecador. Se pesó la cápsula cada 24h hasta peso constante, registrando la masa como mA+GO, La masa de GO se calculó por la diferencia entre mA y el valor arrojado se dividió por el volumen de dispersión de GO que originalmente contenía dicha masa. La concentración se expresó en unidades de masa de GO por volumen de dispersión ( $mg \cdot mL^{-1}$ ).

Por otra parte, con el fin de cambiar la funcionalización de las láminas de GO y que esto permita que al generar un nanocompuesto interactúe de otras maneras con los nano objetos a utilizar, se sintetizó GO funcionalizado con grupos amino, siguiendo las síntesis que se detallan a continuación.

## Síntesis de GO-NH<sub>2</sub>

Se mezcló 2 ml de GO (1 mg/ml) sintetizado por el método de Marcano con 10 ml de una solución de hidróxido de amonio al 29%. Posteriormente la mezcla fue tratada a 250°C durante 6 horas en un recipiente hermético de Teflón. Purificación: Centrifugación y lavado con agua, posteriormente dializado contra agua.

Síntesis de GO-Azida (la idea de sintetizar este intermediario es porque es muy útil para después funcionalizar el GO con otras moléculas).

La idea de síntesis de amina está representada en la Figura 2.1 (método de Staudinger), primero se sintetiza la azida y luego por reducción o algún otro método “convertirla en amina.

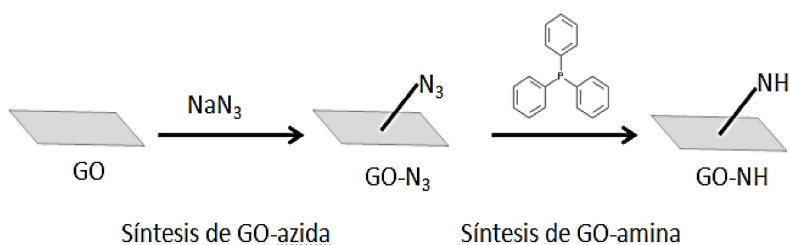


Figura 2.1: método de Staudinger

El GO se hizo reaccionar con Azida de sodio, agitando en una mezcla THF- agua 1:1. Purificación: El producto sintetizado se purificó por 3 ciclos sucesivos de centrifugación y re dispersión en agua tipo I, y luego por diálisis contra agua tipo I durante 1 semana.

## Síntesis de GO-amina:

Se modificó el grupo Azida a través de la reacción de Staudinger<sup>64</sup> agitando el GO-Azida con trifenilfosfina en THF. El producto sintetizado se purificó por 3 ciclos sucesivos de centrifugación y redispersión en agua tipo I, y luego por diálisis contra agua tipo I durante 1 semana.

## Síntesis nanohilos de plata

La síntesis de los nanohilos de plata (NW Ag) fue llevada a cabo por el grupo colaborador del Dr. Arturo López Quíntela de la Universidad de Santiago de Compostela y la empresa NANOGAP (Santiago de Compostela, España), quienes ya acreditan experiencia en el tema<sup>65, 66, 67</sup>. Las muestras de nanohilos de Ag para este trabajo fueron previamente caracterizadas por microscopía óptica y SAXS. Las caracterizaciones realizadas permitieron clasificar las diferentes muestras y evaluar diferentes parámetros estructurales y químicos de los mismos para la obtención de los electrodos. Se describe brevemente a continuación cómo se prepararon las dispersiones de los nanohilos de Ag.

### Preparación de dispersiones de NW Ag-PVA

Se prepararon dispersiones de NW Ag revestidas con poli(vinilpirrolidona) (PVP) en soluciones acuosas de PVA (polivinil-alcohol), empleando diferentes concentraciones tanto de NW como de PVA.

Las dispersiones acuosas NW Ag se estabilizaron con PVP (2% en peso, densidad: 1 g/mL). La Figura 2.2 muestra una imagen TEM (microscopía electrónica de transmisión) de un único NW producido por NANOGAP, caracterizando su recubrimiento de PVP<sup>65</sup>. De acuerdo con la caracterización microscópica, los NW Ag están cubiertos por una fina capa de PVP que confiere estabilidad a sus dispersiones acuosas. El espesor de esta capa no era uniforme y variaba en el intervalo de 1-3 nm.

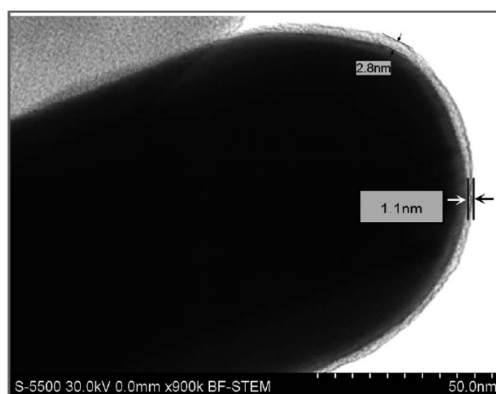


Figura 2.2: Imagen TEM de un único nano hilo de plata estabilizado con PVP. La capa orgánica cubriendo la superficie metálica se observa más clara<sup>68</sup>.

## **Síntesis de Quantum dots de CdSe recubiertos con ZnS (CdSe@ZnS)**

Se utilizaron nanopartículas semiconductoras QD de CdSe@ZnS. Las mismas fueron sintetizadas en el grupo de la Dra. Beatriz Hernández Juárez, del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA Nano, Madrid, España). A continuación se describe el proceso de síntesis de los QD de CdSe/ZnS. La caracterización de estas partículas, realizada durante esta tesis, se describe en la sección *Resultados Caracterización de Quantum Dots CdSe/ZnS*, la cual forma parte del trabajo publicado en *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,19, 1999-2007, las caracterizaciones y propiedades de los QD que se realizaron en colaboración con el grupo de la Dra. Hernández Juárez se presentan en el Anexo.

### **Síntesis de Núcleos o "NanoCores" (NCs) de CdSe**

Los nano cores (NCs) o núcleos de CdSe se sintetizaron de acuerdo al método "hot-injection" modificado<sup>69</sup>. Los reactivos utilizados para la síntesis fueron los siguientes: Óxido de cadmio Puratonic (CdO, 99,998%) y ácido octadecilfosfónico (ODPA) de Alfa Aesar. Trioctilfosfina (TOP, 90%), Igepal CO-520 (poli (5) oxietilen-4-nonilfeniléter), tioacetamida (TA), tiocarbamida (TC) y acetato de zinc dihidratado (ZnAc), oleilamina (OLA), octadeceno ODE) y ácido oleico (OA), y óxido de trioctilfosfina (TOPO).

Para la reacción de los núcleos de CdSe, se colocaron 0,06 g de CdO, 3 g de TOPO y 0,280 g de ODPA en un matraz redondo de cuello de árbol bajo atmósfera inerte y la temperatura se fijó a 150°C. A esta temperatura se obtuvo una solución roja y se desgasificó durante una hora bajo vacío. Posteriormente, la temperatura se incrementó a 340°C para la formación del complejo Cd (ODPA), dando lugar a una solución incolora. Una vez formado el complejo, la temperatura se redujo a 300°C y se añadieron 1,8 ml de TOP. Además, se aumentó la temperatura a 320°C y se inyectaron 0,43 ml de una solución de Se@TOP( 0,058g de Se disuelto en 0,360 g de TOP). Posteriormente, se retiró el manto y se dejó la solución para recuperar la temperatura ambiente. Una vez formados los NC, la solución se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,45 µm para eliminar los productos orgánicos sin reaccionar y la muestra se lavó en cuatro ciclos de centrifugación y se redispersó usando hexano como disolvente y metanol como no disolvente.

### Transferencia al sistema de micro emulsión y crecimiento de la cascara.

Una vez que se sintetizaron los NCs encapsulados con ODPA, se transfirieron a una micro emulsión de agua y aceite W/O que contenía 0,62 g de Igepal CO<sub>520</sub> como tensioactivo, 100 µl de agua y 12 ml de ciclo hexano. Para cada micro emulsión la relación agua/Igepal/ciclo hexano se fijó en 4,9/0,8/94,3 (v/v). Los precursores S y Zn se añadieron también como microemulsiones con una composición similar en la que las sales se disolvieron previamente en la cantidad correspondiente de agua utilizada para la preparación de la microemulsión. La cantidad necesaria de precursor S y Zn para la formación de una monocapa de ZnS se calcularon de acuerdo con el método SILAR<sup>70</sup>. La cantidad necesaria de precursor S se añadió bajo agitación (500 RPM) a la microemulsión de NCs y la mezcla se agitó durante 48 horas a temperatura ambiente. Después, se añadió la cantidad calculada de precursor de Zn y se agitó de nuevo durante 48 horas. La principal desventaja de utilizar micro emulsiones se refiere a la limpieza exhaustiva, necesaria para aislar las NC del medio de microemulsión. Esto suele superarse mediante el uso de grandes volúmenes de disolvente/no disolvente durante el procedimiento de lavado. Una vez que se producen los NC, se lavan por ciclos de centrifugación, (5 ciclos), y se redispersan con cloroformo y etanol. Finalmente, se disolvieron en disolventes polares (formamida, etanol e isopropanol).

La Figura 2.3 muestra el procedimiento seguido en el que los NCs de CdSe cubiertos con ODPA, que fueron sintetizados de acuerdo con un método de inyección en caliente, se dispersan en una microemulsión agua/aceite (W/O).

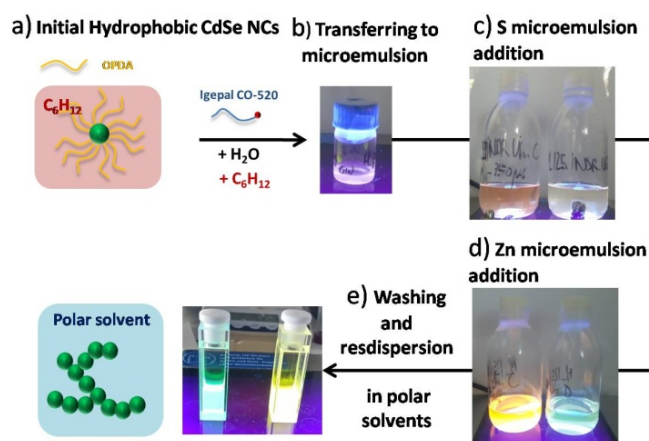


Figura 2.3. Esquema de la metodología que combina el método SILAR con micro emulsiones de agua/aceite. Los NCs de CdSe producidos por inyección en caliente están en la microemulsión (a) se incluyen en una microemulsión (b), donde se

añaden diferentes precursores de S (c) y Zn (d). Posteriormente, las muestras se lavaron y se dispersaron en disolventes polares (e).

La formación de capas por SILAR es activada por la adición controlada de soluciones precursoras S y Zn, que están igualmente preparadas en micro emulsiones W/O. En este trabajo se han utilizado dos precursores de azufre diferentes, a saber: tioacetamida (TA) y tiocarbamida (TC) que, a pesar de sus similitudes estructurales, producen NCs con diferentes propiedades ópticas y coberturas. Para el medio de micro emulsión que contiene Zn se eligió acetato de zinc (ZnAc) basado en su reactividad previamente informada con S<sub>2</sub> para obtener NCs revestidos con ZnS<sup>71</sup>.

## Generación de los films de Langmuir Blodgett -LB

A comienzos del siglo 20, Irving Langmuir y Katherine Blodgett fundaron la ciencia de “Langmuir-Blodgett films”, cuando descubrieron que las monocapas individuales de materiales orgánicos podían ser transferidas a sustratos sólidos. Esto se lleva a cabo hoy mediante la balanza de Langmuir-Blodgett. Este tipo de dispositivo es eficiente y eficaz en la investigación de las propiedades de las monocapas que se depositan y flotan sobre él, la deposición precisa de multicapas sobre sustratos sólidos, o simplemente como plataforma para su uso en la observación de los efectos químicos de superficie, tales como la ruptura de una enzima o la estructura cristalina de un surfactante<sup>72</sup>.

La técnica de Langmuir-Blodgett (L-B) permite construir arreglos bidimensionales sobre distintos sustratos con alto control de la densidad, espesor o número de capas y composición sobre la superficie. Por otra parte es una técnica que permite ser adaptada a un proceso de producción en línea y en gran escala. La formación de monocapas en la interfase aire-agua se basa en la insolubilidad de las moléculas que las forman y en la estructura anfifílica de las mismas, es decir, poseen una parte apolar hidrofóbica (una o varias cadenas alifáticas), y otra polar hidrofílica (grupos funcionales tipo ácido, alcohol o amina). Mediante la técnica de Langmuir, la preparación de las monocapas se efectúa añadiendo una cantidad determinada de moléculas anfifílicas sobre la superficie acuosa, disueltas en un disolvente volátil e inmiscible en agua, las cuáles ocupan toda la superficie disponible. En este proceso, la elección del disolvente o mezcla de disolventes es importante, ya que debe favorecer la máxima dispersión de las moléculas sobre el agua. Una vez que se evapora el disolvente, cabe esperar que la disposición de las moléculas en la monocapa sea aquella en la que su situación energética resulte más favorable, es decir, con los grupos polares inmersos en la subfase acuosa y las colas hidrófobas fuera de la misma.

La disposición general del equipo LB (Figura 2.4) consiste en una cuba con una sub-fase y un surfactante, barreras que pueden ajustar la presión superficial mediante la reducción del área disponible para el surfactante, una balanza con una placa de Wilhelmy que monitorea la presión superficial, y una interfaz que permite controlar los dispositivos y comunicarse con el equipo<sup>73</sup>.



Para comprender los procesos que se involucran en este mecanismo es necesario entender primero que es la presión superficial. En fase líquida, las moléculas están rodeadas de moléculas similares, luego, en promedio la molécula experimenta las mismas fuerzas en todas las direcciones que la rodean. Sin embargo, esto no es el caso de las moléculas superficiales, las cuales experimentan fuerzas atractivas por las moléculas que se encuentran debajo de ellas, pero no experimentan las mismas fuerzas por las moléculas de aire que se encuentran sobre ellas. Esta distribución de fuerza asimétrica crea la tensión superficial  $\gamma$ . La tensión superficial se define como el trabajo que se requiere para crear una superficie isotérmica por unidad de área en la superficie<sup>74</sup>. Para moléculas que experimentan fuerzas intermoleculares fuertes, tales como el agua, el trabajo requerido para esto es muy grande, y por lo tanto también lo es la tensión superficial.

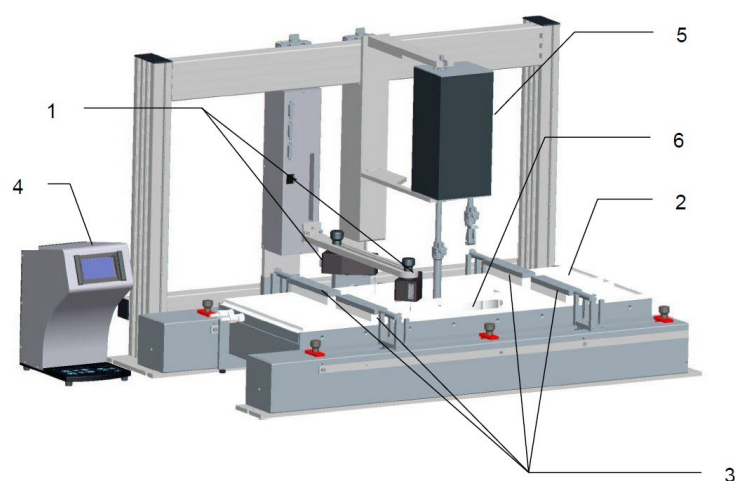


Figura 2.4: KSV 5000 System2: 1) Balanza, 2) Cuba, 3) Barreras, 4) Layerbuilder, 5) Dipper (recolector), 6) Hueco. Imagen disponible en el manual del dispositivo LB KSV5000, 1, 4, utilizado en los experimentos de síntesis de films de GO.

Esto es lo que causa que el agua forme gotas de forma esférica: para minimizar el área de superficie y por lo tanto su tensión. Las moléculas surfactantes son un tipo de moléculas que reducen la tensión superficial en la interfase aire/agua. Consisten en una parte hidrofóbica y otra parte hidrofílica, son también llamadas “anfifílicas”. El lado hidrofílico se disuelve en el agua, mientras que el lado hidrofóbico al ser insoluble en agua experimenta interacciones con las moléculas de aire. De esta manera las moléculas se mantienen en la

superficie y se reduce la tensión. La presión superficial,  $\pi$ , se define como la diferencia entre la tensión superficial cuando la superficie está cubierta de un surfactante  $\gamma_0$ , y la tensión de la superficie descubierta  $\gamma$ .

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.1)$$

Para medir la presión superficial en un líquido se utiliza una balanza LB y la placa de Wilhelmy. Se sumerge parcialmente la placa en la superficie del líquido, luego la balanza mide la fuerza que se está ejerciendo sobre la placa. Esta fuerza puede traducirse en presión conociendo las dimensiones de la placa. Se puede observar qué ocurre con moléculas de un surfactante en una interfase agua/aire mediante una isoterma (presión vs área a temperatura constante). Para obtenerla se utiliza la balanza LB, la cual como se explicó anteriormente medirá la presión superficial mientras que las barreras comprimen el fluido agua-surfactante, disminuyendo de esta manera el área disponible para el surfactante. Cuando las barreras se acercan el agua fluye debajo de las mismas, pero las moléculas surfactantes, al tener un lado hidrofóbico, permanecen confinadas en la superficie entre las barreras. Una isoterma típica se muestra en la Figura 2.5.

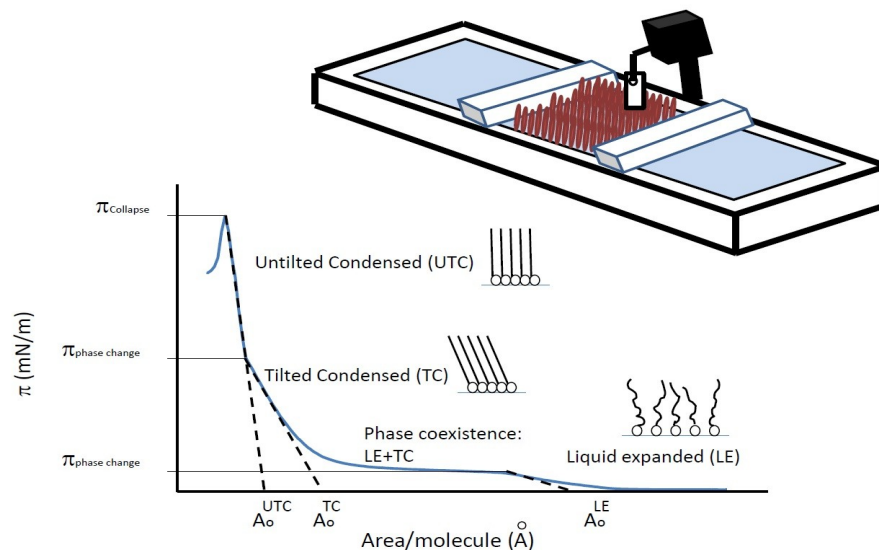


Figura 2.5: Esquema de la balanza LB y una isoterma típica. Se muestran los cambios de fase en la misma.

La isoterma provee información de las fases que experimentan las moléculas del surfactante en la superficie. Los cambios de fase se detectan en la isoterma como un cambio en la pendiente. Cuando el área disponible en la superficie es grande, las moléculas se comportan como en “estado gaseoso”. En este estado las moléculas están lejos unas de otras y las interacciones entre ellas son despreciables. Mientras que el área disminuye, las moléculas pasan a un estado líquido y comienzan a tomar parte las interacciones. Al comprimir más, se produce una transición de un estado líquido a sólido. Si se continúa con la compresión de la monocapa formada, esta colapsa y la presión decae abruptamente<sup>75</sup>.

Si se conoce el número total de moléculas de surfactante depositadas sobre la superficie de agua, se puede expresar el área total en área por molécula. Para recolectar la monocapa del surfactante en un sustrato sólido, se utiliza el “dipper” (recolector) del equipo que sostiene el sustrato, el cual se sumerge completamente antes de acercar las barreras. A medida que estas comprimen el fluido, el recolector sale verticalmente de este llevándose consigo la monocapa de surfactante en la interfase y finalmente formando una gran monocapa controlada sobre él<sup>76</sup>. De esta manera se produce un film de sustrato-surfactante. Un esquema de la situación se muestra en la Figura 2.6

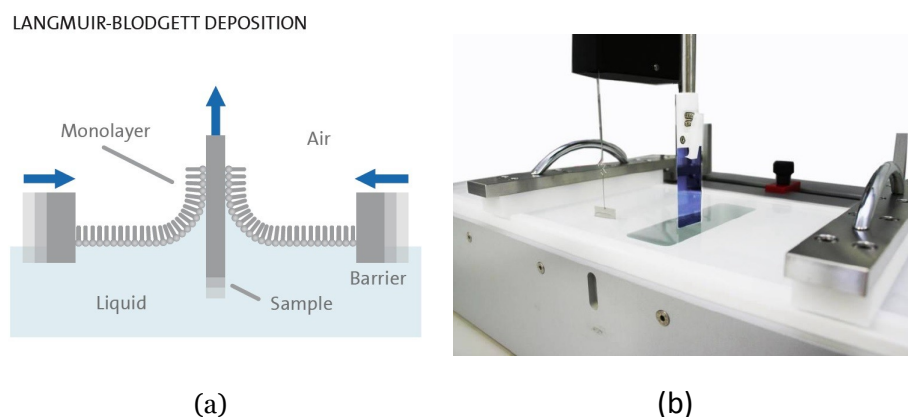


Figura 2.6: a) Ilustración de la deposición mediante la técnica LB. El dipper sale verticalmente con el sustrato, recolectando la monocapa de surfactante sobre él.

Varios parámetros determinan el tipo de film producido: la composición y temperatura de la sub-fase, la presión superficial y la velocidad de deposición, así como también la naturaleza del sustrato

sólido. La cantidad y calidad de la monocapa depositada sobre el sustrato, puede medirse también con la balanza, a medida que las barreras se acercan. Esto da una gráfica de “transferencia vs tiempo”.

## Films de Óxido de grafeno (GO)

Resulta interesante en particular estudiar la transferencia de monocapas de óxido de grafeno reducido a sustratos. Como se explicó en el Capítulo 1, el óxido de grafeno (GO) es un material blando que ha sido reconocido como prometedor por su variedad de aplicaciones. Tanto científica como tecnológicamente es importante conocer cómo se forman estas delgadas láminas de átomos y cómo interactúan entre ellas. Una capa individual de GO consiste en una red hexagonal de enlaces covalentes de átomos de carbono con oxígeno<sup>77</sup>. El GO forma una solución de partículas coloidales en el agua. Las interacciones entre partículas de este tipo determinan su estabilidad: una dispersión coloidal es estable si la repulsión electrostática domina; e inestable si dominan las fuerzas de van del Waals. Cuando dos capas individuales de GO se acercan experimentan ambas fuerzas, una domina sobre la otra dependiendo la geometría de interacción: “cara con cara” y “borde con borde” (Figura 2.7), esto determinara la estabilidad de la monocapa que formen. El acercamiento del tipo “borde con borde” es en el cual la dispersión coloidal es estable y se forma una monocapa; debido a la repulsión entre las capas individuales estas no se superponen. En el otro caso las láminas son forzadas a superponerse formando una doble capa. Las láminas de GO pueden acercarse “borde a borde” mediante compresión; el sistema LB es un dispositivo ideal para lograr esto<sup>78</sup>.

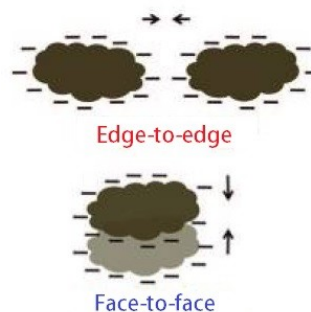


Figura 2.7: Geometrías de interacción entre dos monocapas de grafeno: Edge-to-Edge, borde a borde y face-to-face, cara con cara. La competencia entre las fuerzas de Coulomb y las de Van der Waals determinan la estabilidad coloidal del sistema interactuante.

Las láminas de GO sintetizadas fueron depositadas por el método de L-B sobre sustratos de Silicio con una capa de óxido de silicio y sobre sustratos de ITO. La principal ventaja de la deposición por L-B es que permite manipular el número de capas depositadas controlando el cubrimiento que se realiza con las mismas, como se mencionó anteriormente. Esta característica de la deposición es como ya se mencionó de importancia fundamental para su posterior utilización en dispositivos tecnológicos. Esto es muy importante para garantizar que se deposite lo necesario para el funcionamiento del dispositivo y evitar una deposición excesiva que genere un aumento innecesario en el costo o un mal funcionamiento del mismo. Por otra parte, desde el punto de vista de la caracterización, el orden y planaridad bidimensional, y los espesores de los depósitos permite que estos puedan ser caracterizados empleando técnicas de SPM. En el caso de una posible aplicación del GO en la producción de dispositivos electrónicos, esta característica en la deposición por L-B permite controlar la cantidad de material que se está utilizando.

El primer paso en la preparación de la muestra es la deposición de las láminas de GO en la interfaz líquido-aire. Debido que el GO no tiene una parte hidrofóbica va a tender a sumergirse e irse al fondo de la bandeja. Para evitar este fenómeno, que haría imposible la deposición, se utilizó una jeringa Hamilton de 50ml y se colocó el GO (una dispersión concentrada en agua) gota a gota en la interfaz de modo que la mayor cantidad del mismo se mantenga en la superficie por tensión superficial del agua. Este proceso no es necesario en la mayoría de las deposiciones en las que se usa L-B, pero es indispensable y de gran importancia cuando se utiliza GO. Para lograr obtener resultados reproducibles para los mismos parámetros experimentales, se debe utilizar siempre la misma concentración de GO en la dispersión de deposición. En este trabajo fue de 1mg/ml.

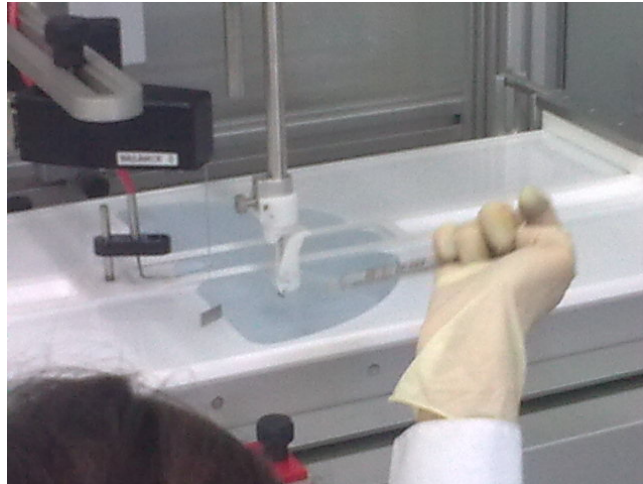


Figura 2.8 Primer fase de deposición por L-B

Una vez que se depositó la cantidad deseada de GO en la interfaz agua-aire se puede pensar al sistema como un gas (tomando a las láminas de GO como partículas) bidimensional donde su espacio es la interfaz misma. Se procede a disminuir el área de la interfaz con dos barreras provocando un aumento de la tensión superficial. Esta tensión se puede interpretar como la presión del “gas” de GO, es importante controlar la velocidad para evitar que las láminas de GO se precipiten.

En la Figura 2.9 se puede observar un gráfico (que realiza automáticamente el equipo de L-B) de la presión en función del área. Inicialmente (etapa 1) las láminas de GO están muy aisladas unas de las otras y prácticamente no entran en contacto, es por esto que la presión se mantiene constante aunque se esté disminuyendo el área. Luego de disminuir lo suficiente la región donde pueden estar las láminas (etapa 2), éstas comienzan a aproximarse lo que genera una dependencia de la tensión superficial (presión) con el área, en esta etapa se podría pensar al material como un líquido. Si se continúa disminuyendo el área (etapa 3) llega un momento en que las láminas entran en contacto lo que genera una gran dependencia de la presión con el área, como se observa en el gráfico. El proceso se detiene (manualmente), cuando la pendiente de la curva empieza a disminuir. Si se continuara disminuyendo el área (etapa 4), a diferencia de lo que sucedería con un sistema tridimensional (donde la curva se volvería prácticamente vertical, representando un sólido), las láminas se apilan unas sobre otras debido a la fuerza lateral aplicada (lo que llevaría a una curva horizontal). Por esto es importante detener las barreras cuando cambia la pendiente de la curva.

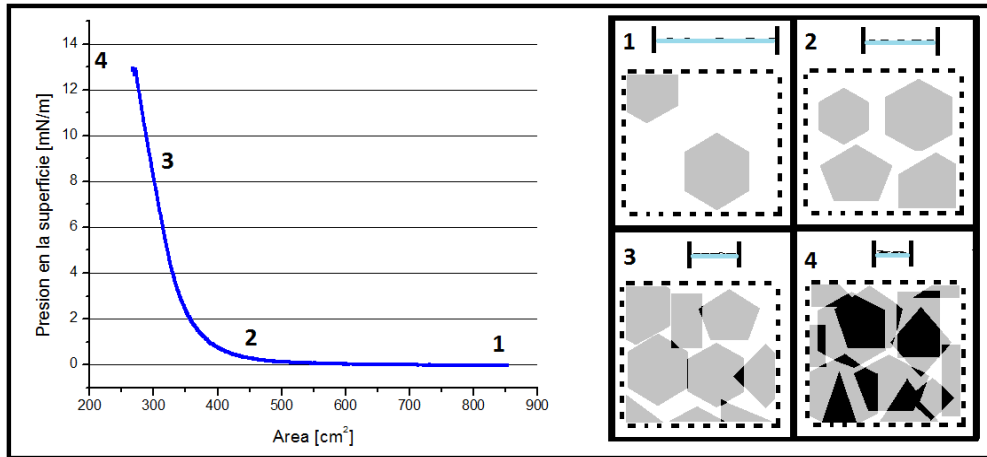


Figura 2.9 Segunda fase de deposición por L-B. Se observa el aumento de la presión superficial de las láminas de GO a medida que disminuye el área.

Finalizada esta segunda fase en la deposición por L-B lo que sigue es trasladar estas placas, ya en contacto unas con las otras, al sustrato deseado (previamente sumergido). Se retira el sustrato del agua y a medida que éste pasa por la interfaz las láminas de GO se van adheriendo al mismo, produciendo así la transferencia. A fin de conservar la homogeneidad de la muestra es necesario mantener la presión constante. Esto se logra disminuyendo el área a medida que se retira el sustrato. Como se observa en la Figura 2.10, la presión oscila alrededor del valor al cual se detuvo en la fase anterior.

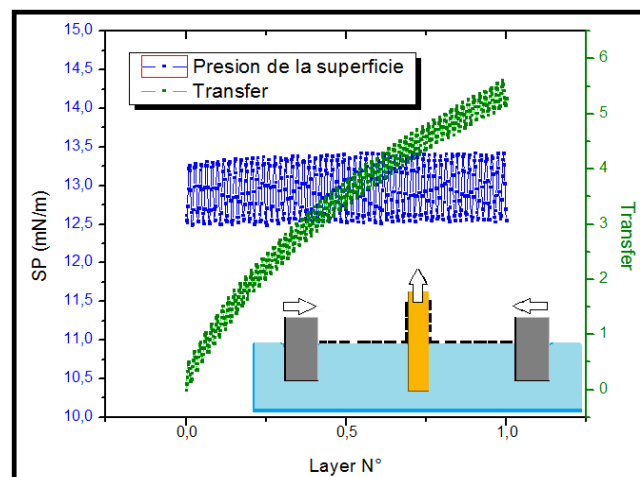


Figura 2.10 - Tercer fase de deposición por L-B. Se retira el sustrato del agua, la deposición del GO se da cuando el mismo pasa por la interfaz agua-aire. En el gráfico se ve como varía la presión superficial (SP) y un parámetro "Transfer" que hace referencia a la cantidad de GO transferido al sustrato en función del "Layer N°" que nos dice la cantidad del sustrato que fue retirado del agua (0= totalmente sumergido, 1= completamente fuera del agua).

La eficiencia del proceso de transferencia depende de los dos materiales utilizados, sustrato y muestra. Inicialmente se intentó hacer la deposición del GO sobre sustratos del silicio, una superficie hidrofóbica, pero debido a que la transferencia era poco eficiente se tuvo que reemplazar por óxido de silicio, que tiene una superficie más hidrofílica y por tanto con mayor interacción con el GO. Se logró encontrar las condiciones experimentales que permitieron la deposición del GO y repetitividad de los mismos para la generación controlada de las films delgadas.



## Reducción de los films de Oxido de Grafeno (rGO)

Para la reducción del óxido de grafeno se utilizaron diferentes métodos: tratamientos térmicos en atmosfera controlada (ultra alto vacío o alto vacío), con radiación ultravioleta UV, tratamientos catalíticos y con agentes biológicos. A continuación se describen cada uno de los métodos de reducción:

### **Tratamientos en atmosfera controlada con alta temperatura (> 300° C)**

Se realizó la reducción en temperatura en atmosfera controlada en ultra alto vacío. Este tratamiento presenta la ventaja de ser un método “seco” que no requiere del uso de reactivos. Con el objetivo de optimizar las condiciones de reducción, los films de GO fueron tratados usando el siguiente protocolo:

- I) durante 7 horas a 300°C en ultra alto vacío ( $10^{-8}$  Torr),
- II) durante 7 horas a 600°C en ultra alto vacío.

Las muestras reducidas con este tratamiento, se denominaron: rGO, y COrGO.

Por otra parte también se realizó la reducción en condiciones de vacío y alta temperatura.

Los films de GO se calentaron hasta la temperatura de reducción seleccionada, (T: 300°C, 600°C y 1000°C), en un horno cilíndrico, con tubo de cuarzo en condiciones de vacío ( $10^{-3}$ Torr). Las muestras se colocaban en navetas de cerámica y se introducían en el horno. Se dejaban a cada temperatura seleccionada para cada reducción durante un tiempo de 6 hs.

Los grafenos así obtenidos se denominaron: rGO300, rGO600, rGO1000.

### **Tratamiento con Radiación UV**

Las condiciones para reducir el GO con radiación UV fueron las siguientes: Se colocaron las muestras de GO depositadas sobre Si/SiO<sub>2</sub> en cubetas de cuarzo y se introdujeron en el reactor, el cual consta de un cilindro en el que se colocan las lámparas UV de Xenón. Se trabajó con una longitud de onda de 248nm, una potencia=500 W, durante un tiempo de exposición de 3 hs.

### **Tratamiento de reducción con clústeres de átomos de Ag y radiación UV**

Se utilizó el mismo reactor para la reacción que se utilizó en el tratamiento con radiación UV, con la diferencia que las muestras se colocaban en cubetas de cuarzo con la solución de agua y clústeres de átomos de Ag. El tiempo de exposición fue de 3hs. Los clústeres de 3-5 átomos de Ag, fueron provistos por la empresa NANOGAP<sup>79</sup>.

### **Tratamiento de reducción con bacterias *Geobacter***

*Geobacter Shewanella* comprende un grupo de anaerobios heterotróficos, facultativos. Han sido encontrados en una amplia variedad de ambientes, incluyendo sedimentos lacustres y marinos, Estuarios, respiraderos hidrotermales, varias especies de peces, salmueras de aceite, agua del océano. Estos microbios tienen la capacidad de utilizar una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos como receptores de electrones terminales en su vía respiratoria. Además del oxígeno, otros aceptores de electrones disponibles para *Shewanella* incluyen arseniato, Óxidos de cromo, óxidos de uranio, dimetilsulfóxido, trimetilsulfóxido, óxidos de hierro, Óxidos de manganeso, nitratos y óxido de plata. Con respecto a los metales tóxicos, Como el cromo y el uranio, *Shewanella* son capaces de eliminarlos de la solución por Reduciéndolos a sus formas insolubles. Estas bacterias se conocen como exoelectrogens<sup>16</sup> porque algunos de estos compuestos, como el óxido de hierro, son sólidos, requiriendo que las bacterias se involucren en la transferencia de electrones extracelulares (EET). La capacidad de estos organismos para usar sólidos como receptores de electrones terminales, su capacidad para inmovilizar metales tóxicos y su ubicuidad ambiental los convierten en buenos candidatos para estudiar cómo los microbios pueden interactuar con nanomateriales grafíticos.

*Geobacter sulfurreducens* es capaz de oxidar acetato a CO<sub>2</sub> a la vez que reduce compuestos de Fe (III) insolubles, así como metales tóxicos y sustancias húmicas, entre otros; de esta manera transfiriendo los electrones al medio extracelular. Ha sido demostrado que los aceptores finales de electrones extracelulares puede ser reemplazados por un electrodo polarizado, posibilitando el uso de *G. sulfurreducens* para la producción de electricidad a partir de la oxidación de materia orgánica. Este descubrimiento impulsó rápidamente la investigación intensiva enfocada en la comunicación entre las bacterias y el electrodo, como vía para mejorar las aplicaciones prácticas en la producción de energía limpia y el tratamiento de aguas. *G.*

sulfurreducens ha sido estudiada intensamente debido a que desarrolla biofilms eléctricamente conductores sobre los ánodos de las celdas de combustible microbianas (CCMs), produciendo las mayores corrientes reportadas a la fecha para bacterias electro-activas. Una característica destacable de los biofilms electrogénicos es que las células localizadas a decenas de micrómetros de distancia del electrodo aún son capaces de usarlo como aceptor final; sin embargo, aún se desconoce el mecanismo específico de transferencia de electrones que permite la conducción a través del biofilm<sup>80</sup>.

Debido a las propiedades de estos microorganismos es que se decidió reducir al GO utilizándolos. Este método de reducción se realizó en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), en Mar del Plata, con el grupo del Dr. Juan Pablo Busalmen.

El tratamiento de reducción de los films de GO consistió en lo siguiente: Los sustratos de silicio cubiertos con los films de las láminas de óxido de grafeno se sumergieron en el cultivo microbiano en viales y se incubaron en el cultivo a 5°C a tres tiempos distintos de incubación: 1h, 3h, y 12hs. A modo de ilustración se presenta una imagen de la solución de GO en la cual se agregó 200ul del cultivo de Geobacter, y se observa un cambio de color; Un color marrón amarillento cuando se tiene GO, a un color más oscuro cuando el GO se reduce.

## Técnicas de caracterización

### Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)

Las espectroscopías de absorción de rayos X se basan en la interacción radiación-materia (ver Anexo), en la que diferentes efectos (fotoemisión, producción de pares, absorción, etc.) pueden tener lugar<sup>81</sup>, de acuerdo a las longitudes de onda de la radiación incidente y la sección eficaz total del material sobre el que tal radiación incide. En la Figura 2.11 se muestra un esquema de los diferentes procesos primarios competitivos y algunos procesos de decaimiento (radiativos y no radiativos) debido a la interacción entre la radiación y la materia.

El proceso de atenuación de la intensidad de los rayos X que atraviesan una determinada muestra de material de espesor  $x$  puede ser descrito mediante la ley de Beer-Lambert-Bouguer, como se expresa en la ecuación 2.2, donde el coeficiente de absorción  $\mu$ , que depende de la energía y de la composición del material puede ser descrito en función de la intensidad incidente  $I_0$  y de la intensidad luego de atravesar la muestra  $I_f$ . El coeficiente  $\mu$  está determinado por los diversos procesos elementales que suceden en la interacción radiación-materia, como lo son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, el efecto Thompson, la producción de pares electrón-positrón, y los procesos de decaimiento estimulado, entre otros. Sin embargo, como veremos a continuación, el efecto fotoeléctrico resulta ser el preponderante en la región de energías para los fotones incidentes en un experimento típico de absorción de rayos X.

$$I_f(x, \omega) = I_0(0, \omega)\exp(-\mu(\omega)x) \quad \text{Ec. 2.2}$$

Cada uno de los procesos elementales antes nombrados tiene asociadas curvas características de probabilidad de ocurrencia, que dependen de la energía del fotón incidente y del material sobre el que éste incide<sup>82</sup>. En absorción de rayos X el efecto dominante es el fotoeléctrico, en el cual los fotones son absorbidos cuando tienen energía suficiente y necesaria para promover electrones ligados de un átomo a niveles energéticos ligados superiores o al continuo. Tanto el efecto Compton como la creación de pares pasa a ser relevante para energías muy superiores a las usadas aquí (ver Figura 2.12).

En un proceso de absorción de rayos X, la interacción de la radiación con la materia puede ser descrita a través de la sección eficaz total  $\sigma$ <sup>83</sup>, la que está relacionada con la probabilidad de transición

entre un estado orbital atómico inicial<sup>1</sup>  $|i\rangle$  con energía  $E_i$  y un estado final  $|f\rangle$  (ligado o no) con energía  $E_f$ , al incidir un fotón de energía  $\hbar\omega$ . En las ecuaciones 2.3 se escribe la sección eficaz en función de las transiciones electrónicas dipolares y cuadrupolares, respectivamente.

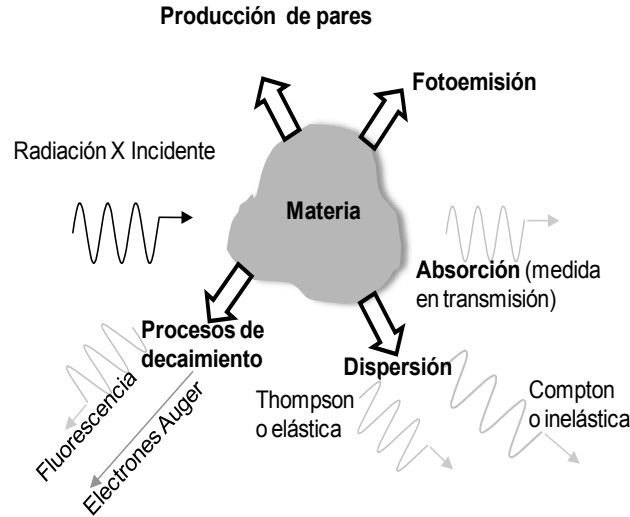


Figura 2.11. Esquema de los diferentes procesos primarios competitivos (Fotoemisión, Transmisión, Dispersión) y procesos de decaimiento (radiativos – fluorescencia- y no radiativos –electrones Auger-) debido a la interacción entre la radiación y la materia.

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha^2\omega \sum_f |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$\sigma(\omega) = \pi\alpha^2\omega \sum_f |\langle f | (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r})(\hat{k} \cdot \hat{r}) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $\delta$  es la delta de Dirac,  $\hat{\epsilon} = \vec{E}/|\vec{E}|$  es la polarización siendo  $\vec{E}$  la componente de campo eléctrico del campo electromagnético incidente,  $\hat{k}$  el vector de onda del campo incidente, y  $\hat{r}$  el operador cuántico de posición.

De las ecuaciones 2.3 pueden obtenerse algunas características propias de todo proceso de absorción de la radiación:

El proceso de absorción de la radiación está gobernado por la Regla de Oro de Fermi<sup>84</sup>  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$  aparece como consecuencia de la

<sup>1</sup> Estamos usando la denominación “estado orbital atómico inicial” como traducción de “initial-state core orbital”.

conservación de la energía. La excitación-transición está gobernada por la energía del fotón (i.e.  $\omega$ ).

Debido a que los términos dipolares y cuadripolares son dependientes del campo de radiación incidente  $\hat{\epsilon}$ ,  $\sigma$  depende de la polarización, lo que posibilita obtener información selectiva de la estructura atómica de una muestra según las diferentes orientaciones de la misma cuando esta se encuentra ordenada, y también permite realizar estudios de dicroísmo magnético<sup>85</sup>.

- Las transiciones dipolares  $\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} | i \rangle$  se producen únicamente cuando dicho elemento de matriz es no nulo. Como el operador de transición dipolar cambia frente una transformación de paridad,  $|i\rangle$  y  $|f\rangle$  deben tener paridad opuesta (regla de Laporte).
- En el caso de electrones orbitales en campos centrales, las reglas de selección para transiciones permitidas están dadas por  $\Delta l = \pm 1$  y  $\Delta m = 0, \pm 1$ .
- Las transiciones cuadripolares  $\langle f | (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r})(\hat{k} \cdot \hat{r}) | i \rangle$  son relevantes en el caso en que las transiciones dipolares sean nulas. Las reglas de selección para transiciones cuadrupolares permitidas están dadas por  $\Delta l = 0, \pm 2$  y  $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ .
- El coeficiente de absorción de un material,  $\mu$ , es proporcional a la transición  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  (ecuación 1.3), donde  $\hat{H}_{R-M}$  es el Hamiltoniano de interacción radiación-materia.
- El coeficiente de absorción de un material,  $\mu$ , es proporcional a la densidad de estados desocupados  $\rho(E_f)$  para una energía final  $E_f$  dada por la diferencia entre la energía de fotón incidente y la energía ligadura para el electrón (ecuación 2.4).

$$\mu(E) \sim |\langle f | \hat{H}_{R-M} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad \text{Ec. 2.4}$$

La selectividad química es una de las mayores ventajas que ofrece la espectroscopía de absorción de rayos X. Cada elemento que compone un dado material puede ser estudiado de manera independiente seleccionando la energía de fotones incidentes en las regiones próximas al borde de absorción del elemento bajo estudio.

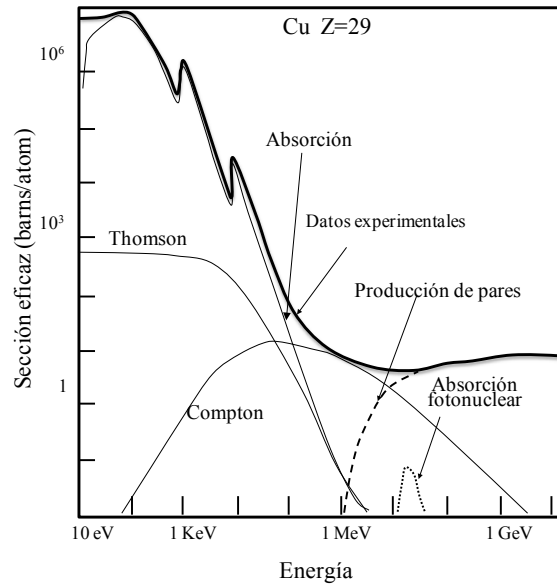


Figura 2.12. Sección eficaz del Cu en función de la energía, para un experimento de absorción de rayos X. Se observa que en la región 0-100000 eV el proceso dominante es el fotoeléctrico

XAS provee un conjunto importante de información del sistema que se desee investigar, como puede ser la simetría estructural local, número y tipo de átomos entorno (vecinos) al átomo absorbente, distancia media de vecinos al átomo absorbente, valencia, transferencia de carga, estados de oxidación, estados de spin, efectos de acoplamiento spin-órbita, efectos de campo cristalino, entre otras informaciones<sup>220</sup>.

En la Figura 2.13 se muestra esquemáticamente un proceso de fotoabsorción<sup>86</sup>. En la Figura 2.13.a. se observa que un fotón arranca un electrón ligado de un nivel profundo (1s) y lo promueve a niveles desocupados de la banda de valencia o al continuo. El átomo queda en un estado excitado, con un nivel electrónico vacío (hueco) en la capa 1s. El electrón expulsado se denomina foto-electrón y tiene una energía cinética igual a la diferencia de energía entre la del fotón incidente y la de ligadura. La desexcitación se realiza mediante procesos competitivos, ya sea por decaimiento de un electrón desde niveles superiores ocupando el hueco y la consecuente emisión de un rayo X de fluorescencia cuya energía es igual a la diferencia entre las energías de los niveles involucrados en el decaimiento (proceso de decaimiento radiativo), tal como puede observarse en la Figura 2.13.b; o porque un electrón decae para ocupar el hueco en tanto que otro electrón

(electrón Auger) es liberado (proceso de decaimiento no radiativo) como se muestra en la Figura 2.13.c. En la Figura también se indican las capas (K, y L) y su número de ocupación de acuerdo al Principio de Pauli.

Las reglas de selección<sup>87</sup> para transiciones dipolares ( $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$  y  $\Delta s = 0$ ) imponen las siguientes condiciones:

Borde K:  $1s \rightarrow np$

Borde L:  $2s \rightarrow np$  ó  $2p \rightarrow s, d$

La probabilidad de transición cuadrípolar es del orden de  $10^{-3}$  veces la probabilidad dipolar, no obstante aquella puede tener lugar, como puede observarse en los metales de transición, en algunos casos, en pre-picos anteriores al borde de absorción K. Las reglas de selección para transiciones cuadrípolar ( $\Delta l = 0, \pm 2, \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$  y  $\Delta s = 0$ )<sup>88</sup> imponen las siguientes posibilidades:

Borde K:  $s \rightarrow d$   
 $p \rightarrow f$

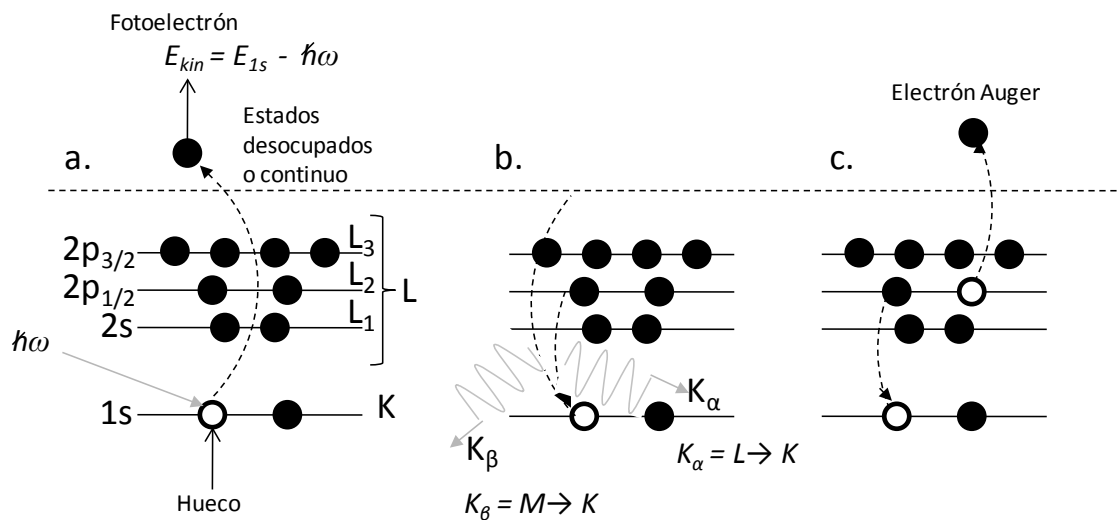


Figura 2.13. (a) Un fotón de energía  $\hbar\omega$  incide sobre la materia, promoviendo a un electrón ligado de la capa 1s a estados desocupados o estados del continuo. El átomo queda en un estado excitado. A este proceso se lo denomina fotoabsorción. (b) El átomo se desexcita dejando caer un electrón al hueco y emitiendo un rayo X de fluorescencia (proceso de Fluorescencia). (c) El átomo se desexcita haciendo caer un electrón al hueco y liberando otro electrón al continuo (decaimiento por electrón Auger).



En la Figura 2.14 se muestran las diferentes regiones de un espectro de absorción. En la Figura 2.14.b se observa el espectro de absorción del  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa) en el borde K del Ti.

Cuando un átomo absorbe una energía  $E$  proporcionada por un haz de rayos X, la energía puede ser la necesaria para desligar un electrón atómico ligado interno, produciendo así un hueco en dicho nivel y creando un foto-electrón de una longitud de onda  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E-E_0)}}$ , donde  $E_0$  es la energía de absorción, que caracteriza al sistema átomo-electrón eyectado. Para energías lo suficientemente grandes, pueden producirse promociones desde el estado atómico ligado al continuo, registrándose un fuerte aumento en la absorción de la radiación. Como el átomo no está aislado, el foto-electrón puede sufrir dispersiones múltiples debidas al entorno, lo que produce ondas de dispersión, y tiene lugar los efectos de interferencia. Este proceso puede ser modelado teóricamente para extraer información cuantitativa relacionada con el entorno local del átomo absorbente.

Un espectro XAS se divide en dos regiones: a) XANES (del inglés X-ray Absorption Near Edge Structure) que comprende la zona de pre-picos, entre 30 y 50 eV antes de la energía del borde de absorción hasta 100 o 200 eV por encima del mismo, y b) EXAFS (del inglés Extended X-ray Absorption Fine Structure), la que se extiende entre los 100 eV y los 1000 eV por encima del borde de absorción.

Seguidamente se explican con mayor detalle estas dos regiones, de las que puede extraerse información estructural y electrónica del sistema estudiado.

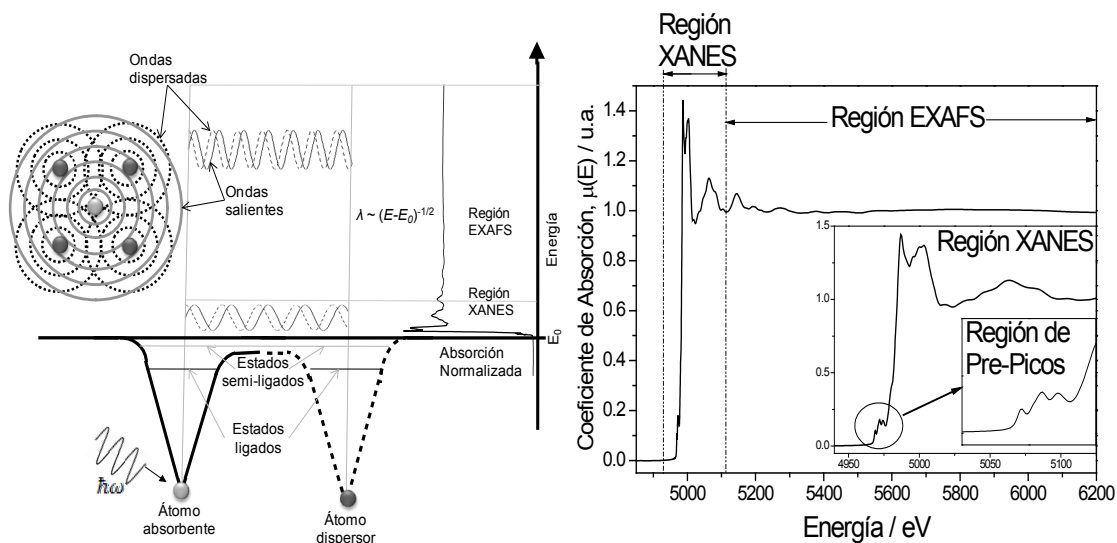


Figura 2.14. (a) Un fotón de energía  $\hbar\omega$  incide sobre la materia, promoviendo a un electrón atómico ligado a estados desocupados de la banda de valencia o estados del continuo. El fotoelectrón interactúa con los átomos del entorno, registrándose interferencias entre las ondas salientes y las dispersadas. (b) Espectro de absorción del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa en el borde K del Ti. Se observan las diferentes regiones: zona XANES de pre-picos, zona XANES post-borde de absorción, y región EXAFS.

## Región XANES (X-ray absorption near edge structure)

### A. Consideraciones generales

La espectroscopía de absorción de rayos X en la región cercana al borde de absorción XANES (o NEXAFS, como habitualmente se conoce para experimentos de absorción de rayos X en la región de rayos X blandos, por debajo de los 1000 eV) está asociada con el proceso de excitación de un electrón de niveles profundos ligados a estados desocupados ligados o cuasi-ligados. Los estados ligados desocupados están ubicados por debajo de la energía umbral de absorción<sup>2</sup>  $E_0$ , y los estados cuasi-ligados están ubicados en el continuo por encima del umbral  $E_0$  en una zona cercana<sup>89</sup> (no mayor a los 100 eV)<sup>3</sup>. Por ello XANES es pensada como una espectroscopía complementaria a la espectroscopía de fotoemisión XPS (del inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy)<sup>90</sup>, o dicho de otra manera: los estados ionizados XANES

<sup>2</sup> Algunos autores denominan este umbral como *energía de ionización*, en tanto que otros le dan el nombre de *energía de Fermi*.

<sup>3</sup> En algunos textos y trabajos se indica que la región XANES se extiende hasta 50 eV por encima del borde de absorción  $E_0$ . B. Ravel indica que “la sección eficaz de absorción de rayos X está gobernada por la Regla de Oro de Fermi, lo que es un elemento de matriz para transiciones dipolares, el cual en principio puede ser evaluado para cualquier valor de energía, y en este sentido no hay diferencia entre XANES y EXAFS”.

pueden ser considerados en ciertas circunstancias como estados ionizados XPS con un electrón adicional ocupando uno de los niveles de orbitales moleculares desocupados<sup>89</sup>.

Es conocido el hecho de que no existe una teoría capaz de explicar y predecir todos los efectos presentes en la región XANES. Para cada situación es necesario usar, y a veces implementar ad-hoc, una metodología particular y apropiada de análisis<sup>221</sup>.

Para el análisis de los resultados espectroscópicos de estados electrónicos ligados es necesario describir el estado inicial  $|i\rangle$ , el estado final  $|f\rangle$ , y la sección eficaz de absorción en función del Hamiltoniano de interacción  $\hat{H}_{R-M}$ . Esto involucra proponer modelos que consideren diversos efectos propios de los procesos involucrados para indagar sobre la estructura atómica<sup>90</sup>. En todo proceso de ionización hay producción de huecos, y esto tiene al menos tres efectos relevantes que deben ser considerados en los modelos propuestos: a) el átomo tiene un electrón menos en sus niveles profundos, lo que es equivalente a pensar que ha incrementado en uno su número atómico; b) estados ligados profundos con momento angular no nulo dan lugar a desdoblamientos propios del acoplamiento espín-órbita; y c) estados ligados profundos con momento angular no nulo dan lugar a fuertes interacciones coulombianas de valencia<sup>90</sup>.

Por otro lado, en la región XANES la energía cinética de los fotoelectrones es pequeña y los átomos vecinos ejercen fuertes efectos dispersivos sobre aquellos. Esto tiene como consecuencia que, para esas energías, la teoría semi-clásica de la dispersión contiene factores que son divergentes<sup>218</sup> por lo que se dificulta el tratamiento matemático desde este abordaje teórico.

Hacia 1920 ya existían trabajos en los que se proponían potenciales para describir la interacción radiación-materia en procesos de ionización<sup>91</sup>. Estas descripciones fueron examinadas, desde los aspectos experimentales, una vez logrado los desarrollos técnicos que permiten obtener espectros de absorción de rayos X (finales de la década del '70), y desde aspectos teóricos principalmente utilizando metodologías de cálculo computacional, debido a los avances registrados en tal área en la década del '70, y en lo técnico-informático en la década del '80.

## B. Consideraciones teóricas

En la actualidad coexisten diversos enfoques teóricos para describir la región XANES mediante programas de cálculo computacional<sup>4</sup>. A partir de dichas propuestas es posible a veces describir información relevante del sistema bajo estudio, como las características estructurales y geométricas (simetrías de entornos al átomo absorbente), electrónica (densidad de estados desocupados, transferencia de carga, valencia, estados de oxidación, etc.), tipos de ligantes, efectos de campo ligante, contribución de orbitales moleculares, interacciones de espín (acoplamiento espín-órbita, dicroísmo, efectos magnéticos, etc.). Entre los diferentes enfoques detallamos algunos de forma sintética a continuación.

## C. Consideraciones empíricas:

Más allá de la imposibilidad de contar con una teoría capaz de sintetizar en ella todos los efectos presentes en esta región, existe la posibilidad de interpretaciones de índole empírica obtenida por la acumulación de datos experimentales, de los que pueden extraerse determinadas regularidades las que se corresponden con algunos aspectos de la naturaleza del sistema estudiado, por lo que se dice que los espectros XANES son una huella digital de tal sistema. En el presente apartado resumimos algunas de estas características.

### Posición e Intensidad de las Transiciones Electrónicas

#### Región de Pre-Picos

Esta región está caracterizada por las transiciones que ocurren entre estados ligados de niveles profundos y estados ligados desocupados localizados inmediatamente por debajo del nivel de vacío (a pocos eV de la energía umbral de ionización  $E_0$ ). Este tipo de transiciones dependen, en primer orden, del estado de oxidación y de la geometría local, y también la forma e intensidad de la transición depende de la distribución de espín<sup>219</sup>.

Los pre-picos están asociados con distorsiones geométricas de los entornos (rompimiento de centrosimetrías) lo que transforma en

---

<sup>4</sup> Denominamos en general, programas de cálculo computacional a todas las metodologías que involucran a los procesos computacionales, sean simulaciones o cálculos.

permitidas las transiciones dipolares que en otro caso son prohibidas. A la vez, que en teoría de orbitales moleculares esto puede ser interpretado como una mezcla de orbitales desocupados accesibles<sup>92</sup>.

Por todo lo anterior es necesario el estudio de compuestos de referencia bien conocidos estructuralmente y electrónicamente mediante otras técnicas, con el objetivo de conocer las características de los pre-picos, correlacionando la intensidad y la energía de cada uno de ellos con geometría y el estado de oxidación del elemento absorbente.

### Posición en energía del Borde de Absorción $E_0$

Se ha demostrado, para toda serie de compuestos químicamente similares (i.e., óxidos de un mismo metal), que para las transiciones electrónicas de estados ligados existe una relación lineal entre la posición en energía del borde de absorción  $E_0$  y el estado de oxidación estequiométricamente formal<sup>93</sup>. Es decir, la comprobación de esta regla general permite conocer el estado de oxidación promedio de un determinado elemento en un dado material mediante la determinación de la energía del borde de absorción. Para ello se necesita un conjunto de referencias del mismo tipo de compuestos con estado de oxidación conocida para el elemento en cuestión. Esto permite realizar una calibración que relacione la energía del borde de absorción con el estado de oxidación promedio. De esta forma se tiene una expresión lineal que relaciona la energía del borde con el estado de oxidación promedio, el que puede ser obtenido inmediatamente luego de medir la posición del borde de absorción.

El hecho de que existan corrimientos del borde de absorción para diferentes estados de oxidación, está relacionado con las interacciones entre la densidad electrónica de los estados finales y la densidad electrónica con huecos en los estados ligados más profundos<sup>93</sup>.

## Picos de Resonancia: posición e intensidad

En procesos de foto absorción y fotoionización, en general, es típica la presencia de picos de absorción por encima de la energía  $E_0$  del borde de absorción. Estos picos se denominan picos de resonancia (o de resonancia en el continuo). Para describir este proceso existen dos modelos: a) un electrón eyectado es atrapado por una barrera de potencial, de la cual puede emerger hacia el continuo por efecto túnel, y b) los picos de resonancia se deben a la presencia de orbitales moleculares desocupados embebidos en el continuo<sup>94</sup>. Debe remarcarse que ambos enfoques son complementarios, y dan una descripción adecuada del fenómeno.

La identificación de tales picos está afectada por la resolución (intrínseca y experimental), y no siempre puede realizarse una asignación sencilla. Por otro lado, existe una interpretación que permite relacionar la energía de los picos de resonancia con las longitudes  $r$  entre vecinos dispersores o del enlace molecular<sup>95</sup>. La validez de esta regla, conocida como regla de Natoli, ha sido ampliamente discutida en la literatura<sup>219,94</sup> y se sabe que puede ser aplicada en una amplia gama de ejemplos, en particular cuando los enlaces involucrados son predominantemente iónicos. Cuando el electrón está cuasi-ligado, tiene una energía cinética nula, por lo que esto constituye una dificultad para considerar efectos de dispersión múltiple. Esto se resuelve tomando considerando la energía correspondiente al primer máximo de resonancia  $E_{r_0}$  en la región de dispersión múltiple (para energías mayores a  $E_0$ ). Luego se tiene que la regla de Natoli puede expresarse como se indica en la ecuación 2.5, donde  $E_{r_i}$  se corresponde con la posición en energía del  $i$ -ésimo máximo de resonancia.

$$(E_{r_i} - E_{r_0})r^2 = \text{constante} \quad 2.5$$

Mediante esta regla semiempírica puede obtenerse información de la distancia de los átomos dispersores a sus primeros entornos, y, complementada con la teoría de orbitales moleculares, permite una asignación a la naturaleza de los entornos dispersores.

A su vez, la intensidad de los picos de resonancia representa la densidad de estados desocupados accesibles para los electrones eyectados en el proceso de fotoabsorción, lo que puede ser correlacionado con la densidad de huecos generados en los niveles

profundos ligados<sup>219</sup>. Esto, por ejemplo, permite estudiar los efectos de transferencia de carga o los efectos de dislocación que producen el solapamiento de orbitales.

También puede obtenerse información de los estados desocupados accesibles y los efectos de acoplamiento espín-órbita realizando directamente los correspondientes cocientes entre las intensidades de los distintos bordes, por ejemplo LIII/LII.

Se sabe, de acuerdo a la experiencia, que tanto la intensidad de picos de resonancia como la distancia entre ellos están asociados al tamaño de clúster. Junto a esto, los picos en la región previa al borde de absorción contienen información del entorno local del átomo absorbente<sup>96</sup>.

### **Región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)**

En la Figura 2.14.a se observa, de manera esquemática, la interferencia entre una onda de fotoelectrón saliente producida luego de la absorción de la radiación y la onda de retrodispersión originada por la presencia de átomos vecinos. La absorción de la radiación en la región extendida es modulada por la interferencia provocada por la presencia de átomos en un entorno del átomo absorbente, lo que produce una señal oscilante (oscilación EXAFS) la que está intrínsecamente ligada con la distancia y el número de primeros vecinos. Esta interpretación, llamada de corto rango, fue desarrollada a principios de la década del '70 por Ed Stern, Dale Sayers y Farrell Lytle<sup>97</sup>.

A diferencia de XANES, en EXAFS se cuenta con una teoría heurística que describe el fenómeno en general, lo que permite realizar un tratamiento analítico formal de las oscilaciones y extraer la información contenida en esta región<sup>98</sup>. En dicha teoría se consideran solamente procesos de dispersión simple, esta hipótesis se fundamenta en que el camino libre medio del fotoelectrón es típicamente menor a 10 Å, por lo que las dispersiones múltiples tienen baja probabilidad en la mayoría de los casos (enfoques más modernos han evidenciado que los caminos de dispersión múltiple también deben ser considerados necesariamente<sup>99</sup>).

Las oscilaciones EXAFS  $\chi(E)$  son definidas fenomenológicamente a través del coeficiente de absorción total  $\mu(E)$ , el coeficiente de absorción  $\mu_0(E)$  para el átomo aislado, y un coeficiente de normalización  $\Delta\mu_0$  que se deriva del incremento neto en el fondo total de absorción.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad 2.6$$

Se usa el hecho de que la energía  $E$  es función del módulo  $k$  del vector de onda del electrón eyectado, por lo que, tanto  $\mu$  como  $\chi$  son funciones de  $k$ , entonces es posible utilizar el formalismo de Transformadas de Fourier para obtener la información contenida en tal región.

Puede obtenerse una expresión analítica para  $\chi(k)$  bajo ciertas suposiciones, a saber:

Las ondas salientes de un fotoelectrón sufren interferencia con las ondas de retrodispersión simple debida a la presencia de vecinos, posibilitando la suma de las contribuciones de cada entorno específico independientemente:  $\chi(k) = \sum_i \chi_i(k)$  donde  $i$  corresponde al  $i$ -ésimo entorno de vecinos.

Modelo de dispersión de Born, para el cual la onda retrodispersada total tiene una amplitud de onda esférica dispersada modulada por la amplitud esférica de onda emitida. Es decir, la simetría involucrada es esférica, lo que no es estrictamente correcto para sistemas altamente anisotrópicos.

La probabilidad de que un fotoelectrón emitido sea dispersado inelásticamente está gobernada por el tiempo de vida de fotoelectrones (i.e.,  $e^{-2r_i/\lambda}$ , donde  $r_i$  es la distancia entre el átomo absorbente y el  $i$ -ésimo entorno de vecinos, en tanto que  $\lambda$  el camino libre medio de fotoelectrones).

Es posible considerar un Hamiltoniano dipolar eléctrico para describir la interacción radiación-materia; debido a que los efectos cuadrupolares se evidencian generalmente en la región de pre-picos, antes del borde de absorción.

Se tienen en cuenta pérdidas intrínsecas debida a los efectos de transiciones y correlaciones electrónicas que modulan la amplitud en un factor  $S_0^2$ .

Se tienen en cuenta efectos de desorden y vibraciones térmicas modulado por una distribución Gaussiana (i.e.,  $\sigma_i$ , factor de Debye-Waller).

Bajo este conjunto de suposiciones, y mediante trabajo matemático<sup>5</sup> se obtiene la Ecuación EXAFS (ecuación 2.7):

---

<sup>5</sup> Aquí se está usando el número complejo  $j = \sqrt{-1}$  para no introducir confusión con los subíndices relativos a los  $i$ -ésimos entornos, e  $Im$  indica la parte imaginaria de la expresión entre corchetes.



$$\chi(E) = \text{Im} \left[ \sum_i \left( \frac{N_i S_0^2 F_i(k) \exp\left(\frac{2r_i}{\lambda}\right) \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \exp(j\Phi(k))}{kr_i^2} \right) \exp(2jkr_i) \right] \quad 2.7.a$$

$$\chi(E) = \text{Im}[\sum_i A_i \exp(2jkr_i)] \quad 2.7.b$$

Esta ecuación es exactamente una serie de Fourier, en la que se encuentran contenidos parámetros estructurales, como lo son el número de primeros vecinos dispersores  $N_i$ , la distancia de primeros vecinos  $r_i$ , y el factor de desorden térmico-estructural  $\sigma_i$ . A la vez, también están contenidos los parámetros atómicos como la amplitud de retrodispersión  $F_i(k)$  de un fotoelectrón por el  $i$ -ésimo entrono,  $\lambda$ , y  $\Phi(k)$  que contiene información de desfase debida entre las ondas entrantes y salientes producidas en el átomo absorbente y por los átomos vecinos.

Es posible obtener la Transformada de Fourier de la señal EXFAS  $\chi(k)$ , o sea, pasar al espacio recíproco de  $k$ , que es  $r$ , tal como está expresado en 2.8.

$$\tilde{\chi}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) \exp(2ikr) dk \Leftrightarrow \chi(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}(r) \exp(2ikr) dr \quad 2.8$$

De esta forma es posible obtener la distribución radial de las contribuciones atómicas a partir del módulo y la parte imaginaria de  $\tilde{\chi}(r)$ . Idealmente, de  $|\tilde{\chi}(r_i)|$ , se tiene que la contribución del  $i$ -ésimo entorno de vecinos, es una función Gaussiana centrada en  $r_i$ , cuya amplitud está determinada por el número de vecinos  $N_i$  y el ancho a media altura determinado por  $\sigma_i^2$ , en tanto que los máximos y mínimos locales del módulo de la transformada que contienen informaciones características de las distancias están definidos por los ceros de la parte imaginaria de  $\tilde{\chi}(r_i)$ . La Figura 2.13 ilustra la extracción de la oscilación EXAFS indicada en la descripción anterior. En 1.6.a se muestra un espectro de absorción del Ir en el borde K y su oscilación EXAFS en función de la energía. En la figura 2.14.b se muestra  $\chi(k).k^3$ , es decir la señal EXAFS en función de  $k$  multiplicada por un factor para intensificar la señal en función de  $k$ ; en la figura 2.12.c se muestra la transformada de Fourier de  $\chi(k).k^3$  y su parte imaginaria, en tanto que en 2.13.d se observa la transformada inversa para el primer entorno de vecinos.

Existen diversos programas<sup>100</sup> que permiten hacer ajustes de señal EXAFS-transformada de Fourier, posibilitando obtener los parámetros estructurales y atómicos vía cálculo y/o modelado, en correlación con los datos obtenidos experimentalmente.

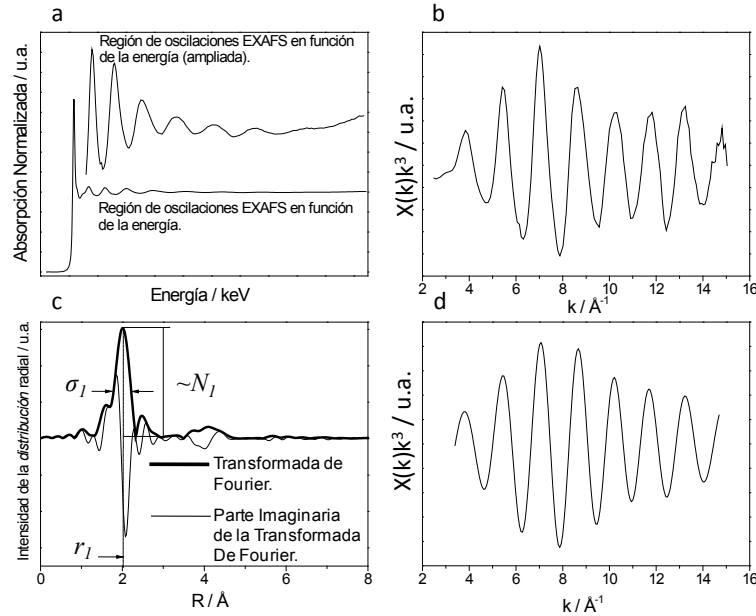


Figura 2.15 a. Espectro de absorción normalizado, en el que se ha ampliado la región EXAFS. b. Mediante el uso de software apropiado del espectro de absorción como función de la energía puede obtenerse la señal EXAFS  $\chi(k)$ . c. Se obtiene la transformada de Fourier TF de  $\chi(k)$ , de la que se obtiene información de la naturaleza de los entornos vecinos al átomo absorbente (número y distancia de primeros vecinos, y desorden térmico-estructural) d. Transformada Inversa de TF para la región del primer entorno de vecinos, es decir  $\chi(k)$  sólo para el primer entorno de átomos vecinos al átomo sonda.

### Descripción general de la instrumentación científica para experimentos de absorción de rayos X.

La radiación X emitida en un laboratorio de sincrotrón precisa de sofisticados componentes (óptica, sistemas de vacío, etc.) los que posibilitan que la abundante radiación sea utilizada en los rangos específicos de energía de fotones con la más alta resolución: ultravioleta, rayos X blandos, o rayos X duros<sup>231,236</sup>. Entre estos componentes se incluyen dispositivos para enfocar, filtrar, y reflejar la radiación X. Los gases absorben fuertemente la radiación ultravioleta y los rayos X blandos, por lo que para haces de fotones con energías menores a 4 keV es necesario hacer viajar la radiación en secciones de alto vacío. Para energías de rayos X duros (energías típicamente mayores de 4 keV) estos “caminos de vacío” no resultan indispensables y el arreglo experimental resulta menos sofisticado.

A continuación se detallan algunos de los componentes de un laboratorio de absorción de rayos X.

Instrumentación de vacío: en casos que se necesite trabajar con energía menores a 4 keV, se necesitan condiciones extremas que garanticen tanto el mantenimiento del flujo de fotones como las condiciones de medida. En particular, para experimentos por debajo de los 1000 eV se requieren condiciones de ultra alto vacío (UHV) con un vacío a al menos de  $10^{-8}$  Torr.

Espejos: tienen varias funciones como: focalización, división de la radiación, control de la polarización, filtración, etc. Los espejos son planos o curvos, de acuerdo a la función de empleo que se requiera. Se debe minimizar y optimizar el empleo de estos componentes, dado que en cada reflexión existe pérdida de energía.

Monocromadores: tienen la función de monocromatizar la luz de sincrotrón. Dado que la luz de sincrotrón emitida tiene un amplio espectro de longitudes de onda (i.e. amplio rango de energía) resulta necesario contar con una serie de arreglos instrumentales, como monocromadores y rendijas para filtrar la radiación.

Los monocromadores son diferentes de acuerdo a la región de energía en la que se desee trabajar, por ejemplo en VUV se utilizan monocromadores de rejillas<sup>6</sup>, en tanto que para rayos X duros se utilizan cristales.

Los monocromadores de rejilla consisten en una red de difracción, con una superficie reflectante en la que hay una serie periódica de líneas. Los parámetros característicos de este tipo de monocromadores son el periodo espacial de líneas, el número total de líneas, el perfil de líneas y la forma geométrica de la superficie reflectante.

En los monocromadores de cristal se utiliza la ley de difracción de Bragg, la que describe la difracción de la radiación electromagnética por un cristal. Incluso para un mismo cristal se tienen diferentes planos de red (planos de difracción), con diferente orientación y separación interplanar  $d$ , las que pueden ser elegidas de acuerdo a las diferentes longitudes de onda  $\lambda$  de fotones incidentes. La ley de Bragg establece una relación entre la longitud de onda  $\lambda$ , la distancia interplanar  $d$ , y el ángulo de difracción, lo que posibilita la separación de fotones de diferentes energías, según el plano y el ángulo elegido.

Rendijas: su función es muy simple, y sirve para realizar la colimación del haz de fotones tanto en la dirección vertical como en la horizontal. Esto permite eliminar, además, las reflexiones espurias, o seleccionar la energía de fotones cuando ellos fueran extendidos en

---

<sup>6</sup> Traducción literal de *grating monochromators*.

ángulo debido a su propia energía. En muchos casos se usa un doble juego de rendijas, colocándose uno de ellos previo al monocromador, y otro posterior al mismo.

Detectores y Analizadores: estos componentes son la última parte de toda línea de luz, y registran los efectos de la interacción radiación-materia (emisión de electrones, fotones secundarios, iones, etc.) los que deben ser detectados y analizados, desde unos pocos eV hasta las decenas de keV.

En lo que sigue se describen sintéticamente las líneas de absorción de rayos X y de rayos X blandos, en las que se realizaron los experimentos.

### Configuración experimental de absorción de rayos X duros

En la Figura 2.16 se muestra esquemáticamente una línea de absorción de rayos X duros<sup>101</sup>. La radiación, producida en el anillo de almacenamiento, luego de pasar por un espejo de enfoque es colimada por un par de rendijas antes de incidir en el monocromador. A la salida de este, el haz vuelve a atravesar un par de rendijas, las que en general tienen la función de eliminar la radiación espuria, los armónicos de orden superior y focalizar puntualmente el haz. La intensidad de fotones inicial  $I_0$  que incide sobre la muestra es medida en una cámara de ionización. Al incidir sobre la muestra, se producen los procesos descritos en la sección anterior (ver particularmente las Figuras 2.11 y 2.13). Los espectros XAS se obtienen de acuerdo al modo de detección elegido. En el caso de transmisión, se mide la corriente de fotones  $I_1$  que atravesó la muestra en la segunda cámara de ionización. El coeficiente de absorción  $\mu$  se puede obtener a partir de la ecuación 2.2. En el caso de la detección por fluorescencia o mediante fotoelectrones (Auger o totales), el coeficiente  $\mu$  se obtiene realizando el cociente entre la señal de fluorescencia  $I_f$  o  $I_e$  y la señal  $I_0$ , respectivamente. Entre la segunda y tercer cámara de ionización se colocan las referencias metálicas, cuyos espectros de absorción sirven para realizar la calibración en energía.

El haz de fotones viaja en vacío hasta abandonar las rendijas pos-monocromador. En la región comprendida entre las cámaras el haz viaja en aire, siempre que no se dispongan configuraciones experimentales que modifiquen esta disposición. La muestra puede estar tanto en aire como en un criostato, un horno o un arreglo experimental propio de la investigación que se esté realizando.

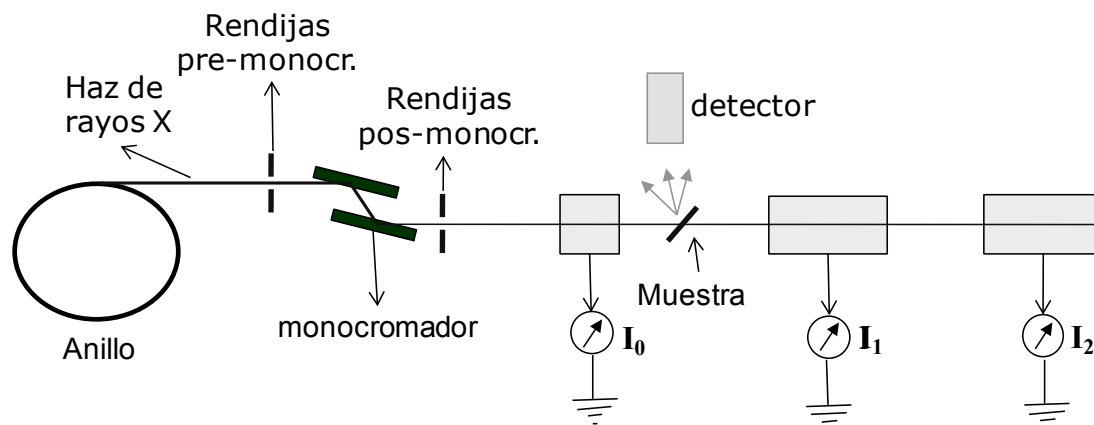


Figura 2.16 .Esquema convencional de una línea de absorción de rayos X duros. El haz de fotones al salir de la fuente de luz sincrotrón es colimado por rendijas, sintonizado en energías por un monocromador de doble-cristal, y vuelto a colimar por una rendija que elimina factores espurios en el haz, y define el tamaño del haz sobre la muestra (vertical: 0.5-1.5 mm, horizontal: 1.0-10.0 mm). Así incide sobre la muestra, con una intensidad  $I_0$ . En las cámaras de ionización se registran las intensidades del haz antes de incidir sobre la muestra ( $I_0$ ), luego de atravesar la muestra ( $I_1$ ) y luego de atravesar la referencia ( $I_2$ ). El detector puede ser un detector de fluorescencia o un detector de electrones.

### Configuración experimental de absorción de rayos X blandos

En la Figura 2.17 se muestra esquemáticamente una línea de absorción de rayos X blandos. Un conjunto de rendijas y filtros coliman al haz de fotones, en las direcciones horizontal y vertical, que emerge del anillo de almacenamiento antes que el mismo llegue a un espejo de enfoque (toroidal de oro). El haz de fotones vuelve a pasar por un conjunto de rendijas y filtros, los que permiten ajustar su tamaño horizontal y vertical y controlar las reflexiones espurias producidas en el espejo. El haz de fotones vuelve a pasar por un conjunto de rendijas y filtros, los que permiten ajustar su tamaño horizontal y vertical y controlar las reflexiones espurias producidas en el espejo. El haz incide sobre un monocromador de doble cristal para sintonizar el rango de energía de trabajo en una posición fija independiente de la energía. La intensidad del haz de fotones  $I_0$  se mide como corriente de reposición de electrones en delgadas láminas (Al, C, Au, etc.) interpuestas en la trayectoria del haz. Este haz incide sobre la muestra, y ocurren los procesos inherentes a la absorción de rayos X. Según sea el experimento que se desee realizar será la modalidad de detección utilizada. Se deben utilizar así detectores de fotones (para el caso de

fluorescencia) o de electrones (para medir tanto en modos de corriente total o electrones Auger). Uno de los más utilizados por su simpleza es el de la de reposición total de electrones TEY (del inglés Total Electron Yield). Este método de detección se realiza midiendo simplemente la corriente total de reposición de electrones  $I_1$ , la que es proporcional a la pérdida de electrones que sufre la muestra al incidir sobre ella la radiación X y puede ser detectada en el portamuestras cuando la muestra y el portamuestras están conectados eléctricamente y este a su vez aislado eléctricamente del resto del montaje experimental. La señal de absorción se obtiene realizando el cociente entre la corriente de reposición  $I_1$  y la corriente incidente  $I_0$ .

A diferencia de lo que sucede en rayos X duros, aquí toda la línea se encuentra en ultra alto vacío. Las muestras están colocadas en cámaras, en las que se debe trabajar típicamente a una presión menor a los  $10^{-7}$  Torr. Tanto el espejo como el monocromador están a presiones por debajo de los  $10^{-9}$  Torr, lo que hace que se deba trabajar con diferentes tipos de precauciones, como el degasado repentino de las muestras lo que podría aumentar drásticamente la presión y dañar válvulas y sensores.

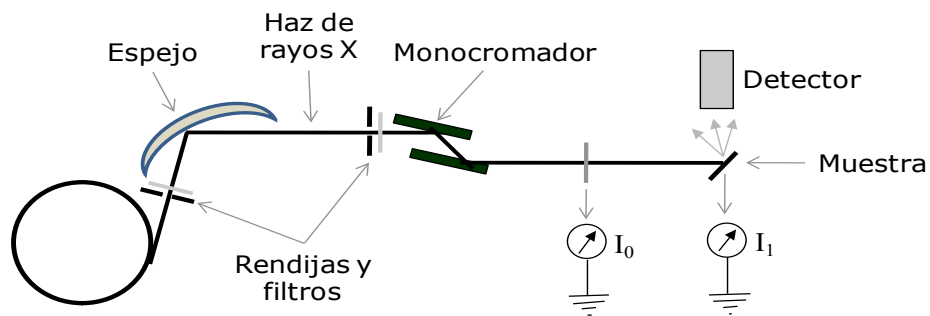


Figura 2.17. Esquema convencional de una línea de absorción de rayos X blandos. El haz de fotones realiza toda su trayectoria en vacío. La muestra se encuentra en una cámara con una presión menor a  $10^{-6}$  Torr. al salir de la fuente de luz sincrotrón es colimado por rendijas, sintonizado en energías por un monocromador de doble-cristal.

## Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos (o “SAXS” por sus siglas en inglés) es una técnica donde la dispersión por una muestra que tiene inhomogeneidades en la densidad electrónica de orden nanométrico, se observa en ángulos pequeños, típicamente en el rango de  $0.1-10^{\circ}$ . Este rango angular contiene información sobre la estructura de la muestra: forma y tamaño de las moléculas, distancias características, etc. Las dimensiones del objeto dispersor (entre diez y varios miles de  $\text{Å}$ ) son muy grandes respecto de la longitud de onda de los rayos X, esto resulta en un rango angular de scattering muy pequeño. El fenómeno de scattering se puede entender de la siguiente manera: los electrones resuenan con las frecuencias de los rayos X que atraviesan la muestra y emiten ondas secundarias coherentes, que interfieren entre ellas. Se muestra un esquema de scattering de una sola partícula en la Figura 2.18.

Se observa en esta situación una dispersión isotrópica, con un máximo centrado en la intersección del haz transmitido y la pantalla ( $s = 0$ ). La intensidad dispersada es función sólo del ángulo de dispersión, o, equivalentemente, de la distancia a la pantalla. Para partículas esféricas se observa una dependencia de la intensidad con el radio: a mayor radio la intensidad se concentra en el valor máximo, es decir, el haz no se dispersa en gran magnitud. Para objetos tales como cilindros, la dispersión es anisotrópica, sin embargo, en un cilindro que se mueve libremente, al tomar todas las contribuciones, la dispersión es isotrópica. Se muestra un esquema en la Figura 2.19.

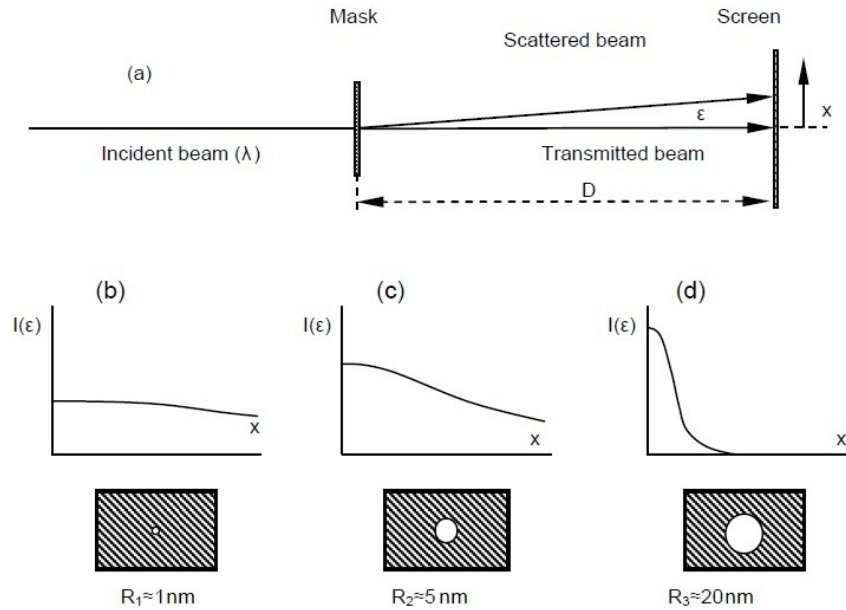


Figura 2.18: (a) Esquema del experimento SAXS. (b), (c), (d) curvas esquemáticas correspondientes a partículas de diferentes tamaños.

Se distinguen tres situaciones de arreglos de partículas monodispersas dentro de las muestras:

Partículas ubicadas aleatoriamente (estructura de gas ideal) Un arreglo de  $N$  partículas ubicadas aleatoriamente y bien diluidas en un solvente produce una intensidad de dispersión dada por  $I(s) = NI$ . Esto implica que las posiciones están descorrelacionadas y por lo tanto la intensidad total es la suma de las intensidades individuales (las ondas secundarias que producen las partículas no interfieren entre sí)<sup>103</sup>.

Partículas con correlación espacial de corto alcance (estructura de líquido) En este caso la onda producida por cada partícula interfiere con otras. La interferencia total ya no es la suma de las intensidades individuales, sino que toma la forma  $I(s) = NI^2S(s)$ , con  $S(s)$  una función que tiene en cuenta la estructura y para ángulos grandes tiende a 1.

Partículas ordenadas periódicamente (estructura de cristal) Para valores particulares de  $s$  ( $s = s_n$ ) las ondas correspondientes a la dispersión de todas las partículas están en fase. La intensidad total en este caso es  $I(s_n) = N^2 I(s_n)$  y  $I(s \neq s_n) = 0$ . Se muestra un esquema de las tres situaciones en la Figura 2.20. La intensidad y amplitud de scattering, relacionadas con la interacción elástica de un haz monocromático y un material, son funciones del vector de scattering  $\vec{q} = \vec{k}_t - \vec{k}$  (Ver Figura 2.21). En función del ángulo, el modulo del vector de scattering se define como  $q = 4\pi \sin \theta$ .



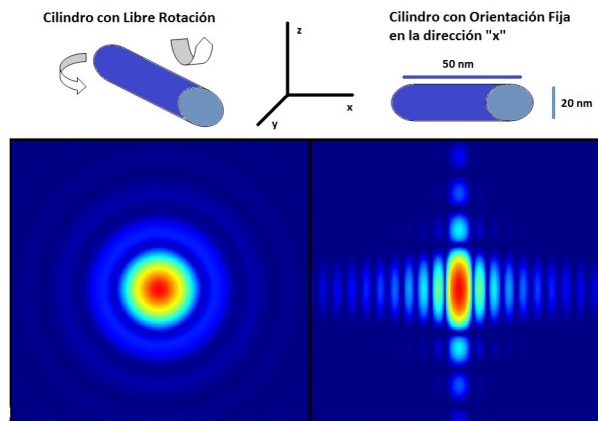


Figura 2.19: A la izquierda: un cilindro en libre rotación se comporta como un objeto isotrópico al tomar las contribuciones de todas las orientaciones. A la derecha: un cilindro con orientación fija dispersa el haz de rayos  $x$  anisotrópicamente.<sup>104</sup>

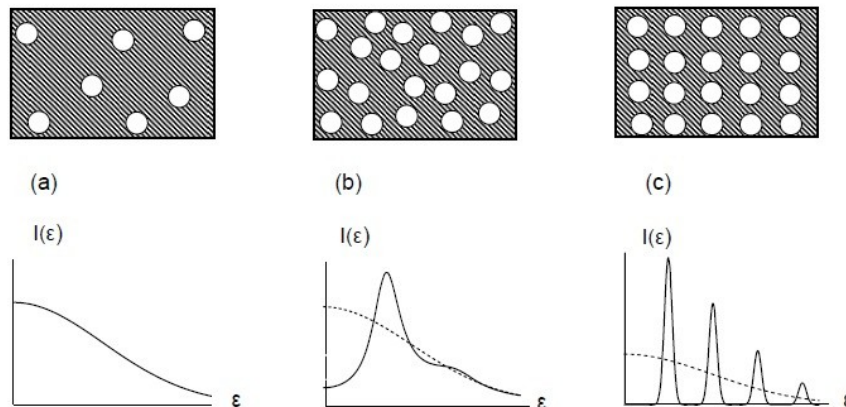


Figura 2.20: Esquema de diferentes arreglos de partículas y sus correspondientes gráficos de intensidad de scattering: (a) tipo gas ideal, (b) tipo líquido, (c) tipo cristal.

Se puede notar que está normalizado con la longitud de onda, con lo cual es independiente de la longitud de onda utilizada, y su unidad es de frecuencia espacial. La intensidad de scattering depende del ángulo de dispersión, y este depende de la densidad de electrones, representada por la función  $\rho$ . Para partículas disueltas en un líquido, la densidad de electrones efectiva se define como la diferencia de densidades  $\rho_2 - \rho_1$ , donde  $\rho_2$  es la densidad de electrones en el soluto y  $\rho_1$  la del solvente. Para partículas monodispersas y suficientemente diluidas, como se mencionó anteriormente, las intensidades simplemente se suman. El problema del análisis de ángulos pequeños consiste en deducir la forma, tamaño, masa y posiblemente hasta la densidad de electrones de la curva de scattering. Uno de los

parámetros que se obtienen de esta curva es el radio de giro  $R_g$ . Formalmente, este corresponde al radio de inercia en mecánica; es la media cuadrática de la distancia de todos los electrones a su centro de gravedad. Entonces,  $R_g$  es una medida intuitiva de la extensión espacial de la partícula.

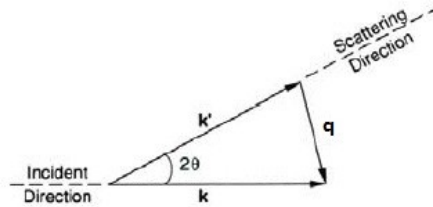


Figura 2.21: Esquema del camino recorrido por un haz de RX desde la fuente hacia el detector, ambos colocados lejos de la muestra. La diferencia entre éstos es el vector de scattering.

## Modelo

En este trabajo se utilizarán muestras diluidas (coloides), embebidas en una matriz líquida, evitando correlación entre las partículas y simplificando el análisis. Por lo tanto, sólo se detallará el caso de partículas ubicadas aleatoriamente, descorrelacionadas. Se supondrá además que el sistema es isotrópico. Para scattering de rayos X, la intensidad de scattering puede escribirse en función de una función de resolución  $R(\langle q \rangle, q)$  y la sección eficaz diferencial  $d\sigma/d\Omega$ <sup>105</sup>.

$$I(\langle q \rangle) = \int R(q, \langle q \rangle) \frac{d\sigma(q)}{d\Omega} dq \quad 2.9$$

Para un sistema aproximadamente monodisperso (una partícula de un cierto tamaño está siempre rodeada de partículas del mismo tamaño), la sección eficaz que propone Pedersen<sup>106</sup>, es la de un sistema monodisperso, pesada con la distribución de tamaño

$$\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} = \Delta\rho^2 \int D(R) V(R)^2 F(q, R)^d R \quad 2.10$$

Donde  $\Delta\rho$  es, como se mencionó anteriormente, la densidad de electrones efectiva,  $D(R)$  la distribución de tamaño,  $V(R)$  el volumen de las partículas y  $F(q, R)$  el factor de forma. El factor de forma describe la estructura de la partícula. Para partículas anisotrópicas, como en el caso de partículas cilíndricas, el factor de forma se promedia en orientación. Es importante destacar que la ecuación 2.10 es lineal en la distribución de tamaño. Los factores de forma para una

partícula esférica homogénea y un cilindro se muestran en las ecuaciones 2.11 y 2.12 respectivamente<sup>107</sup>.

$$F_1(q, R) = \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \quad 2.11$$

$$P_1(q) = \int_0^{\pi/2} \left[ \frac{2J_1(qR\sin(\alpha))}{qR\sin(\alpha)} \frac{\sin(qL\cos(\frac{\alpha}{2}))}{qL\cos(\frac{\alpha}{2})} \right]^2 \sin\alpha d\alpha \quad 2.12$$

Donde  $J_1$  es la función de primer orden de Bessel. Para una cáscara cilíndrica infinitamente delgada y cerrada en sus extremos, el factor de forma está dado por la ecuación 2.5 reemplazando los términos de los corchetes por  $2J_0(qR \sin \alpha) \cos(qL \cos \alpha/2)$ .

Otra aproximación recientemente introducida<sup>108</sup>, es asumir que las funciones de correlación son idénticas a excepción de un factor de escala. Esto deviene en una expresión para la sección eficaz más complicada, no lineal en la distribución de tamaño, pero en mayor acuerdo con los valores de  $q$  a excepción de la zona donde  $q \rightarrow 0$ .

Varias curvas típicas de intensidad de scattering se muestran en la Figura 3.9 La zona de la Figura entre 0 y 0.07 1/°A está relacionada con la longitud de las partículas que conforman la muestra, que, al ser del orden de los micrones no se llegan a ver en el experimento; luego, entre 0.08 y 0.12 1/°A podemos relacionar la curva con el radio de giro, que cae linealmente como  $q^{-1}$ ; mientras que a partir de 0.12 1/°A aproximadamente, se encuentran las oscilaciones, que nos hablan de cuan monodispersa es la muestra (a mayor número de oscilaciones más monodispersa es la muestra). Para sistemas polidispersos, la contribución de todas las oscilaciones resulta en una curva más plana.

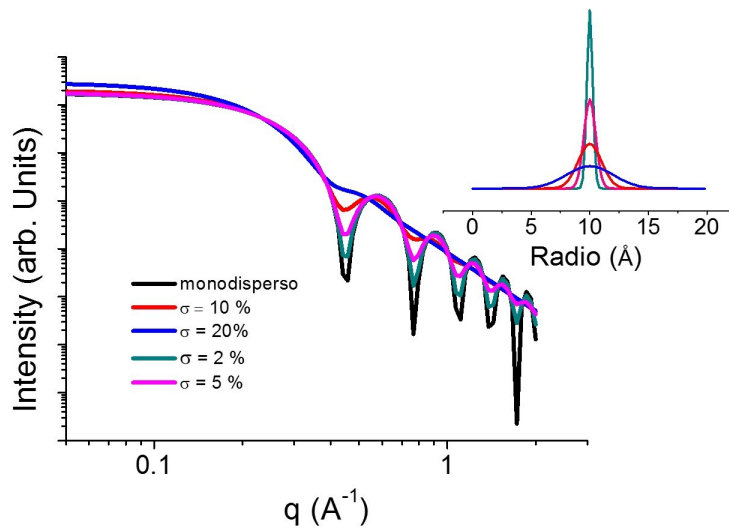


Figura 2.22: Simulación de intensidad vs vector de scattering para muestras de distintos grados de polidispersidad  $\sigma$  y sus correspondientes radios.

Otro parámetro que modifica la dispersión es el tamaño de la muestra, tomando el ejemplo de una esfera homogénea: un incremento en el radio de la esfera desplaza el patrón de la dispersión a ángulos menores. Esto se observa en la Figura 2.23.

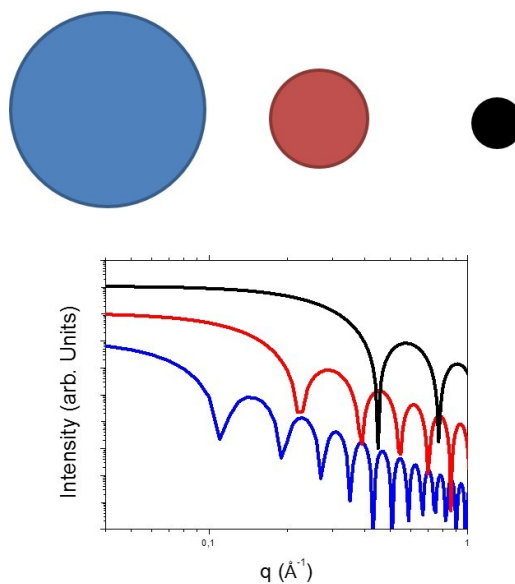


Figura 2.23: Simulación de intensidad vs vector de scattering para muestras de distintos radios.

Se obtiene información relevante cuando se miden partículas de radio aproximadamente 5-500 veces la longitud de onda incidente (típicamente de orden  $\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$ ). Si los objetos son muy grandes respecto a  $\lambda$  (por ejemplo  $\approx 1 \mu$ ) la intensidad se concentra mucho

dentro del haz directo que es tapado por el “beam-stopper” ubicado cerca del detector. La gráfica resultante además no contendrá información acerca de las oscilaciones en la densidad de electrones. Esto implica que para la técnica “SAXS” los objetos a medir deben ser de tamaño entre  $10 - 1000 \text{ \AA}$ , con longitudes de onda incidentes que van desde  $0,7 - 1,7 \text{ \AA}$ <sup>109</sup>.

## Arreglo experimental para estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo

Se muestra en la Figura 2.24 un esquema del arreglo experimental utilizado para las medidas, y en la Figura 2.25 una foto. El mismo consta de un tubo generador de rayos X de Cu, el cual ve la línea  $K\alpha$  de 8keV; dos rendijas paralelas verticales y dos horizontales motorizadas de monocristales que coliman el haz, dándole forma rectangular; un tubo al vacío por donde pasa el haz; otros dos pares de rendijas verticales y horizontales que limpian el haz y aseguran que no haya dispersión en la región de incidencia de las rendijas anteriores; el beam stopper y el detector, conectado a un software. El beam stopper se encarga de evitar la incidencia directa del haz en el detector.

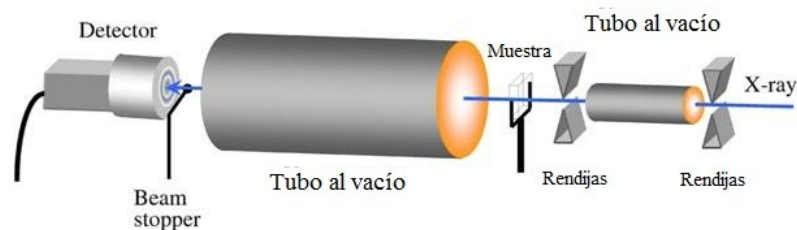


Figura 2.24: Esquema del arreglo experimental utilizado para los experimentos SAXS.

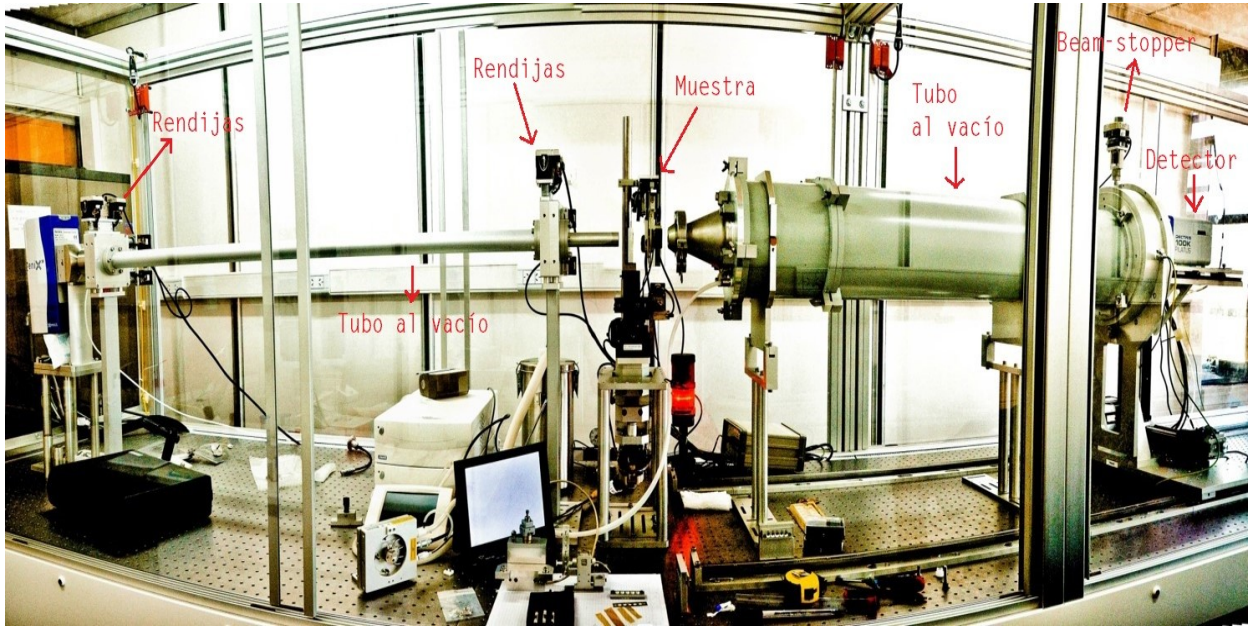


Figura 2.25: Foto del arreglo experimental utilizado para las medidas. Imagen tomada del equipo del INIFTA de <http://inifta.unlp.edu.ar/>

## Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy), también llamada “XPS”, es una espectroscopia semi-cuantitativa y de gran resolución en energías que habitualmente se utiliza para estimar el estado químico y estructura electrónica de los elementos de la superficie de un material<sup>110</sup>.

Cuando se irradia una muestra con un haz de rayos X, los electrones de la muestra se excitan y, si la energía del haz es mayor que la de ligadura del electrón al átomo, se emiten debido al efecto fotoeléctrico. Dicho proceso se muestra en la Figura 2.26. La energía cinética KE medida para uno de estos electrones es igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente, que es conocida, y la energía de ligadura del electrón al átomo BE. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En los sólidos en cambio, existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo  $\phi$ . La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el nivel ocupado más alto en el vacío:  $\phi = E_v - E_F$ . Para la determinación de BE entonces, se utiliza la relación:  $BE = h\nu - KE - \phi$ . Como la magnitud de la energía de ligadura de los electrones es característica de la capa electrónica y del elemento a que pertenecen, los espectros XPS permiten identificar los elementos presentes el sólido, concretamente en su superficie. XPS es una técnica de análisis exclusivamente superficial ya que, aunque los fotones de rayos X penetran en el sólido varias micras, sólo aquellos electrones provenientes de átomos de las capas más externas del sólido logran escapar del mismo sin sufrir dispersiones inelásticas.

En el caso del óxido de grafeno, reducido o no, dado que la muestra es bidimensional, no se distingue entre superficie y “bulk” de la muestra.

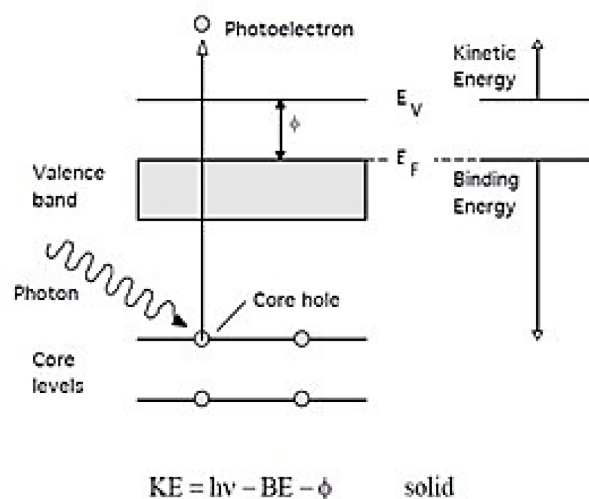


Figura 2.26: Transiciones en experimentos XPS.

Un esquema del arreglo experimental se muestra en la Figura 2.27. Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. Las fuentes de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden. El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X. La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

Para el presente trabajo, se utilizaron datos XPS tomados de la línea Antares del sincrotrón Soleil de Orsay, Francia (Figura 2.27), que presenta como una de sus características principales una alta resolución espacial. Ello permite evaluar la homogeneidad de la naturaleza química de la superficie. En el espectro XPS se representa el número de



fotoelectrones detectados en función de su energía de ligadura (o, alternativamente, de su energía cinética). Como la intensidad de las señales XPS es proporcional al número de átomos del elemento presentes en la muestra, XPS permite cuantificar los elementos presentes en la superficie de un sólido.

Asimismo, la energía de ligadura de los electrones está modulada por el entorno químico de los átomos a los que pertenecen, con lo que la técnica también proporciona información, por ejemplo, sobre el estado de oxidación del elemento, los grupos funcionales o especies químicas de los que forma parte o fases cristalinas presentes en las muestras objeto de estudio.

### Línea de luz ANTARES SOLEIL

Este haz de luz fue diseñado con el fin de lograr estudiar y determinar estructuras electrónicas, utilizando la “espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo” (ARPES) combinada con la difracción de fotoelectrones (PED) para una caracterización estructural a través de ambos modos, mediante dispersión y energía de retro dispersión.

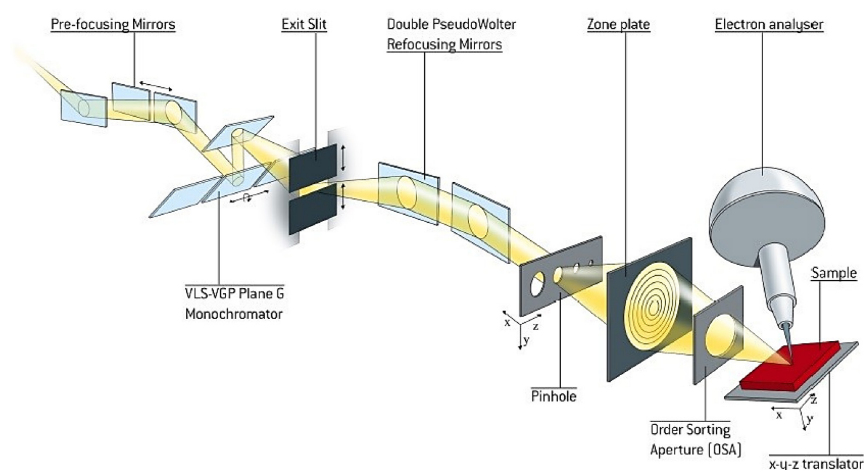


Figura 2.27: Representación esquemática de las componentes básicas de la línea Antares. Los primeros espejos coliman el haz a un plano monocromador con dos rendijas que pueden controlarse a control remoto. El segundo par de espejos enfocan el haz a hacia un hueco mayor o menor dependiendo si se requiere un haz de tamaño micrométrico o nanométrico.<sup>111</sup>

La potencia del haz de luz proporciona las condiciones para una resolución de alta energía y un elevado flujo de fotones, en el punto focal de tamaño nanométrico provisto por un "Zone Plate"(ZP) y un sistema ordenador selector de apertura (OSA). Un manipulador de muestras de exploración espacial con una resolución mejor que 30nm controlará la temperatura, la posición angular y espacial de la muestra. El rango de energía utilizado en áreas de aplicación, instrumentación y metodología es de 10 eV -1000 eV "VGD / VLS" (Varian Groove Depth / Varied Line Spacing) con rejillas planas tipo "Nanofocusing" (50 nm) utilizando "Fresnel Zone plates". Los dispositivos de muestreo utilizados constan de un: analizador de electrones "SCIENTA R4000" de alta resolución, un manipulador de crio-muestras de alta precisión de 5 ejes (con una resolución mejor a 1 micra) y otro de tipo Scan (x, y, z) (con una resolución superior a 5 nm). Para obtener la estabilización nanométrica se utilizaron medidas de interferometría. El haz de luz fue diseñado para una completa determinación de la estructura electrónica través de espectroscopia de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) y la difracción de fotoelectrones (PED). Los materiales cristalinos y sus estructuras complejas de bandas se analizaron con mapeo superficial de Fermi, con "sub-micrón (nano) spatial discrimination"; nano - ARPES; Microscopía de fotoemisión electrónica de barrido (SPEM), Espectroscopia de absorción de rayos X y Fotoemisión resonante.

Las principales disciplinas para analizar la estructura electrónica de la materia condensada son espectroscopia de fotoemisión para los estudios superficiales y caracterización de fases nanométricas para la reactividad superficial y la química de nuevos materiales.

## Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de luz por parte de los sólidos. Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una muestra, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente y por lo tanto con la misma frecuencia que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de los mismos es dispersada con frecuencias diferentes. Estos cambios de frecuencia son característicos de cada material e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Entre los fotones dispersados a distinta frecuencia pueden darse dos situaciones:

- Los fotones se dispersan a una frecuencia inferior a la de los incidentes, lo que implica que hubo una transferencia de energía de los fotones a la muestra (dispersión de Raman Stokes).
- Los fotones se dispersan a una frecuencia superior a los incidentes, por lo que hay una transferencia de energía de la muestra a los fotones (dispersión de Raman anti-Stokes).

La diferencia entre la frecuencia de los fotones incidentes y la de los fotones dispersados inelásticamente coincide con la frecuencia de alguno de los modos vibraciones o rotacionales del material en cuestión. Por ello, la espectroscopia Raman es muy utilizada en la caracterización estructural de sólidos, desorden y defectos<sup>112</sup>.

En el grafeno, se da la primera situación nombrada: dispersión Raman Stokes. Hay dos picos principales en el espectro Raman: G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), un modo primario vibracional en el plano, y 2D ( $2690\text{ cm}^{-1}$ ), de segundo orden en un plano diferente de vibración. (Estas posiciones citadas son para un láser de  $532\text{ nm}$ )<sup>113</sup>. A medida que el número de láminas de grafeno aumenta, el pico 2D del espectro se desdobra en un número mayor de modos que se pueden combinar para dar un pico de frecuencia más alto. El pico G también experimenta un pequeño corrimiento al rojo a medida que se aumentan las láminas. Con lo cual, el número de capas de grafeno se relaciona con el ratio de intensidades de los picos I2D/I<sub>G</sub>, así como con la posición y forma de los mismos. Una comparación del espectro Raman del grafeno y grafito se muestra en la Figura 3.15.

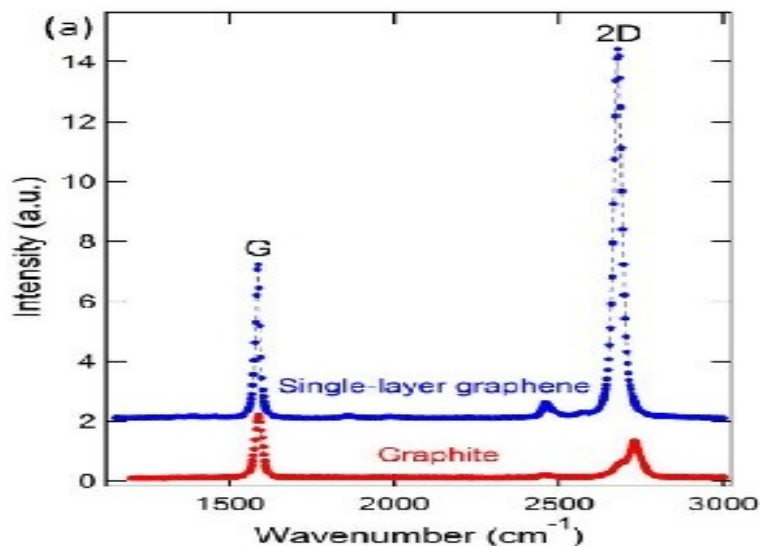


Figura 2.28: Espectro Raman típico para una monocapa de grafeno y un bulk de grafito usando un láser de excitación de 532nm.

El proceso de reducción del óxido de grafeno también se manifiesta en el espectro Raman mediante cambios en las intensidades relativas de los dos picos principales. Esta información se utiliza para verificar el proceso de reducción. En la Figura 2.29 se pueden comparar los espectros Raman del grafito, GO y rGO<sup>14</sup>. El pico D localizado en  $1352\text{ cm}^{-1}$  para el GO y en  $1350\text{ cm}^{-1}$  para el rGO deviene de un defecto inducido en el modo  $sp^2$ . El aumento de la intensidad del pico D indica un aumento en la formación de dominios  $sp^2$ . Como se mencionó anteriormente, la intensidad relativa de los dos picos mide el grado de desorden. Se observa en la Figura 2.29 que el ratio D/G para el rGO es mayor que para el GO (1.70 para rGO y 1.21 para GO), sugiriendo formación de nuevos o más dominios de grafeno, y una buena reducción.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio LABRAM-HR Horiba Jobin-Yvon a temperatura ambiente, con un láser de excitación de 632,8 nm, potencia 5.5 mW, una lente de objetivo 100x y 0.9 de apertura.

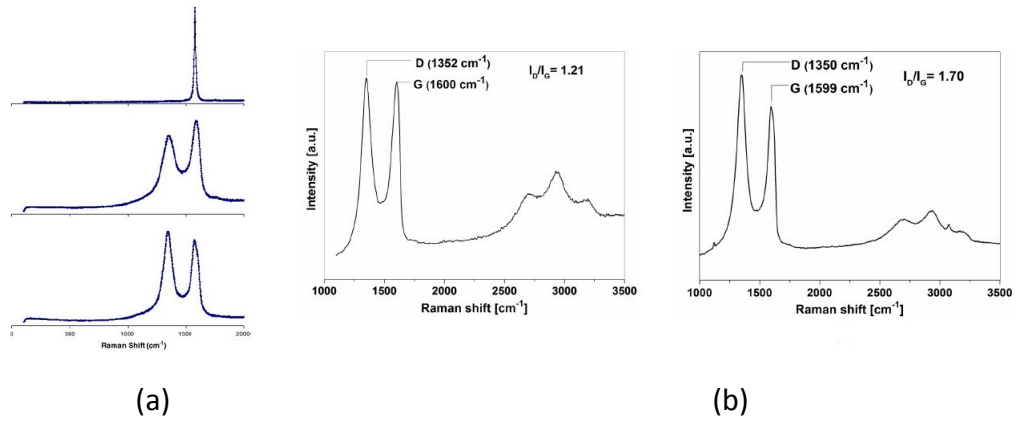


Figura 2.29: a) Espectros Raman para grafito , oxido de grafeno (medio) y óxido de grafeno reducido. b) Espectro Raman del GO (izquierda) y del rGO (derecha), ambos para laser de 512nm.

## Microscopia de fuerzas atómicas

La Microscopia de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscope), conocida como "AFM" se basa en la detección de las fuerzas entre átomos y moléculas a través de un microscopio. Este barre lateralmente la muestra mediante una punta afilada de forma piramidal o cónica, siendo capaz de registrar continuamente su topografía. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica (cantilever) muy flexible de sólo unos 200  $\mu\text{m}$ . Entre la punta y la muestra se establecen fuerzas atractivas y repulsivas como consecuencia de su interacción, que producen una deflexión medible en un resorte acoplado a la punta. Una imagen del microscopio se presenta en la Figura 2.30. La flexión del listón se registra mediante un haz laser que se refleja en la parte posterior de la micro palanca para luego alcanzar un foto detector.

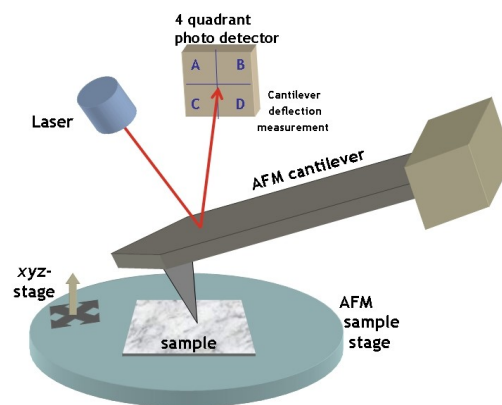


Figura 2.30: Diagrama del microscopio de fuerzas atómicas utilizado para medir por AFM.

Unos de los aspectos más importantes en la resolución de las imágenes obtenidas por AFM es la agudeza de la punta. Si bien la resolución lateral de esta metodología de caracterización no alcanza niveles atómicos, dado que el resultado final es una convolución entre la topografía de la superficie y la forma del extremo del "tip" (punta) que hace contacto con dicha superficie, la resolución en "alturas" resulta altamente sensible para determinar este tipo de variaciones en la topografía del material. Para el caso específico del grafeno, u óxido de grafeno, esta técnica es especialmente apropiada para determinar el espesor del film. Si bien la presión ejercida sobre la superficie por la punta del AFM podría deformar la superficie del material, al menos en términos cualitativos brinda información relevante y confiable para distinguir materiales entre pocas y varias capas de espesor.

## Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscope”) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Inventado en 1937 por Manfred von Ardenne<sup>115</sup>, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Una de las características más importantes es su alta resolución (de 20 a 50 Å), y la posibilidad de ver las imágenes con apariencia tridimensional, producto de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación)<sup>116</sup>.

Se muestra en la Figura 2.31 una imagen del microscopio utilizado, marca FEI, modelo Quanta 200, instalado en el LIMF.



Figura 2.31: Microscopio electrónico de barrido ambiental, FEI Quanta 200, instalado en el LIMF.

El microscopio electrónico consta principalmente del sistema de vacío (de aproximadamente  $10^{-6}$  torr), la columna de electrones, la cámara portamuestras y el sistema de adquisición y procesamiento de imágenes. Un esquema de la columna de electrones y óptica del SEM puede observarse en la Figura 2.32. Es importante que la columna de electrones esté a un vacío de aproximadamente  $10^{-6}$  torr para evitar la dispersión del haz de electrones y asegurar una mayor duración de la fuente de emisión de electrones, entre otros.

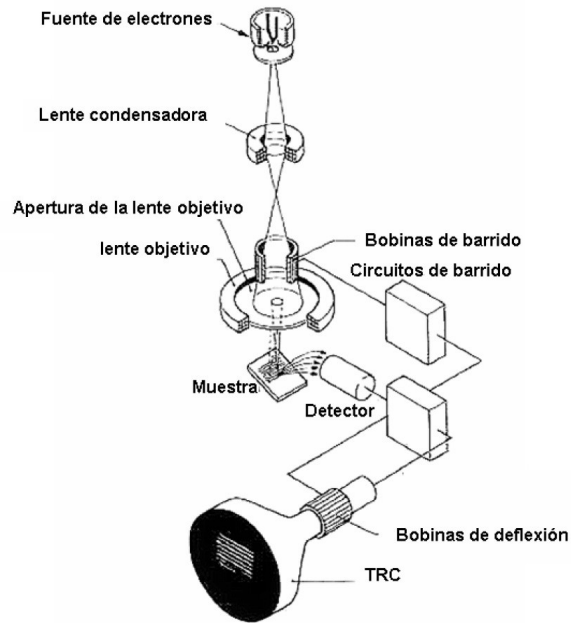


Figura 2.32: Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

El principio del SEM consiste en la emisión termoiónica de un haz de electrones (también llamados electrones secundarios) mediante un filamento de tungsteno (W) que se calienta. Estos electrones bombardean la superficie de la muestra generando interacciones (las más comunes son dispersiones inelásticas y elásticas) entre los electrones del haz y los átomos de la superficie de la muestra, dando lugar a diferentes señales. Estas dan información morfológica de la muestra.



## Nano espectroscopía-IR

*Análisis químico y topográfico con resolución espacial nanométrica mediante nano-FTIR:*

La técnica espectroscópica con resolución espacial conocida como Synchrotron Infrared Nano-Spectroscopy (SINS) que se encuentra en pleno desarrollo instrumental y hoy es accesible en los sincrotrones de Berkeley ALS, y Campinas (LNLS, <http://lnls.cnpem.br/beamlines/ir1/>), se utilizó en este trabajo para identificar zonas gráficas en las láminas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a escala nanométrica, con una resolución espacial de 20 nm.

IR1 es la estación terminal del LNLS dedicada a nanospectroscopia infrarroja. La radiación de ancho de banda infrarroja y altamente brillante se extrae de una flexión del imán de 1,67 T, especialmente construido con un gran angular de 80 mrad (horizontal) por 30 mrad (vertical). Tanto la radiación de borde y continua se extraen del rango espectral desde los THz al visible.

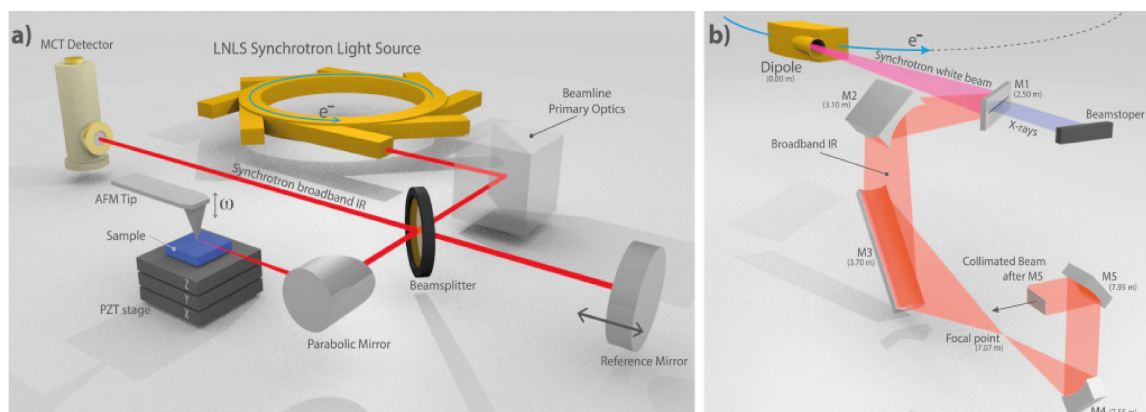


Figura 2.33. Diagrama general de la línea de luz IR1 con la óptica primaria, el haz sincrotrón y el experimento s-NOM. A) Configuración del s-SNOM de Synchrotron en la estación IR1. El interferómetro de Michelson, donde la punta y la muestra están instaladas, permite el procesamiento de Fourier de la señal detectada. B) óptica primaria con espejo de extracción por infrarrojos (M1), espejos de enfoque (M2 y M3) y espejo de colimación (M4 y M5).

La radiación infrarroja de la fuente dipolar es colimada por la óptica primaria compuesta por 5 espejos (Figura 2.33b) y luego se entrega al banco óptico en la estación terminal. El primer espejo, plana con una rendija central, es responsable de la separación espacial entre la radiación de baja energía (IR visible) y la radiación de alta energía (rayos UV a los rayos X duros). Sólo se utiliza la radiación de baja energía en la línea de luz. Los segundos y terceros espejos (cónicos y

cilíndricos) son responsables de enfocar el haz a 7 m de la fuente. El segundo espejo cónico, especialmente diseñados para eliminar el astigmatismo de la fuente. Una ventana de diamante está instalada 150 mm arriba del punto focal con el fin de separar el entorno de vacío ultra-alto vacío (conectado al anillo de almacenamiento) con el entorno bajo vacío. Debajo del punto focal, dos espejos cilíndricos son responsables para colimar el haz para la estación terminal. El haz colimado tiene unas dimensiones de 29 mm x 9 mm con divergencia de 1,5 mrad por 0,3 mrad, respectivamente (horizontal vertical).

Una vez que la radiación es colimada por la óptica primaria, el haz se suministra a un banco óptico equipado con un Microscopio óptico de campo cercano, (s-SNOM). En el experimento del IR-SNOM, el haz se enfoca en una punta metálica del AFM que funciona como una antena para el campo eléctrico incidente. El campo se ve reforzado en el ápice de la punta del AFM y una nueva fuente de luz, se crea con dimensiones comparables al tamaño de la punta. La interacción de la superficie de la muestra con la punta crea un campo propagante que lleva información de la función dieléctrica de la muestra. Para lograr alcanzar la respuesta espectral de la s-SNOM, de la muestra y la punta están montados en uno de los brazos de un interferómetro de Michelson asimétrico, tal como se representa en la Figura 2.33a. La onda generada por la interacción de campo cercano entre la punta y la muestra se solapa con el haz de referencia del brazo del interferómetro (Figura 2.33a). La señal del interferómetro es filtrada en los armónicos altos de frecuencia de la punta con el fin de suprimir el fondo de campo lejano que alcanza el detector. Más detalles sobre los principios y características de la técnica están descritas en la literatura<sup>117</sup>.

## Potenciales aplicaciones

La estación terminal IR1 está dedicada a la nanoespectroscopía infrarrojo de una variedad de materiales, incluyendo la identificación de nanodominios de polímeros, inclusiones minerales, nano-dispositivos semiconductores, tejidos y células biológicas, materiales bidimensionales (por ejemplo, grafeno y MoS<sub>2</sub>), nanomebranas y nanocompuestos farmacéuticos. La Figura 2.34 presenta un experimento s-SNOM típico sobre una estructura Si/SiO<sub>2</sub>. La topografía AFM en la Figura 2.34a revela una estructura de SiO<sub>2</sub> de 1 μm<sup>2</sup> que tiene una altura de 30 nm. La señal s-SNOM se detecta simultáneamente con la medición AFM como se muestra en la Figura 2.34b. No hay interferometría en la detección de la asignación s-SNOM en la Figura

2.34b, por lo tanto, cada píxel tiene la integración de la respuesta espectral completa del detector MCT. Por lo tanto, estas imágenes se llaman imágenes de banda ancha de IR. El claro contraste entre SiO<sub>2</sub> y Si está directamente relacionado con las distintas respuestas superficiales (funciones dieléctricas) de esos materiales. La resolución espacial de la técnica se evalúa analizando el perfil de la respuesta óptica a lo largo de la transición Si-SiO<sub>2</sub> (línea horizontal en la Figura 2.34b). El perfil muestra una resolución espacial mejor que 40 nm para la respuesta óptica (Figura 2.34b). Las imágenes de banda ancha de IR son esenciales para encontrar las regiones de interés antes de la medición de nanoespectroscopía. En la Figura 2.34c se muestra el espectro de amplitud IR de SiO<sub>2</sub> tomado en un punto no mayor de 40 nm x 40 nm (marca en estrella en la Figura 2.34b). El espectro revela el pico esperado a 1130 cm<sup>-1</sup> que está relacionado con los polaritones de fonón de la superficie de la nanocapa de SiO<sub>2</sub>.

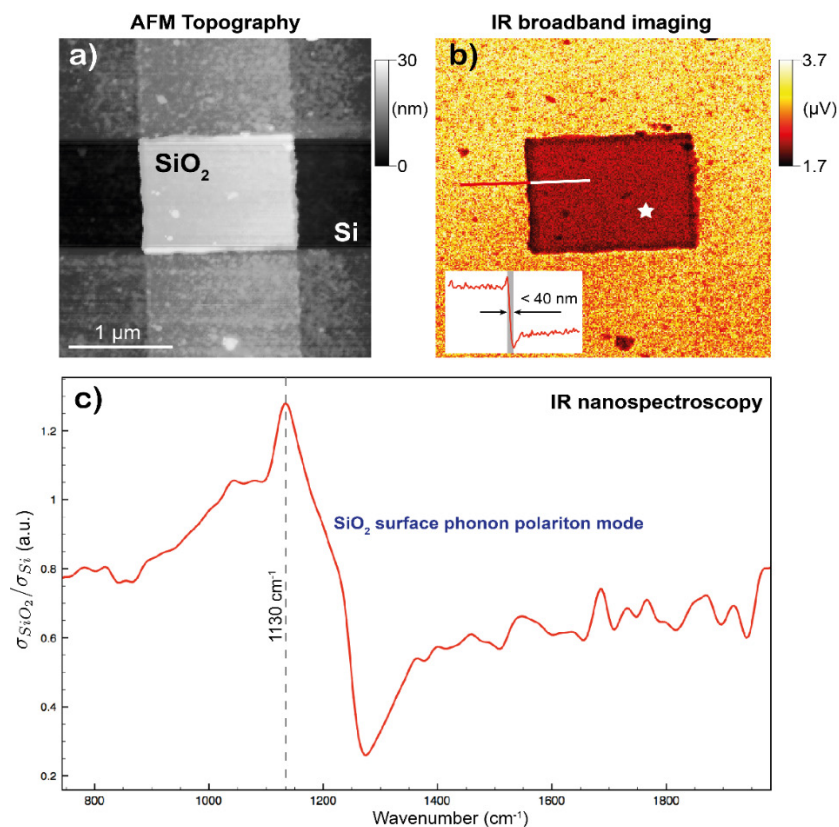


Figura 2.34 –Medidas de SNOM de sincrotrón de SiO<sub>2</sub> sobre sustrato de Si. A) topografía AFM alrededor de ~ 30 nm de altura de SiO<sub>2</sub>. B) Imagen ancha de banda de IR recogida simultáneamente con la medición de AFM. Se observa un claro contraste entre SiO<sub>2</sub> y Si debido a la diferente respuesta superficial de estos materiales. (Inserto) Perfil de la señal de banda ancha IR a lo largo de la línea horizontal. Resolución espacial mejor que 40 nm para detectar la transición de la respuesta óptica. C) nanospectroscopia IR del SiO<sub>2</sub> / Si recogido en la posición indicada en la estrella B).

## Laser printing

A continuación se describe brevemente la técnica laser printing, para imprimir nanopartículas metálicas. La cual si bien no se utilizó directamente en esta tesis, si se utilizaron las plataformas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido para atacar una problemática actual en la técnica, al buscar generar dímeros o trímeros de nanopartículas metálicas. Un primer paso hacia la construcción de circuitos electrónicos con arreglos de nanopartículas, y/o la generación controlada de arreglos para aplicaciones optoelectrónicas, sensores, etc.

La siguiente introducción a la técnica forma parte de la Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, "IMPRESIÓN ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y PLATA " de Santiago Cerrotta, Diciembre 2015. Este trabajo se realizó en colaboración con el Lic. Julián Gargiulo, la Dra. Ianina Violi y el Dr. Fernando Stefani, Grupo de NANOFÍSICA APLICADA, CIBION-CONICET, quienes son pioneros en esta técnica en el país, y participes del desarrollo de la misma.

La técnica de Impresión Óptica es de reciente descubrimiento y se encuentra actualmente bajo investigación. Entre los grupos que han trabajado con esta técnica se encuentran: i) el Grupo, de Fotónica y Optoelectrónica, Departamento de Física y centro de Nanociencias (CeNS) de la Universidad Ludwig Maximilians de Munich (LMU - Munich, Alemania) liderado por Jochen Feldmann, donde la Impresión Óptica fue realizada por primera vez; ii) el Grupo de Nanofísica Aplicada, CIBION, CONICET, liderado por el Dr. Stefani; iii) el Grupo liderado por Norbert F. Scherer en el Instituto James Franck del departamento de Química de la Universidad de Chicago (EEUU); y iv) el Laboratorio de Física Óptica liderado por Li Zhiyuan) del Instituto de Física de la 19 Academia China de Ciencias (Beijing, China).

La Impresión Óptica es una técnica que permite mediante fuerzas ópticas posicionar NPs coloidales individualmente sobre un sustrato y fijarlas a él debido a la atracción de Van der Waals. De esta manera pueden fabricarse arreglos arbitrarios de diversas NPs sobre sustratos. La técnica fue propuesta y demostrada experimentalmente por primera vez en el año 2010 en un artículo titulado "Laser Printing Single Gold Nanoparticles"<sup>118</sup> y constituye una nueva e interesante herramienta de nano y micro fabricación con potencial para explotar las variadas propiedades de las NPs coloidales.

Las NPs que van a ser impresas se encuentran en una suspensión coloidal y recubiertas por moléculas que les brindan una determinada carga eléctrica neta. El sustrato se funcionaliza, de modo de otorgarle una carga eléctrica neta del mismo signo que las NPs. De esta manera se evita la fijación espontánea de NPs sobre su superficie. Esta situación se muestra esquemáticamente en la Figura 2.35.

La interacción total entre las NPs y el sustrato está dada por la suma de la repulsión electroestática ( $z$ ) y por la atracción de Lifshitz - van der Waals ( $z$ ) la cual puede ser calculada por el formalismo clásico de Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek (DLVO)<sup>119</sup>. Considerando una NP esférica y una superficie plana, estas fuerzas pueden expresarse como:

$$F_{elect}(z) = \frac{2\pi\epsilon\Gamma K(\xi_{sup}^2 + \xi_{part}^2) \left( \frac{2\xi_{sup}\xi_{part}}{\xi_{sup}^2 + \xi_{part}^2} e^{z\kappa-1} \right)}{e^{z\kappa-1}} \quad 2.1$$

$$F_{LvdW}(z) = \frac{2Aa^2}{3z^2(z+2a)^2} \quad 2.2$$

Donde  $z$  es la distancia a la superficie,  $a$  es el radio de la partícula,  $\zeta$  es el potencial zeta,  $\epsilon$  es la función dieléctrica del medio,  $A$  es la constante de Hamaker y  $\kappa^{-1}$  es el ancho de las doble capa eléctrica. En la Figura 2.35 a) se puede observar una simulación representativa de estas fuerzas. La fuerza resultante consiste de una repulsión de corto alcance que mantiene a las NPs a distancias de separación mayores a 10 nm desde la superficie del sustrato. Pero para distancias muy pequeñas ( $z < 2$  nm aproximadamente) la fuerza total es negativa, es decir que la atracción de van der Waals es mayor que la repulsión electro-estática haciendo que la NP quede fijada en el sustrato. El cálculo mostrado se realizó para  $\zeta_{part} = +30$  mV,  $\zeta_{sup} = +30$  mV,  $A = 2,5 \times 10^{-20}$  y  $\kappa^{-1} = 2,2$  nm.

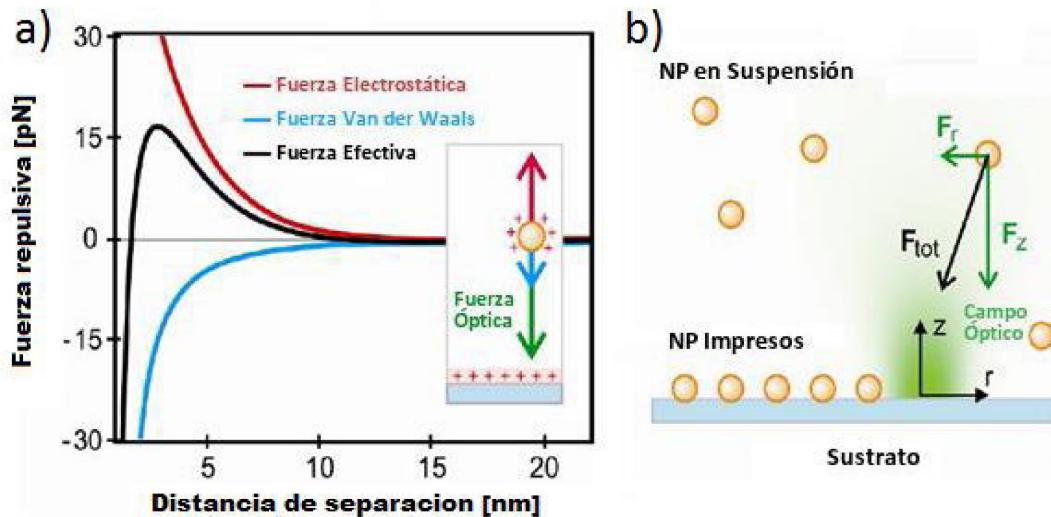


Figura 2.35: Imagen adaptada<sup>120</sup> a) Cálculo de las interacciones electroestática, van der Waals y la fuerza total entre una NP de Oro cargada positivamente en la vecindad de una superficie plana cargada también positivamente, en función de la distancia de separación. b) Esquema del proceso de impresión de NPs sobre un sustrato y las fuerzas involucradas.

La Impresión Óptica consiste en usar fuerzas ópticas para empujar a las NPs sobre la barrera de repulsión electrostática, y dejarlas inmovilizadas sobre el sustrato mediante la atracción de van der Waals. Las fuerzas ópticas fueron muy estudiadas en el marco de los avances de la técnica de pinzas ópticas<sup>121122</sup>. En el caso de la Impresión Óptica, no es necesario atrapar a la NP si no direccionarla de manera precisa hacia el sustrato para lograr vencer la repulsión electroestática y fijarla en el lugar deseado.

En particular lo que se requiere son fuerzas ópticas que lleven a la NP hacia el centro del haz y contra el sustrato. Existen varias maneras de obtener esta condición. Para NPs metálicas se logra por ejemplo incidiendo con un láser enfocado ligeramente por debajo del sustrato y con una longitud de onda para la cual la parte real de la polarizabilidad es positiva. Como se muestra en la Figura 2.35 b) la  $F_z$  va a ser la encargada de vencer la repulsión del sustrato y la  $F_r$  la de posicionarla en el centro del haz ganando precisión.

Debido a que las fuerzas ópticas decaen rápidamente con la distancia respecto a la posición donde está enfocado el haz, solo las NPs que se encuentren suficientemente cerca del foco van a experimentar fuerzas de magnitud suficiente para superar el movimiento Browniano<sup>123</sup> presente en la solución coloidal, ser guiadas, sobrepasar la barrera electroestática y alcanzar finalmente la superficie del sustrato. Esto define un volumen de impresión, el cual aumenta con la intensidad del

láser. Para una dada concentración de NPs el tiempo promedio que se tarda en imprimir una NP se reduce al aumentar la intensidad/volumen de impresión. La contra de esto es que se pierde precisión en la posición final ya que ahora hay una zona espacial mayor sobre el sustrato que cumple con la condiciones de impresión<sup>124</sup>.

## Fotoluminiscencia

Los espectros de Fotoluminiscencia (PL) se registraron en un espectrofluorímetro (Horiba JobinYvon Fluoromax-4) utilizando una longitud de onda de excitación de 420 nm. Las muestras se colocaron en un soporte al cual se adosaron los films transferidos sobre silicio/óxido de silicio.

Los experimentos se realizaron gracias al proyecto de cooperación Santander Río, con el instituto madrileño de materiales avanzados IMDEA Nanociencia, en el mes de mayo de 2016 durante una estadía de 15 días.

Se utilizó un láser con una emisión en 488 nm, el cual pasa a través del filtro con ancho de banda de 1 nm (Semrock LL01-488-25). El haz se refleja entonces en un espejo dicróico de 45° (Semrock LPD02-488RU-25) y se centró en la superficie de la muestra con una gran apertura numérica M apocromática infinita corregida con el objetivo del microscopio con una larga distancia de trabajo (Mitutoyo x80). Esto produce un punto de difracción limitada (<1 micra de diámetro). Las señales Raman y Rayleigh dispersas se recogen a través del mismo objetivo, transmitidas a través del espejo dicróico, y filtradas con un filtro de borde ultra-fino para descartar cualquier señal Rayleigh dispersos perdida (Semrock LP02-488RU-25), y luego se enfocaron a 500 mm en un espectrómetro (Andor 500) con una rejilla 300 l/mm, empleando una lente de doble de 25 mm de diámetro y 50 mm de longitud de foco. La señal se detecta en un detector CCD EM-Si (Andor Newton EM) enfriado con sistema Peltier. El sistema hecho en el laboratorio es capaz de detectar fotones individuales en el modo EM, y las señales Raman tan cercanas a la línea de excitación como  $200\text{cm}^{-1}$  con una resolución de  $0.08\text{cm}^{-1}$ .



## Estudio de las propiedades de transporte, ópticas y sensado de enzimas.

### Propiedades electroquímicas: Conceptos generales

La conducción de corriente eléctrica en conductores puede ser electrónica o iónica, dependiendo el tipo de carga involucrada. La electrónica se encuentra en metales y algunas otras sustancias como grafito, carbón, algunos óxidos y otros compuestos inorgánicos. Los conductores iónicos son conocidos como electrolitos. Estos comprenden también las sustancias que, ordinariamente, no conducen pero producen conducción iónica luego de ser disueltas en agua u otro solvente<sup>125</sup>. Las corrientes eléctricas en las soluciones de electrolitos son debido a los movimientos de los iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Los iones en la solución se encuentran continuamente en movimiento. Este movimiento es caótico cuando no se aplica ningún campo electrostático, ya que los iones no van a moverse en alguna dirección de preferencia.

Los circuitos que involucran al menos un conductor iónico, se denominan circuitos galvánicos. En la práctica, se llaman celdas galvánicas o electrolíticas. Se muestra en la Figura 2.36 una imagen de una típica celda galvánica funcionando como batería. Las reacciones químicas que involucran electrones se llaman reacciones electroquímicas. Las reacciones en el ánodo (anódicas) generan electrones, los cuales son atraídos por el cátodo en donde reaccionan.

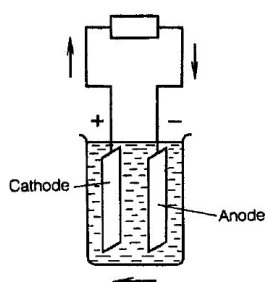
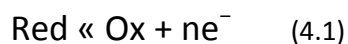


Figura 2.36: Celda electroquímica y dirección de la corriente cuando la celda funciona como una batería.

Cuando un material cede electrones, se dice que se oxida, mientras que si gana electrones, se reduce. Por lo tanto, las reacciones anódicas son reacciones de oxidación, mientras que las catódicas son de reducción del reactivo original. El conjunto de estas reacciones se denomina redox y se representa por la siguiente ecuación:



Las especies electroactivas pueden ser especies disueltas en solución, el solvente mismo, una película sobre la superficie del electrodo o el material del electrodo en sí mismo. La voltametría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza<sup>126</sup>. Estas técnicas se utilizan para el estudio de la composición de una solución. Una de las ventajas es que está bien desarrollada y es posible estimar parámetros desconocidos.

Investigar un sistema electroquímico consiste en mantener ciertas variables de la celda electroquímica constantes, y observar como las restantes (en general corriente, potencial o concentración) varían con los cambios de las variables controladas. La información acerca de una reacción de electrodo generalmente se obtiene determinando la corriente en función del potencial aplicado. La corriente se obtiene en función del tiempo, y, dado que el potencial también varía en el tiempo, los resultados de las curvas voltamétricas suelen ser potencial vs corriente.

El concepto de polarización de un electrodo tiene dos significados en electroquímica:

1. El cambio en el potencial del electrodo cuando circula corriente.
2. La medida cuantitativa,  $\Delta E$ , del corrimiento del potencial del electrodo E relativo al valor de equilibrio  $E_0$  que ocurre bajo un flujo de corriente.

Una celda electroquímica típica está formada por tres electrodos: electrodo de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE) y un contra electrodo o electrodo auxiliar (CE). El electrodo de referencia es un electrodo estable y con un valor de potencial reproducible, utilizado para medir potenciales de otros electrodos. El potencial del electrodo de trabajo es controlado respecto del de referencia, el cual debe ser colocado lo más cerca a este cómo es posible. Esto generalmente se logra utilizando un capilar de Luggin en la celda, con el extremo

cercano al electrodo de trabajo. Una imagen de esto se muestra en la Figura 2.37. El dispositivo para medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia debe tener una alta impedancia para que no circule prácticamente corriente entre ellos. En la superficie del electrodo de trabajo tienen lugar los cambios electroquímicos de estudio. Para ello se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre (WE) y (RE) de modo de forzar los procesos de oxidación o reducción. En el contra electrodo se realiza la medición de corriente del proceso que está ocurriendo en la celda electroquímica (la corriente circula entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo a través de la solución de electrolito). El contra electrodo debe tener un área mucho mayor que el electrodo de trabajo para evitar la polarización y que la reacción en este interfiera en la respuesta del electrodo de trabajo. En el tercer electrodo, el de referencia (RE), no circula corriente y sólo se controla el potencial del electrodo de trabajo.

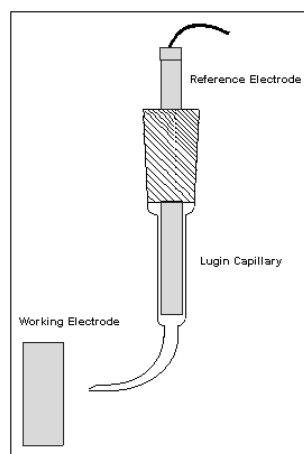
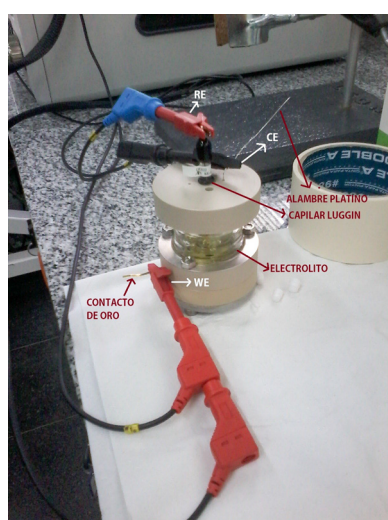


Figura 2.37: Capilar de Luggin mediante el cual se acerca el electrodo de referencia del de trabajo. Imagen disponible en <https://www.gamry.com/application-notes/electrodes-cells/reference-electrodes/>

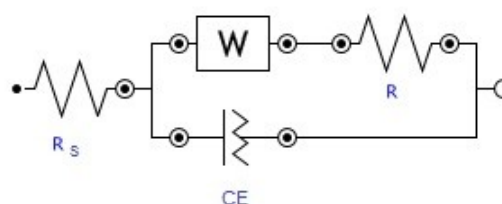
Se muestra en la Figura 2.38 una foto de la celda utilizada para el presente trabajo, y el circuito representativo. La muestra sobre la cual se quiere realizar la reacción redox se coloca por debajo del electrolito, en el presente trabajo: NWAg/ITO, NWAg+GO/ITO y GO/ITO. Además, sobre ella se ubica un contacto de oro para poder conectar a este el electrodo de trabajo. Con el mismo criterio, se utiliza un alambre de platino para conectar el electrolito al contra electrodo.

El potenciostato es el instrumento encargado de controlar el potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. En la actualidad, estos dispositivos permiten aplicar distintas funciones de potencial al electrodo de trabajo que generan distintos tipos de respuesta en corriente, siendo la más popular la voltametría cíclica. En el presente trabajo se utilizó el potenciostato NOVA, junto con el software (AutoLab NOVA) que provee la empresa para la realización de las medidas y ajustes correspondientes.

Un parámetro importante a tener en cuenta en este tipo de circuitos es la impedancia del electrodo, la cual es una medida de resistencia u oposición que presenta el circuito a una corriente cuando se aplica una tensión alterna<sup>127</sup>.



(a)



(b)

Figura 2.38: a) Foto de la celda utilizada para medidas electroquímicas. b) Circuito que representa el arreglo experimental utilizado:  $R_s$  es la resistencia de la solución (electrolito),  $W$  el electrodo de trabajo,  $R$  la resistencia a medir (de la muestra) y  $CE$  el contra electrodo.

## Voltametría cíclica

En la Voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la Figura 2.39. El potencial varía linealmente desde  $E_0$  hasta  $E_f$ , cuando alcanza este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial

vuelve a su valor original  $E_0$ . Los potenciales en los que tiene lugar esta inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio designados en un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada de una o más especies. Un voltamperograma típico de una reacción reversible se muestra en la Figura 2.40. De este gráfico uno suele determinar las corrientes de oxidación y reducción, las cuales tienen la misma magnitud en un proceso reversible. Otro dato que se puede obtener es la diferencia de energía o voltaje ( $\Delta V = V_a - V_c$ ). El valor ideal de esta cantidad es de 59 mV aproximadamente. La velocidad de barrido usada generalmente se encuentra entre los pocos mV/s hasta 100 V/s. Para especies reversibles, la curva es independiente de la velocidad de barrido de potencial.

Otra de las curvas que se estudian en electroquímica son las de impedancia del circuito, o "Nyquist plot", las cuales presentan la componente imaginaria de la impedancia  $Z_{im}$  versus la real  $Z_{re}$  para diferentes valores de frecuencia  $\omega$ . Se muestra la curva típica para un circuito como el de la Figura 2.38b en la Figura 2.41. Se observa en la misma los diferentes regímenes que dominan en el circuito para bajas y altas frecuencias. Mediante el ajuste de esta curva con el circuito de la Figura 2.38b, se obtiene tanto la resistencia de la solución (electrolito)  $R_S$ , como la del electrodo en cuestión  $R$ .

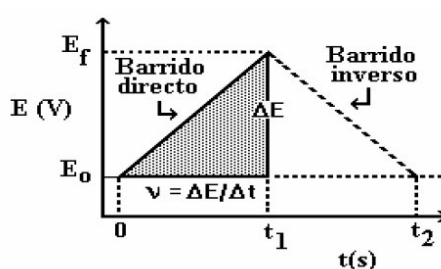


Figura 2.39: Señal suministrada a la celda.

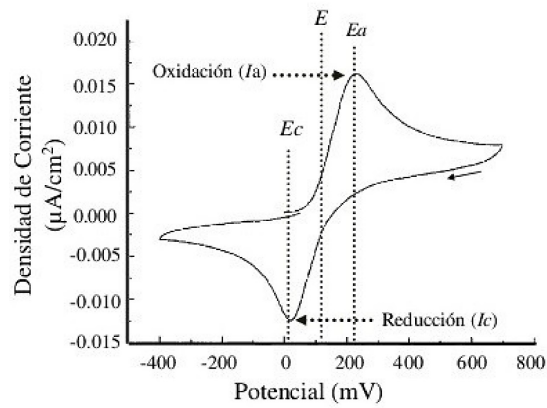


Figura 2.40: Voltagrama de una reacción reversible. Se observa el potencial y corriente correspondiente a la oxidación y reducción de la muestra.

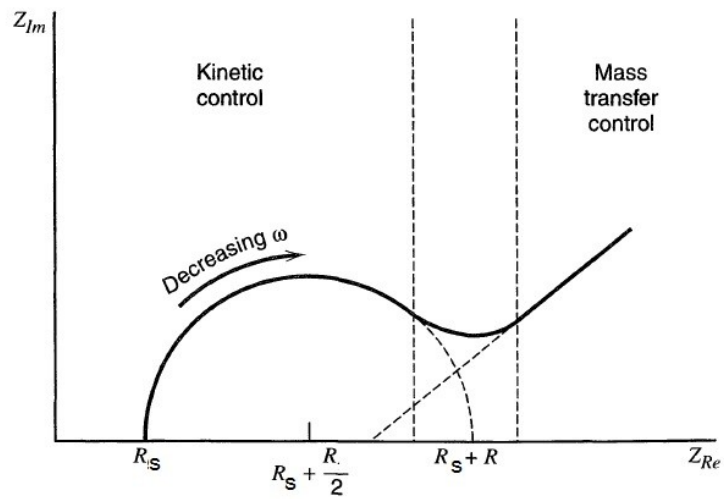


Figura 2.41: Plot de impedancia para un sistema electroquímico, con  $R_s$  la resistencia de la solución electrolito y  $R$  la resistencia del electrodo utilizado. Regiones de transferencia de masa y control cinético se encuentran a bajas y altas frecuencias respectivamente.

## Propiedades Eléctricas

La conductividad eléctrica es la capacidad que tienen las sustancias para permitir el paso de corriente eléctrica a través de ellas, refleja la facilidad que tienen los portadores de carga (electrones, huecos) para moverse a través de la sustancia así como el número de portadores de carga que poseen. La conductividad eléctrica se considera un indicador muy sensible del grado de restauración de la conjugación electrónica que se produce tras la reducción del óxido de grafeno, ya que pasa de ser un material aislante eléctrico (óxido de grafeno) a un material conductor.

Para determinar la conductividad eléctrica se empleó el método de Van der Pauw que consiste en aplicar una corriente en un lado de la muestra de geometría cuadrada (por ejemplo en el lado 1-2) y medir el voltaje en el lado opuesto (lado 3-4), para así calcular su resistencia por la ley de Ohm:

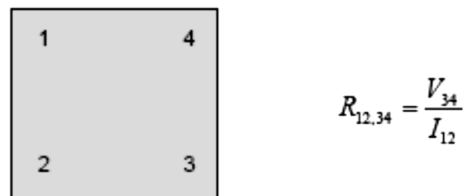


Figura 2.42. Ley de Ohm y esquema de muestra con la numeración de sus laterales.

En su trabajo, van der Pauw demostró que la resistencia de muestras con formas arbitrarias se puede determinar a partir de dos de estas resistencias (una medida a lo largo de un borde vertical y otra a lo largo de un borde horizontal), pudiendo calcular la resistencia real,  $R_s$ , como:

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-\pi R_{23,41}/R_s} = 1$$

La conductividad eléctrica,  $\sigma$  viene dada por la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_s A}$$

Siendo  $L$  la longitud del filme y  $A$  su área transversal.

Las medidas se realizaron utilizando una estación de prueba de cuatro puntas, en un rango de temperaturas entre 150 K y 300 K. Un nano voltímetro HP6517A marca Keithley 6221DC y un controlador de temperatura Lakeshore 330. Los contactos eléctricos para las medidas

en todo el film se hicieron aplicando pintura de plata sobre electrodos de cobre. La distancia entre electrodos era de 2 mm aproximadamente.



## **CAPITULO III      Resultados y discusión**

## Resultados y discusión

### Caracterización del Óxido de Grafeno (GO)

Debido al método utilizado para la síntesis del GO, es de esperar que éste se encuentre altamente oxidado, es decir, con alto contenido de grupos funcionales oxigenados en su estructura. Una vez depositado el GO debe reducirse o eliminar los grupos funcionales que permitieron hacerlo procesable. Para obtener óxido de grafeno reducido (rGO), como se detalló en la sección *Experimental: Reducción de los films de Óxido de Grafeno (rGO)*, se utilizaron diferentes métodos de reducción, tales como: tratamientos térmicos en ultra alto vacío con control de temperatura, con radiación UV, tratamientos catalíticos y también con agentes biológicos: bacterias electrogénicas de género (*Geobacter*).

La caracterización de los films de GO obtenidos requiere del estudio integral de distintos tipos de espectroscopías y microscopías que permita analizar y constatar distintas características y propiedades de interés. Entre las más importantes se encuentran el cubrimiento de los depósitos; el tamaño, forma y espesor de las láminas; el grado de oxidación de la muestra; y cantidad y tipo de defectos en la estructura. Es importante estudiar cada uno de estos aspectos para conocer las virtudes y defectos del proceso de producción.

A continuación se presentan todas las caracterizaciones realizadas para los diferentes métodos de reducción: Estudiando el aspecto por SEM, la densidad de defectos por espectroscopia Raman y el grado de reducción por XPS. En la literatura actualmente no hay un estudio sistematizado sobre el GO debido a que existen muchos tipos de óxido de grafeno. Es por ello que en este trabajo en el afán de comprender a escala nanométrica las propiedades fisicoquímicas del óxido de grafeno, se realizó un estudio sistemático utilizando el mismo óxido de grafeno de partida, y cambiando el método de reducción. Los cuales pueden ser en mayor o menor medida más eficientes en la reducción, (eliminar más especies oxigenadas) y/o introducir defectos. Como así también de acuerdo a la aplicación en la cual se busca utilizar la plataforma, estos grupos y/o defectos en la red pueden utilizarse como sitios de anclaje, y la manera de optimizar y regularlo es por medio de distintos tipos de tratamientos de reducción.

## Aspecto y morfología de los films. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se puede observar el aspecto de la deposición de las láminas sobre el sustrato.

Se presentan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido para tres tipos diferentes de tratamientos de reducción del óxido de grafeno. Como se observa el grado de cubrimiento de los films de rGO sobre el sustrato es alto.

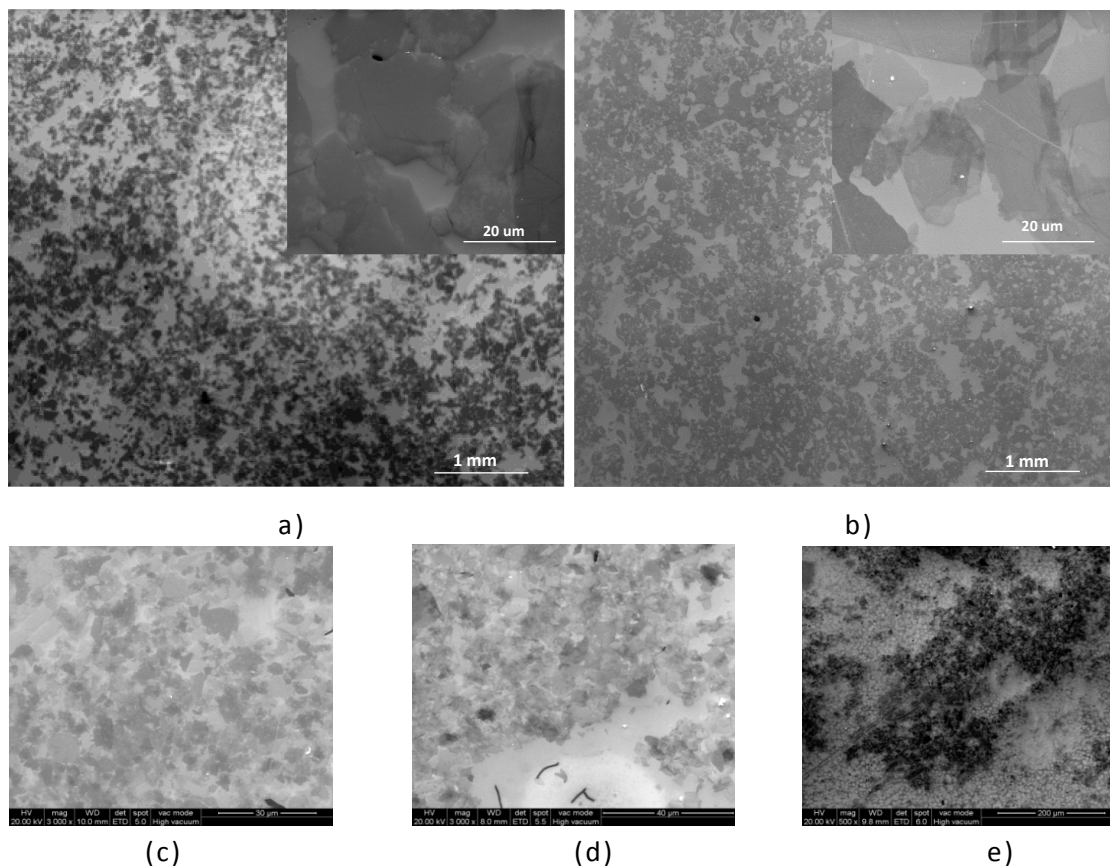


Figura 3.1: Imágenes SEM de GO sobre Si/SiO<sub>2</sub> antes y después de distintos tratamientos. (a) GO sin tratamiento a magnificación 5000x y 90x respectivamente. (b) GO después del tratamiento térmico en UHV ( $10^{-8}$  torr) a 600°C (CO<sub>r</sub>GO) a magnificación 5000x y 90x respectivamente. (c) rGO tratado con temperatura (1000°C) en alto vacío, (d) rGO tratado con Geobacter. (e) rGO tratamiento con radiación UV.

## Espectroscopia Raman

En el presente trabajo se utilizó esta técnica para identificar distintos tipos de grafeno, estudiar el grado de reducción y la densidad de defectos.

La caracterización por espectroscopia Raman se realizó a temperatura ambiente con un microscopio Raman confocal LABRAM-HR Horiba Jobin-Yvon con un láser con una longitud de onda excitación de 632,8 nm (potencia láser de 5,5 mW) y una lente objetiva 100x con apertura numérica (NA) de 0,9 y una resolución espectral:  $1\text{cm}^{-1}$ . Se realizaron 20 mediciones en distintas zonas de cada muestra. La información espectral proviene de un área de  $1\ \mu\text{m}^2$ .

Se muestra en la Figura 3.2 el espectro Raman del GO antes y después del tratamiento de reducción en temperatura,  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , en ultra alto vacío (UHV). Como se mencionó anteriormente, la relación entre las intensidades de las bandas D y G está asociada con la relación de hibridación de carbono  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ . Los espectros fueron ajustados utilizando 2 Lorentzianas (bandas D y G). El espectro Raman también presenta una disminución de la intensidad de la banda D, la cual se asocia con la densidad de defectos en la red. En la Tabla 1 se presentan la energía de las bandas D y G para cada muestra. Se observa una disminución de la densidad de defectos para el rGO respecto del GO sin tratamiento de reducción.

La magnitud de la intensidad de la banda D con respecto a la G indica la cantidad de desorden estructural que presenta una muestra gráfrica. Otro indicador es una mejor definición de la banda 2D en grafitos muy ordenados, mientras que dicha banda se ensancha y pierde intensidad con el aumento del desorden. En muestras con baja densidad de defectos y apilamiento ordenado, las características de la banda 2D permiten estimar el número de capas de que consta una lámina de grafeno, es decir, si es una monocapa pura de grafeno, bicapa, multicapa o grafito (más de 10 capas).

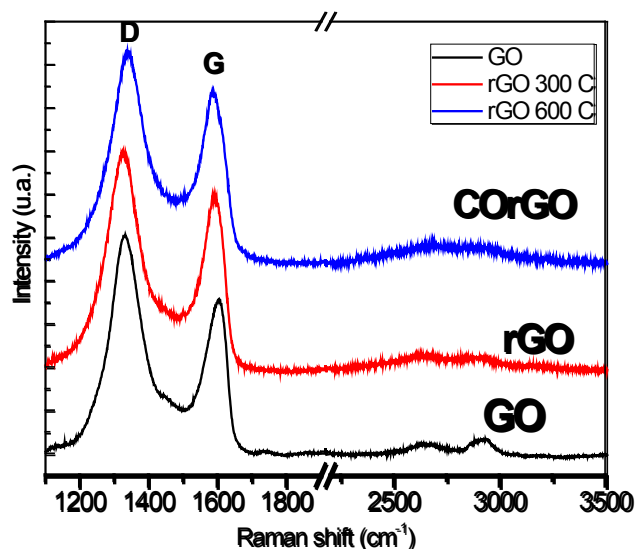


Figura 3.2: Espectro Raman de GO antes y después del tratamiento térmico de reducción en UHV: GO, GO tratado a 300°C (rGO), y GO tratado a 600°C (CO<sub>r</sub>GO).

	GO	rGO	CO <sub>r</sub> GO
D peak (cm <sup>-1</sup> )	1326.8	1331.9	1336.8
D peak FWHM (cm <sup>-1</sup> )	124.7	129.88	137.31
G peak (cm <sup>-1</sup> )	1604,4	1597,9	1595,9
G peak FWHM (cm <sup>-1</sup> )	78.03	69.96	85.59
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	2.24 ± 0.02	2.15 ± 0.02	2.01 ± 0.02
2D peak (cm <sup>-1</sup> )	2642.1	2633.2	2630.1
I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	0.23 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.37 ± 0.02

Tabla 1: numeros de onda para los máximos de intensidad D y G, FWHM para las bandas D y G, Relación de intensidades I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. Posición e intensidad de la banda 2D.

Otro parámetro a considerar, derivado del espectro Raman, es la relación de las intensidades máximas de D y G (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), ya que proporciona información sobre el desorden estructural y la presencia de defectos en el carbón. Además, a partir de este parámetro se puede obtener un valor de diámetro de cristalito (L<sub>a</sub>), aplicando la ecuación Cançado et al, con λ como la longitud de onda del láser utilizado<sup>128</sup>:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad \text{Ec. 3.1}$$

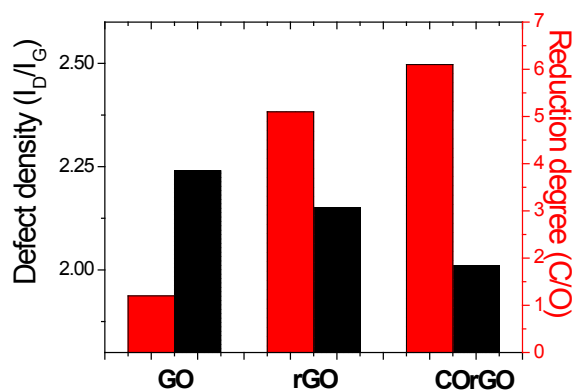


Figura 3. 3: Densidad de defectos en función de la temperatura de tratamiento.

Muestras	$L_a$ (nm)
GO	17.18
rGO	17.92
COrGO	19.15

Tabla 2: Tamaño del dominio  $sp^2$  en función de la temperatura del tratamiento en UHV.

Se presentan algunos de los espectros obtenidos de espectroscopia Raman para las muestras tratadas en temperatura, en alto vacío, variando la temperatura a la cual se realizó el tratamiento. Variando desde temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$ . Con el fin de ver la variación de la densidad de defectos a medida que se incrementa la temperatura y la muestra se reduce, se graficó el cociente del área bajo las curvas, asociadas a las bandas D y banda G. Se observa en la Figura 3.4b que la densidad de defectos disminuye a medida que se incrementa la temperatura. Por otro lado si tenemos en cuenta la posición de la banda D, y se tiene en consideración la Figura 3. 4c, se puede observar que existe un corrimiento de la posición máxima de la banda D hacia frecuencias mayores, lo cual está asociado con un mayor grado de reducción, lo cual ocurre a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento del GO.

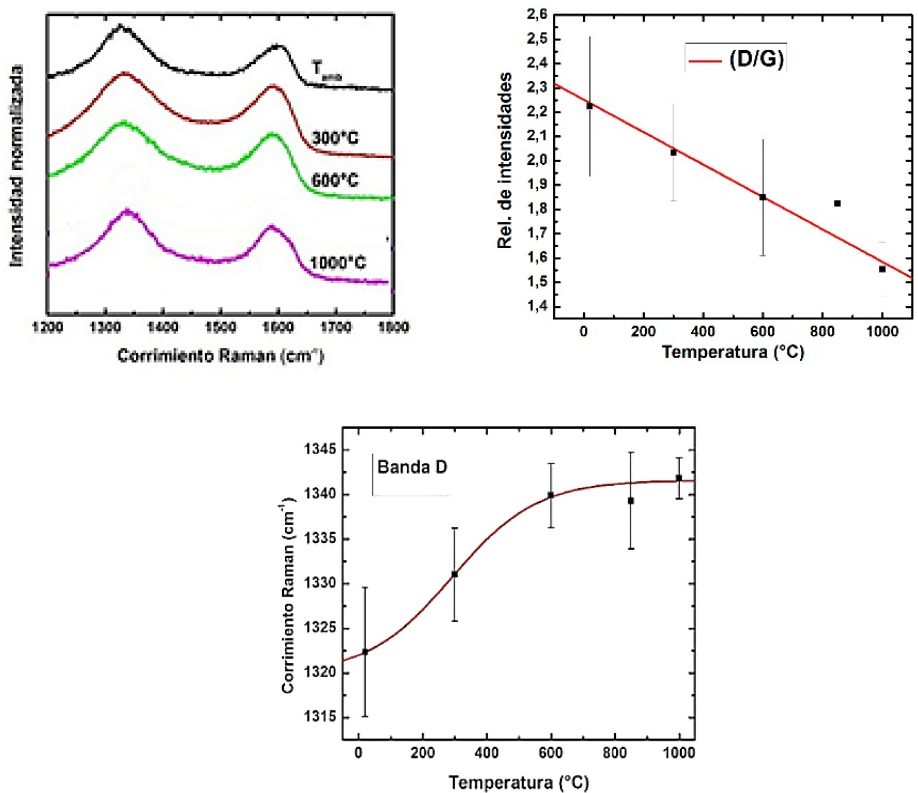


Figura 3.4 a) espectros Raman del GO en función de la temperatura de tratamiento. b) Relación de bandas D/G vs la temperatura de tratamiento. c) corrimiento de la posición del máximo de la banda D vs la temperatura.

Como se mencionó anteriormente en la sección *Tratamientos de reducción*, para la reducción con bacterias *Geobacter* se realizaron 3 tiempos diferentes de incubación para las muestras de GO. Se presentan los espectros Raman obtenidos para cada tiempo en la Figura 3. 5.

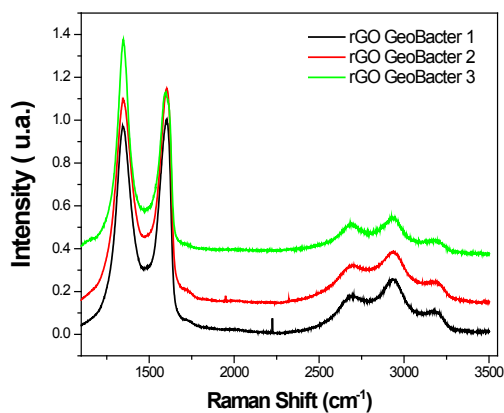


Figura 3.5. Espectros Raman del GO reducido en función del tiempo de incubación en el cultivo de *Geobacter*.

En base a los resultados obtenidos anteriormente para los tratamientos térmicos (corrimientos en las bandas, variación en la señal global, variación en la relación D/G). Se puede analizar el comportamiento de las presentes muestras.

Con respecto a las muestras rGO reducidas con clústeres de Ag y radiación UV, y con Geobacter, las relaciones D/G son aproximadamente de 2,2-2,4 lo cual coincide con las relaciones observadas para las muestras tratadas a baja temperatura (300°C). Sin embargo, la frecuencia a la que se observa la banda D es coincidente con las frecuencias a las que se observa en las muestras tratadas a altas temperaturas. En conclusión, se observa que para todos los tratamientos existe una disminución en la densidad de defectos en función de los tratamientos de reducción.

## Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

El estado químico de los elementos en el GO se analizó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los espectros XPS se obtuvieron en la línea Antares en el sincrotrón Soleil, París, Francia. Se utilizó un ondulator como fuente de rayos X sintonizada a 350eV al medir la línea C1s y a 600 eV al medir la línea O1s. Los electrones fueron recolectados por un analizador Scienta.

Se ha demostrado que las funcionalidades de oxígeno presentes en las láminas de GO tienen el efecto de transformar gran parte de los átomos de carbono originalmente hibridizados por  $sp^2$  de la red de grafeno a un estado hibridizado  $sp^3$ . Como consecuencia, la conjugación electrónica de la lámina disminuye lo que resulta en una menor conductividad eléctrica<sup>129</sup>. Cuando el GO se reduce y se eliminan los grupos que contienen oxígeno, la unión  $sp^2$  y la conjugación electrónica se restauran progresivamente y por lo tanto aumenta la conductividad eléctrica<sup>130</sup>.

La reducción de las láminas de GO se caracterizó mediante XPS de alta resolución. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el tratamiento térmico en Ultra Alto Vacío (UHV). El análisis mostrado sobre este método se realizó también para los otros métodos de reducción, cuyos resultados se presentaran más adelante.

La Tabla 3 muestra la relación atómica C/O obtenida de los espectros *surveys* XPS de las muestras de GO preparadas y después de dos tratamientos de recocido en condiciones de ultra alto vacío ( $10^{-10}$  Torr). El primer tratamiento fue durante 7 horas a 300°C en las condiciones de UHV de la cámara (rGO300). En el segundo tratamiento la muestra se trató entonces a 600°C durante otras 3 horas en las



mismas condiciones de UHV (CO<sub>r</sub>GO). La reducción de las muestras se confirma por el aumento de la relación C/O mostrada en la Tabla 1.

Muestra	Relación C/O
GO	1.2
rGO	5.1
CO <sub>r</sub> GO	6.1

Tabla 3: Muestras y relación Carbono-Oxígeno.

La Figura 3. 6 muestra la línea C1s del espectro XPS de la muestra GO como se prepara y después de diferentes tratamientos de reducción. El ancho del pico disminuye después de cada tratamiento, pero contrariamente a lo que se ha demostrado anteriormente por otros autores<sup>131, 132, 133, 134</sup> que el espectro C1s de los láminas de GO preparados muestra dos picos debido a la alta proporción de grupos funcionales de oxígeno presentes, en nuestra muestra sólo se observa un pico ancho, lo que indica que la proporción de grupos funcionales de oxígeno en la muestra es pequeña. Con el fin de cuantificar esta observación se ajustó la curva C1s de los espectros utilizando una forma de pico Gaussiano-Lorentziano después de realizar una corrección de fondo tipo *Shirley*. Las líneas C1s XPS de la muestra GO se pueden ajustar con 4 componentes. Un pico de carbono sp<sup>2</sup> centrado aproximadamente a 284,6 eV (enlaces C-C), un pico P1 a 285 eV que representa carbono sp<sup>3</sup> hibridado<sup>135</sup>. Un pico P2 a 286,7 eV y un pico P3 a 288,5 eV, que corresponden a átomos de carbono unidos a uno o más átomos de oxígeno, ya que los átomos de oxígeno electronegativos inducen una carga positiva sobre un átomo de carbono. El ancho a mitad de altura (FWHM) de estos picos y la cola hacia una mayor energía, indican que se superponen las contribuciones de una variedad de diferentes configuraciones de enlace de carbono. Los cálculos teóricos han asignado el pico P2 a los grupos de borde epoxi, éter, hidroxilo, carbonilo y carboxilo<sup>136</sup>. Mientras que el pico P3 se origina a partir de un par epoxi, un par epoxi-hidroxilo y un carboxilo. Los espectros C1s de rGO y CO<sub>r</sub>GO están ajustados con sólo tres componentes. Se observa que los tratamientos térmicos en condiciones de ultra alto vacío producen la disminución del pico P1 y el aumento del sp<sup>2</sup> (ver Figura 3. 7), lo que también es consistente con el aumento observado de la relación atómica C/O, mientras que el Pico P3 desaparece después del primer tratamiento. El aumento en el orden y homogeneidad en el entorno químico del carbono sp<sup>2</sup> se refleja en el estrechamiento de la banda correspondiente (FWHM de ~ 1,2 eV para GO, ~ 0,9 eV para rGO y ~ 0,6 eV para CO<sub>r</sub>GO).

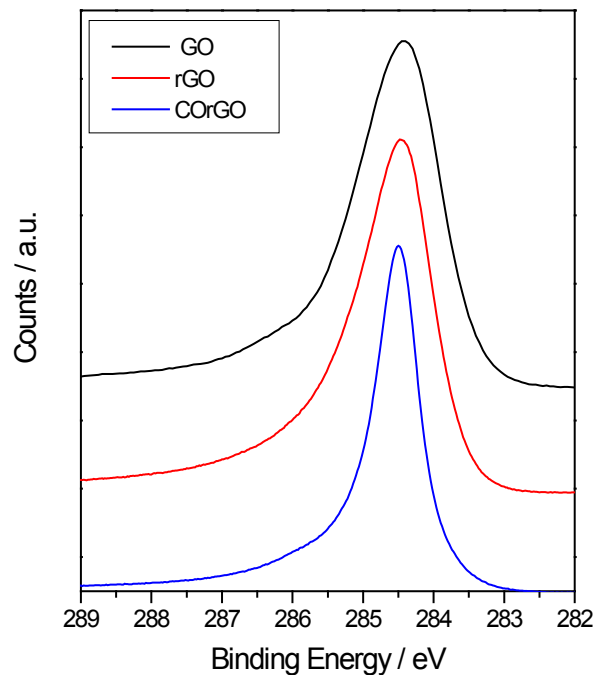


Figura 3.6. Espectro XPS para la línea C 1s de las muestras de GO antes y después del tratamiento de reducción en UHV.

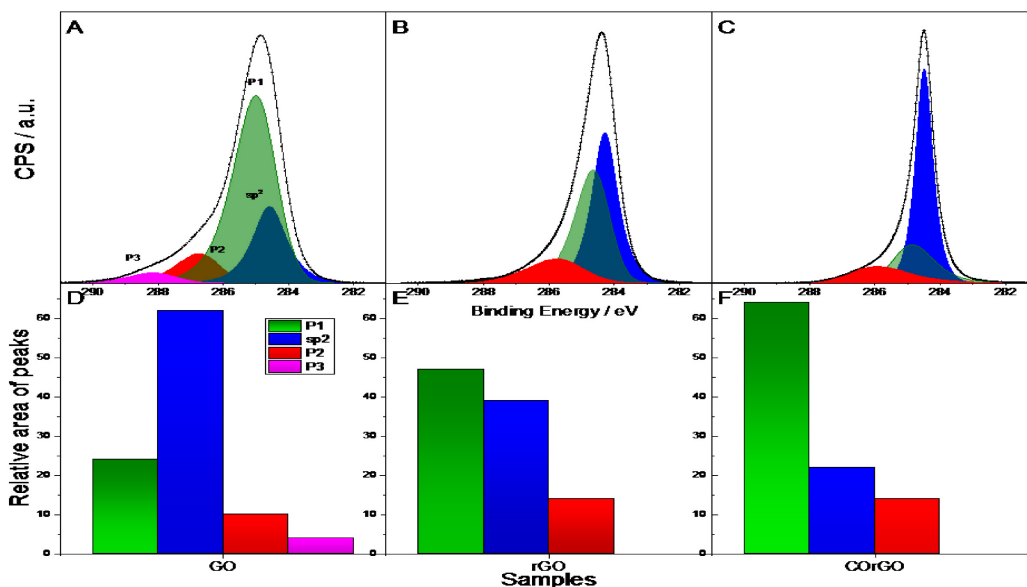


Figura 3. 7: Espectro XPS C 1s y las componentes ajustadas para: (a) GO, (b) GO tratado a 300°C en UHV, (c) GO tratado a 600°C en UHV. Áreas relativas para cada componente sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, p1, p2, para las tres temperaturas, d),e),f) respectivamente.

La Figura 3.8 muestra el espectro de O1s de las muestras. Se observa una gran disminución de la intensidad máxima después de cada

tratamiento térmico y se observa que aquellas especies de oxígeno con energías de unión inferiores se eliminan primero. También está presente una pequeña contribución de los átomos de oxígeno del SiO<sub>2</sub>.

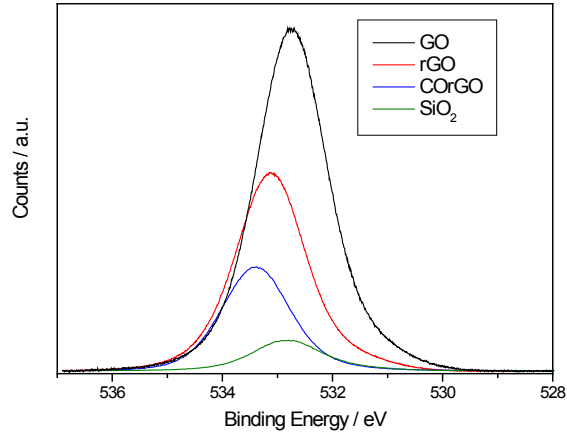


Figura 3. 8. Espectros de XPS de alta resolución del pico O 1s de las muestras GO.

Se presentan los espectros de XPS obtenidos para tres temperaturas distintas de tratamientos en alto vacío, temperatura ambiente, 300°C, 600°C y 1000°C. Con sus correspondientes ajustes de las componentes  $sp^2$ ,  $sp^3$ , p1 y p3. Se muestran los espectros y sus análisis correspondientes en las Figuras 3.9 y 3.10, para una energía de fotón incidente de 284 eV. Se observa cómo se eliminan las especies oxigenadas a medida que se incrementa la temperatura, en tanto que el ancho del pico de la línea del C1s disminuye también. Cuando se realiza la relación entre áreas del carbono con el pico del oxígeno, tal como se mencionó con anterioridad, se obtiene el cociente de C/O que se relaciona con el grado de reducción de la película de óxido de grafeno.

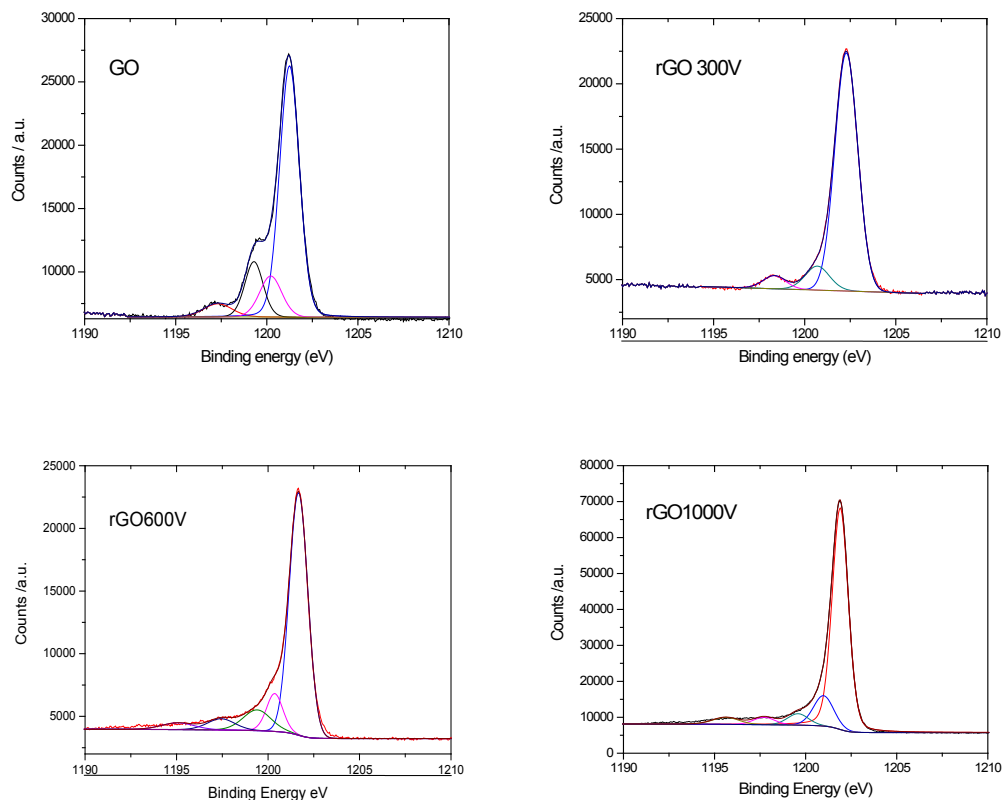


Figura 3.9: Línea C1s de espectros XPS para tres temperaturas distintas de tratamientos en alto vacío (HV): a) GO temperatura ambiente, b) rGO 300°C, c) rGO 600°C y d) rGO 1000°C.

Con el fin de cuantificar y siguiendo el análisis realizado anteriormente para las muestras reducidas en UHV y temperatura se ajustó la curva C1s de los espectros utilizando una forma de pico Gaussiano-Lorentziano después de realizar una corrección de fondo tipo *Shirley*. En la Figura 3.10 se observa que los tratamientos térmicos en condiciones de alto vacío producen aumento de la relación atómica C/O.

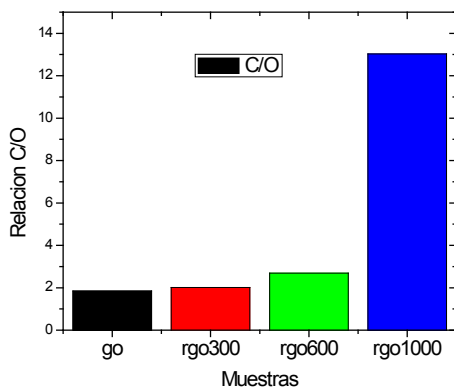


Figura 3.10: a) Relación C/O para las muestras tratadas en temperatura en alto vacío. GO, rGO300, rGO600 y rGO1000.

Como se mencionó al comienzo de la sección actualmente no hay un estudio sistemático sobre el óxido de grafeno GO debido a que existen muchos tipos de óxido de grafeno, tantos como materiales de partida y síntesis. Motivo por el cual en este trabajo en el afán de comprender a escala nanométrica las propiedades fisicoquímicas del óxido de grafeno, se realizó un estudio sistemático utilizando el mismo óxido de grafeno de partida, y cambiando el método de reducción. A continuación en la siguiente tabla, la cual se elaboró en base a diferentes trabajos en la literatura, se presenta el tipo de muestra, método de reducción utilizado, relación de áreas ID/IG obtenido por espectroscopia Raman, y la relación carbono-oxígeno obtenido por XPS.

Muestras	Método de reducción	Tipo de film	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	Relación C/O (XPS)
GO *	non	Vacuum filtration method (VFM)	2.15	0.31
GO, N2H4 *	GO, N2H4	Multilayer (ML) (VFM)	2.08	0.39
GO,NaOH *	GO, NaOH	ML (VFM)	1.7	0.28
GO,NaBH4 *	GO,NaBH4	ML (VFM)	1.9	0.45
GO solvothermal *	solvothermal	ML (VFM)	2.1	0.17
GO High T *	High temperature	ML (VFM)	2.4	0.36
GO-Two-step *	Two-step	ML (VFM)	1.6	0.3
rGO1 **	GO:H, hydrazine	LB monolayer	1.64	30.6
rGO2 **	GO:H, hydrazine, acid	LB monolayer	1.74	32.3
rGO3 **	GO:H, hidrazine, acid, annealing	LB monolayer	1.25	>500
“interacting” rGO (CIRGO) ***	GO:B, hidrazine	ML	$\frac{N}{R}$	6.66
GO (our samples)	non	LB monolayer	2,24	1.2
rGO1 (our samples)	GO,annealing 300°C UHV	LB monolayer	2,15	5.1
rGO2 (our samples)	GO,annealing 600°C UHV	LB monolayer	2,01	6.1
rGO-UV (our samples)	UV	LB monolayer	1,44	2.15
rGO-CAT (our samples)	catalytic	LB monolayer	1,29	1.18
rGO-BIO (our samples)	Geobacter (bio-agent)	LB monolayer	1,58	1.19

Tabla 4: Muestras en función del método de reducción, tipo de muestra, Densidad de defectos relación C/O, y conductividad. Realizada en base a las siguientes referencias en la literatura<sup>137,138,139</sup>

Como puede observarse en la tabla 4, no existe una relación directa entre el material de partida, el tipo de reducción, la densidad de defectos y el grado de reducción.

En la Figura 3.11 se muestra en un eje la densidad de defectos obtenida a partir de los espectros por espectroscopia Raman, y en el otro eje, la relación C/O que se calculó a partir de los espectros obtenidos por XPS, para las muestras estudiadas en este trabajo para los distintos tipos de tratamientos de reducción.

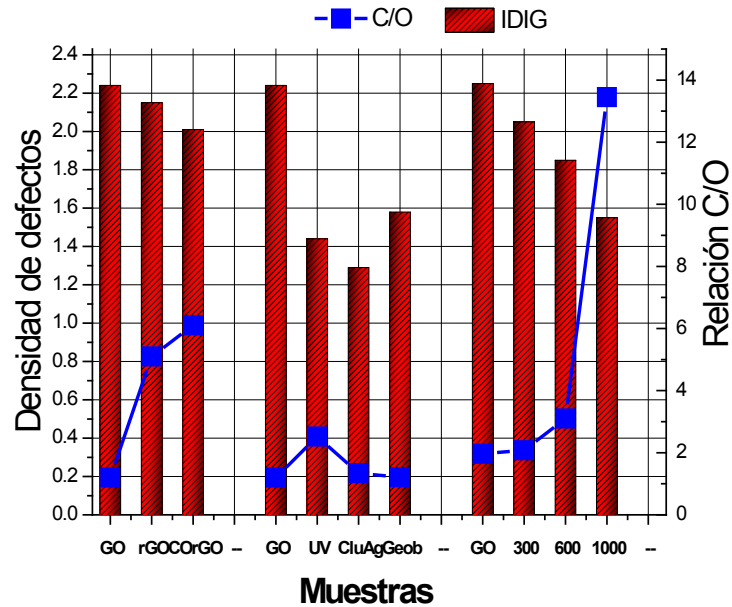


Figura 3.11. Densidad de defectos obtenida por el cociente de las bandas D y G, y relación carbono oxígeno, para las muestras tratadas con los diferentes tratamientos de reducción.

Como se observa se presentan resultados de tratamientos en temperatura en UHV, donde se muestra que a medida que se incrementa la temperatura, la densidad de defectos disminuye y la relación carbono oxígeno se incrementa notablemente con respecto a los valores obtenidos para el óxido de grafeno. No siendo este el caso para los métodos de reducción catalíticos, con radiación y con bacterias Geobacter, en donde se obtuvieron muy bajas densidades de defectos. Sin embargo no hubo cambios considerables en la relación carbono oxígeno. Por otra parte para los tratamientos en temperatura en alto vacío, en el cual se varió gradualmente la misma, hay un comportamiento lineal decreciente en la densidad de defectos vs la temperatura y un incremento en la relación carbono oxígeno a mayores temperaturas de tratamiento. Por lo cual a estas muestras tratadas a alta temperatura en ultra alto vacío, con baja densidad de defectos, y alta relación carbono oxígeno se le realizaron medidas de conductividad eléctrica, que se detallan en la sección siguiente.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización para óxido de grafeno reducido con el tratamiento térmico en ultra alto vacío. El cual como vimos previamente es el método que resulto ser mejor en cuanto a la menor densidad de defectos y mayor relación carbono oxígeno y método por el cual hay un estudio sistemático con el tratamiento y los incrementos en la relación C/O y la densidad de defectos. Por lo cual en la sección siguiente nos centramos en este método para continuar elucidando las propiedades fisicoquímicas, a partir del estudio mediante otras técnicas como: AFM, Espectroscopía de fotoemisión de rayos X resuelto a escala nanométrica (NANO XPS), medidas de conductividad, y propiedades ópticas y térmicas mediante nanoespectroscopía IR y *Laser printing*.

## Microscopía de fuerza atómica

Por la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) se observa la diferencia en el espesor de las muestras antes y después de los tratamientos de reducción. La muestra denominada COrGO resulta más delgado que la muestra GO, alcanzando entre 1,3 y 1,8 nm de espesor después del tratamiento de reducción a 600°C en UHV, el cual es muy cercano al valor esperado<sup>140</sup> para muy pocas capas óxido de grafeno reducido (entre 2 y 3) (Ver Figura 3. 12). También se observa cómo cambia la corrugación en las muestras antes y después del tratamiento de reducción.

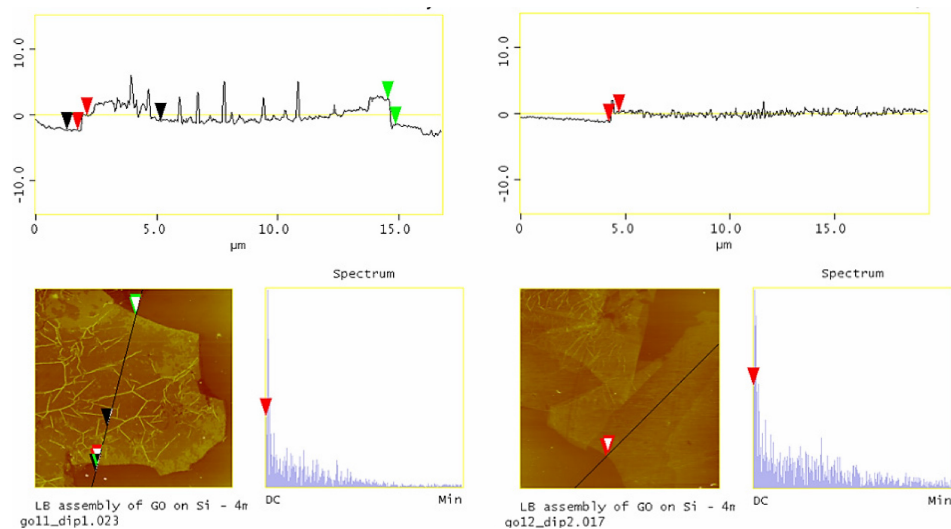


Figura 3.12: Imágenes y análisis de la sección transversal tomadas por AFM de GO y GO tratado a 600°C en UHV (COrGO).

## Espectroscopía de fotoemisión de rayos X resuelta espacialmente (NANO XPS).

Los experimentos de nano-XPS se realizaron con un haz focalizado de 30 nm utilizando lentes de Fresnel. Se obtuvo la Figura 3.13, la cual se obtuvo cuando se integra el área total del pico C1s cambiando el haz con un paso de 5nm. Se obtuvieron varias de estas imágenes en diferentes posiciones de la muestra. Los resultados obtenidos en todos los puntos analizados se presentan en la Figura 3.13. Aunque se obtiene un mapa de intensidades, estas diferencias no se deben a diferentes especies de carbono como se observa en los espectros normalizados de la Figura 3.13a, b, donde se tienen las líneas de C1s de los espectros XPS tomada en dos puntos diferentes de la muestra como se indica en la Figura 3.13. Como se puede ver en el espectro normalizado (Figura 3.13.a, b) la forma del pico C1s es el mismo para los dos puntos de la muestra y las diferentes intensidades visto en la Figura 3.6.a es sólo una consecuencia de la cantidad de átomos de carbono en cada región.

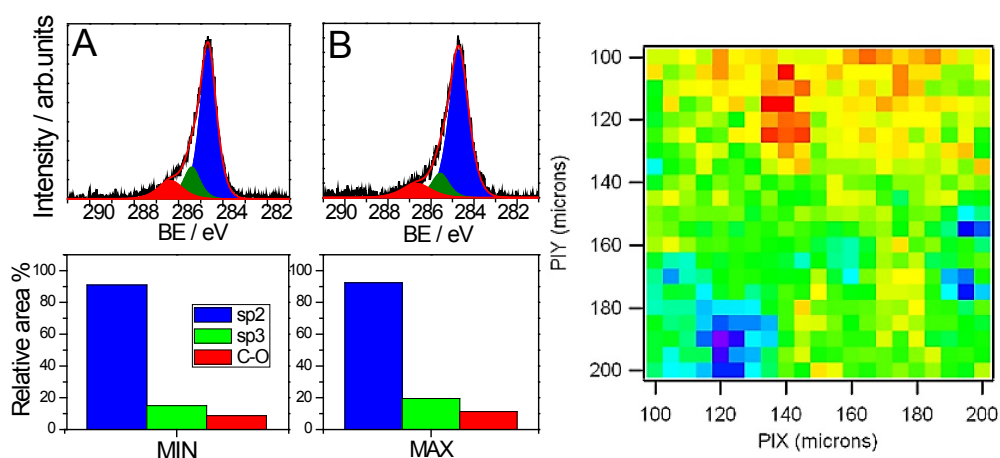


Figura 3.13. Línea C1s de espectros XPS tomados con Zone Plate (haz focalizado de aproximadamente 30 nm de tamaño) de la muestra luego de ser tratada a 600°C en ultra alto vacío tomados en dos zonas diferentes de las muestras.



## Conductividad de los films de GO y rGO

Las medidas de las curvas corriente-voltaje se realizaron en el Centro Atómico Bariloche en colaboración con el grupo del Dr. Rodolfo Sánchez, mediante una estación de prueba y un nanomanipulador de cuatro puntas ubicadas a 20 micras de distancia sobre una lámina individual de GO. También se realizó una medida global sobre todo el film, arrojando un valor similar, lo cual significa que las láminas están mayormente conectadas entre sí. Las curvas corriente-voltaje obtenidas para GO, rGO y COrGO se muestran en la Figura 3.14. Para la muestra GO y reducida a 300°C, se observa un comportamiento semiconductor. Mientras que la muestra altamente reducida COrGO exhibe un comportamiento óhmico. Esto está asociado con la pureza y el grado de reducción química del material.

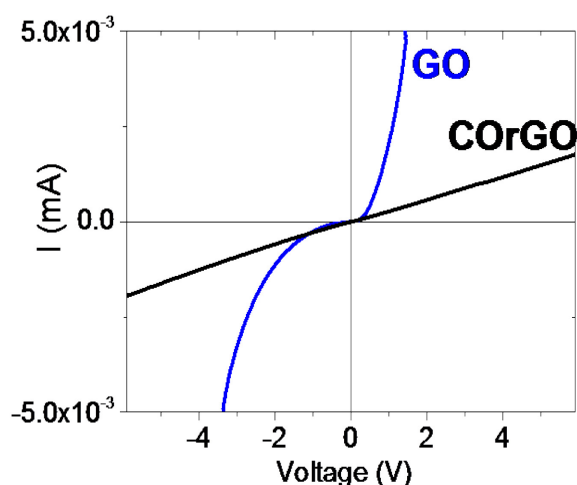


Figura 3.14: Medida de la conductividad de las muestras GO, GO tratado a 300°C en UHV (rGO) y GO tratado a 600°C en UHV (COrGO).

En la Figura 3.15 se representa gráficamente la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) como una función de la temperatura usando un valor de corriente constante de 50  $\mu\text{A}$ . Se observan valores bajos de resistividad, que aumentan cuando la temperatura disminuye. La muestra rGO presenta un comportamiento de semiconductor. En el recuadro se presenta la conductividad (G) frente a la temperatura. Una ley de potencia de la temperatura domina la conductancia,  $G \propto T^{2.5}$ , lo que puede indicar que el mecanismo de conducción podría ser por la teoría del salto inelástico de orden superior<sup>141</sup>. En particular, el exponente 2.5 se corresponde con el salto de 3-estados localizados (salto de tercer orden). La resistividad del film de GO a  $T = 300\text{K}$  está próxima a 0,9-1,0

mΩ cm. Además, los experimentos como las curvas I-V también se realizaron a diferentes temperaturas con el fin de detectar un posible comportamiento no óhmico y corroborar los valores de resistencia. Las curvas de caracterización de la corriente frente a la tensión (I-V) a varias temperaturas se muestran en la Figura 3.16, en un rango de voltaje entre -2V y 2V. Aunque, la película tiene una conductividad importante, un comportamiento no-óhmico pequeño se observa claramente en 150K. Los valores calculados de la resistencia eléctrica (R) a grandes voltajes y convertidos a resistividad se incluyen como triángulos abiertos en la curva de la Figura 3.15. Obsérvese que estos valores que se toman a diferentes temperaturas se superponen con la curva  $\rho$ -T.

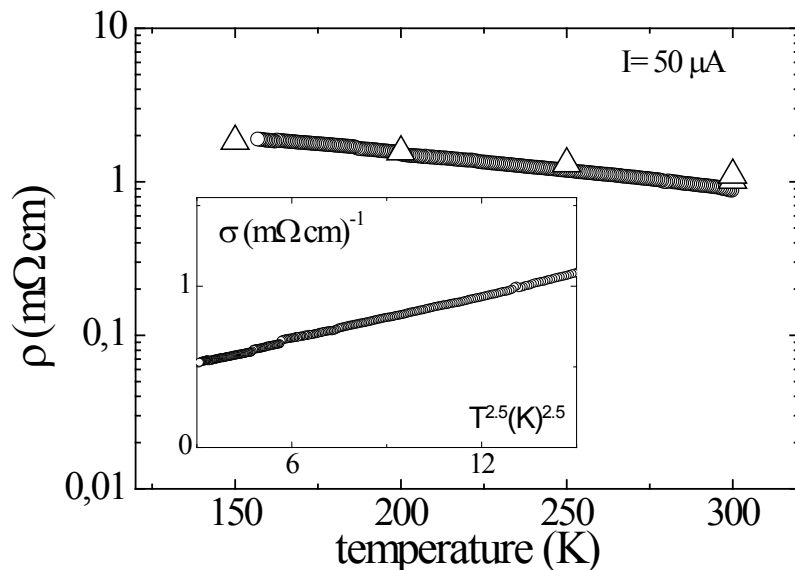


Figura 3.15: Resistividad eléctrica en función de la temperatura medida macroscópicamente (círculos). Los triángulos son valores calculados a partir de curvas I-V a diferentes temperaturas. En la inserción está la conductividad eléctrica en función de  $T^{2.5}$ , que tiene un comportamiento lineal.

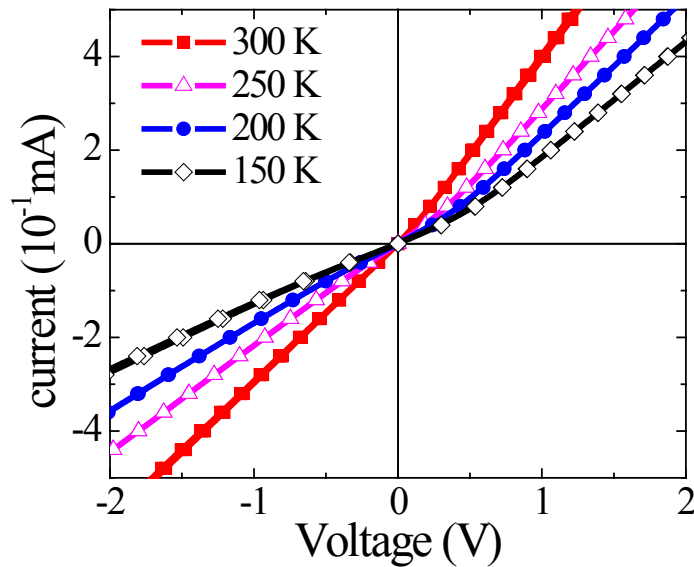


Figura 3.16: Curvas de caracterización I-V tomadas a 300, 250, 200 y 150K. Se observa una asimetría de pendiente comparando la rama de tensión negativa y positiva.

Además, las curvas de caracterización de corriente frente a voltaje (I-V) se realizaron, a la micro escala, en la lámina de la muestra COrGO. En este caso, para medir las curvas I-V, se conectó una estación de sondas de semiconductores Keithley 4200S a cuatro puntas de tungsteno con diámetros finales entre 1 y 4  $\mu\text{m}$ . Estas sondas se ordenan con un nanomanipulador Zyvex S100 que visualiza los experimentos en un microscopio de barrido Philips XL-30 bajo bomba de vacío turbo molecular ( $10^{-6}$  torr). Después de la fabricación de las sondas, mediante grabado electroquímico en una solución de NaOH, se lavan y limpian sumergiendo las puntas en alcohol isopropílico, en detergente ALCONOX y finalmente en agua destilada. El siguiente paso se realiza, in situ, en la cámara del microscopio antes de los experimentos. La idea es eliminar cualquier óxido en la superficie que afecte a la sonda de contacto-muestra. En este paso, las sondas se cruzan y los valores de corriente alta se hacen circular por el sistema que comprueba la caída de la resistencia de la sonda a algunos Ohm. Uno de los experimentos microscópicos consistió en una configuración lineal de cuatro sondas en una lámina COrGO de  $150 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ . Como la técnica convencional, una de las sondas extremas introduce la corriente eléctrica al sistema variando una rampa de voltaje y la segunda, para la otra salida extrema la corriente del sistema y en este caso la tensión de la sonda se fija en cero Voltios En el centro se utilizan dos sondas para medir la caída de tensión. Estos electrodos

están separados entre ellos por una distancia de conocimiento ( $d$ ) y ninguna corriente circula a través de ellos. Durante el experimento se verifica la corriente de fuga en las sondas de voltaje, e  $I$  es menor que  $fA$  ( $I < 10^{-12} A$ ).

La Figura 3.17 muestra la imagen SEM de una lámina de CO<sub>2</sub>GO (oscura) y las posiciones de las sondas eléctricas. En el recuadro se encuentra una imagen óptica, tomando con luz polarizada para visualizar las láminas.

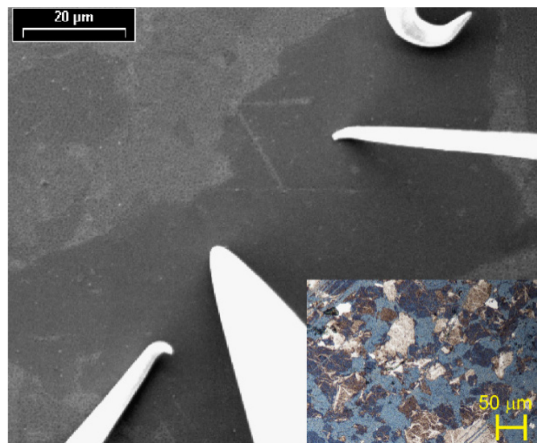


Figura 3.17: Imagen SEM que muestra la lámina de CO<sub>2</sub>GO (oscura) y las cuatro sondas utilizadas en el experimento microscópico. La inserción es una imagen metalográfica en un microscopio óptico donde es visible la estructura de las láminas de CO<sub>2</sub>GO.

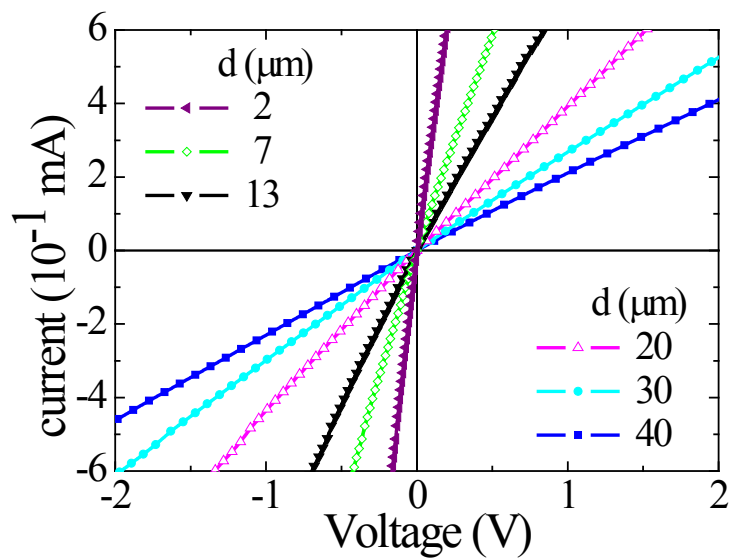


Figura 3.18: Curvas de caracterización I-V tomadas con el nanomanipulador en diferentes separaciones de electrodo ( $d$ ). Se observa una asimetría de pendiente comparando la rama de tensión negativa y positiva.

En la Figura 3.18 se representan las curvas I-V tomadas a diferentes separaciones  $d$  entre las sondas de tensión (de 2 a 40  $\mu\text{m}$ ). Es fácil ver que la pendiente de las curvas I-V muestra cambios importantes. Al igual que las curvas tomadas en el experimento macroscópico (variando la temperatura), estas curvas son ligeramente asimétricas comparando la rama de tensión positiva y negativa respectivamente. El promedio de la pendiente da la conductancia, o la resistencia, de la lámina de COrGO en diferentes  $d$ .

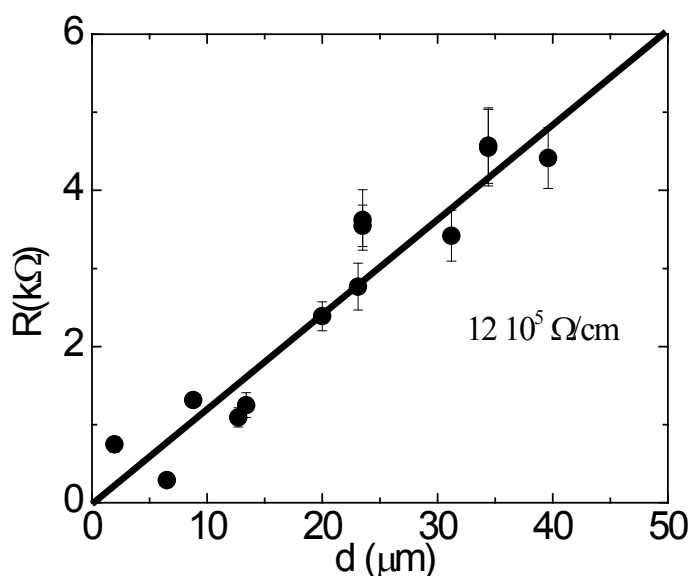


Figura 3.19: Resistencia eléctrica en función de la separación del electrodo ( $d$ ).

La resistencia en función de  $d$  se representa en la Figura 3.19.  $R$  aumenta con una velocidad de  $12 \cdot 10^5 \Omega/\text{cm}$ . Su comportamiento indica que el lámina de la muestra COrGO presenta un comportamiento similar al de los materiales óhmicos convencionales. Para estimar la resistividad del lámina de COrGO de  $\rho=(R/d)at_s$ , donde  $R/d$  se determinó experimentalmente,  $t_s$  es el espesor de la capa ( $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ) y  $a$  se considera como el ancho del lámina perpendicular a La matriz de la sonda, aproximadamente  $50\mu\text{m}$ . El valor estimado  $\rho=0.9 \text{ m}\Omega\text{cm}$  está de acuerdo con la resistividad eléctrica obtenida en el experimento macroscópico.

Finalmente, se ha utilizado un experimento utilizando la configuración de van der Pauw<sup>142</sup> para determinar la resistividad eléctrica microscópica y comparar este valor con el obtenido en el

experimento macroscópico. Este método se utiliza normalmente en la determinación de la resistividad de la película. En este caso, las sondas se localizaron en una configuración cuadrada en un lámina de la muestra COrGO para determinar dos valores de resistividad eléctrica ( $\rho_A$  and  $\rho_B$ ). Uno está en la dirección A (vertical) y el segundo corresponde a la dirección perpendicular B (horizontal). En cada dirección, se realizan cuatro curvas I-V, cambiando el papel de los electrodos e invirtiendo la corriente. Por ejemplo, llamando 1,2 3 y 4 a las puntas, tomando una de las direcciones (A o B), una de las cuatro curvas IV para esta configuración debe ser que los electrodos 1 y 2 se utilizan a la corriente, 3 y 4 a Medir la caída de tensión. La segunda curva I-V está tomando invertir la corriente con la misma configuración de electrodos; El tercero está cambiando la configuración: 1 y 2 son para medir el voltaje y ahora 3 y 4 a la corriente y el último es invertir la corriente para esta última configuración. La resistividad se calcula con la siguiente fórmula:  $\rho_A = (\pi / \ln 2) f_A t_s (R1 + R2 + R3 + R4) / 4$  y una ecuación similar para determinar  $\rho_B$ . El espesor de la capa ( $t_s$ ) se tomó como  $1.5 \times 10^{-7}$  cm,  $f_A$  y  $f_B$  son factores geométricos basados en la simetría de la muestra. Finalmente, la resistividad eléctrica se calcula como el promedio  $(\rho_A + \rho_B) / 2$  y se toma como la resistividad eléctrica del lámina.

En la Figura 3.20, se representa la resistividad eléctrica de van der Pauw en función de la tensión. Obsérvese que los valores obtenidos están entre 1 y 2 m $\Omega$ cm, lo que es aproximadamente el mismo valor que el obtenido por el experimento macroscópico. También es interesante observar la asimetría entre los valores de la rama de tensión positiva y negativa. Esta asimetría es similar a la reportada en una película de rGO de una sola capa<sup>143</sup>. Otros autores<sup>144,145</sup> asocian este comportamiento ambipolar en nanotubos de carbono a la gran exposición de la muestra al ambiente y al posible oxígeno dopante o agua absorbida en la superficie.

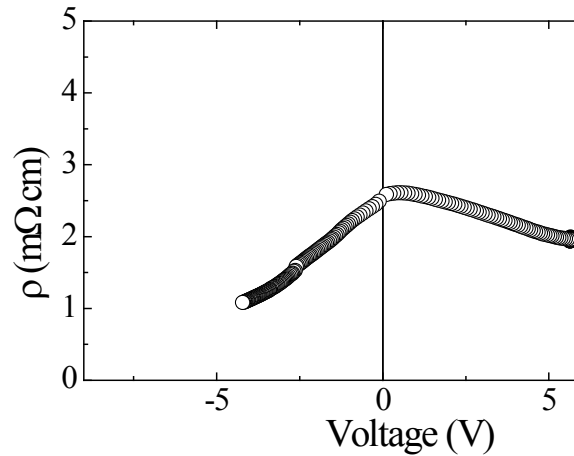


Figura 3.20: Valores de resistividad eléctrica obtenidos en un lámina de COrGO utilizando el método de van der Pauw. Obsérvese la asimetría (comportamiento ambipolar) que compara la rama de tensión negativa y positiva.

La caracterización macroscópica utilizando el método tradicional de 4 puntas muestra que la muestra COrGO presenta un comportamiento tipo semiconductor y bajos valores de resistividad eléctrica. Los experimentos microscópicos realizados sobre la lámina de COrGO utilizando un nanomanipulador realizando las curvas I-V, muestran que la resistencia se incrementa prácticamente linealmente con el voltaje con la separación de los electrodos. La estimación de la resistividad es prácticamente el mismo valor que el valor obtenido en la configuración para los electrodos macroscópicos. Además, otros experimentos sobre el lámina de COrGO aplicando el método de Van der Pauw corroboran el valor de la resistividad de la muestra de óxido de grafeno reducido.

# Propiedades térmicas y ópticas de los films de GO y rGO

## Nanoespectroscopía IR

Los nanomateriales bidimensionales (2D)<sup>146, 147, 148, 149, 150</sup> constituyen bloques de construcción de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos avanzados<sup>151</sup>. Especialmente para la fotónica y la optoelectrónica, el grafeno es un candidato prometedor debido a su fuerte interacción con la luz a través de sus plasmones<sup>152, 153, 154</sup>. Además del grafeno, las heteroestructuras de alta calidad que utilizan grafeno y los materiales 2D se consideran de gran potencial para la plasmónica. El acoplamiento entre plasmones superficiales de grafeno y los fonones ópticos de los materiales subyacentes se ha predicho teóricamente<sup>155, 156</sup>.

Los dispositivos plasmónicos capaces de ser modificados para ajustar su absorción en la región infrarroja del espectro electromagnético, basados en heteroestructuras de grafeno, óxido de silicio y otros materiales, como nitruro de boro con grafeno, han sido propuestos como los nuevos metamateriales debido a que permiten una fácil sintonización de la densidad de electrones libres en el grafeno. Tal posibilidad permite adaptar la respuesta óptica del dispositivo, dependiendo de la combinación de materiales.<sup>157, 158</sup> Por ejemplo se ha observado recientemente que la función dieléctrica del h-BN<sup>14, 159, 160</sup> provee un entorno altamente favorable para limitar la subdifracción de plasmones en el grafeno.

El acoplamiento entre plasmones superficiales de grafeno y fonones-polaritones de h-BN, denominado en lo sucesivo plasmón superficial fonon-polariton (SPPP), ha sido reportado y atribuido a la hibridación plasmón-fonón<sup>161</sup>. Estos estudios han estimulado el interés sobre las heteroestructuras G/h-BN, donde son necesarias las investigaciones a escala nanométrica con resolución espacial para una comprensión básica de estos sistemas. La microscopía óptica de campo cercano de barrido de tipo de dispersivo<sup>162, 163</sup> (s-SNOM) se ha establecido como una poderosa herramienta para estos sistemas y proporciona una nueva visión para comprender las propiedades de materiales 2D a escala nanométrica.<sup>164, 165, 166</sup> La nanoespectroscopía infrarroja de sincrotrón (SINS)<sup>167, 168, 169</sup>, recientemente desarrollada, se ha comenzado a utilizar como una técnica espectroscópica infrarroja resuelta a escala nanométrica usando SNOM.

Para el estudio de los acoplamientos entre las características ópticas y mecánicas de los grafenos sintetizados en esta tesis, se



llevaron a cabo experimentos SINS en la línea de nanoespectroscopía de infrarrojos del Laboratorio Brasileño de Luz de Sincrotrón (LNLS, Campinas). En esta línea de luz, la luz emitida tiene un ancho de banda del rango que va de los THz al rango visible. El haz producido se colima y es acoplado a un microscopio de campo cercano comercial s-SNOM (Neaspec GmbH)<sup>170</sup>. El instrumento consiste en un microscopio de fuerza atómica (AFM) equipado con una óptica externa que permite focalizar la luz sincrotrón incidente sobre una punta metálica de AFM. El eje de la punta actúa como antena que realza el campo eléctrico incidente en su ápice. Esta genera una fuente de luz de campo cercano con el tamaño del vértice de la punta, superando así el límite de difracción.

Para la imagen IR de banda ancha, se utiliza la configuración típica de s-SNOM como se encuentra en la literatura<sup>171</sup>. El uso de un haz de sincrotrón como fuente de luz nos permite recuperar imágenes construidas a partir de la respuesta en todo el rango de sensibilidad del detector (KolmarTechnologies)<sup>172</sup>. La señal óptica obtenida es modulada por la oscilación de la punta AFM (aproximadamente unos 300 KHz) y se desmodula en el segundo armónico de la frecuencia de la punta. Para la adquisición de los espectros SINS, el microscopio se monta en un Interferómetro de Michelson.<sup>173174</sup> Los espectros SINS obtenidos se promediaron para mejorar la relación señal/ruido y se normalizaron a espectros adquiridos sobre una superficie pura de Au, y también para una superficie de óxido de silicio con los mismos tratamientos que las muestras estudiadas.

Se presenta en la Figura 3.21 la imagen topográfica AFM de una lámina de rGO sobre un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub>. Podemos identificar claramente, por sus diferentes alturas, los distintos números de capas de grafeno situadas sobre el sustrato. Además, se observan en la imagen AFM varias estructuras de burbujas y arrugas, con diferentes alturas, las cuales se formaron durante el proceso de tratamiento de reducción. Simultáneamente a la adquisición de imágenes del AFM, se obtuvieron imágenes de campo cercano s-SNOM y espectros SINS, que se muestran en la Figura 3.21 (b) y 22.

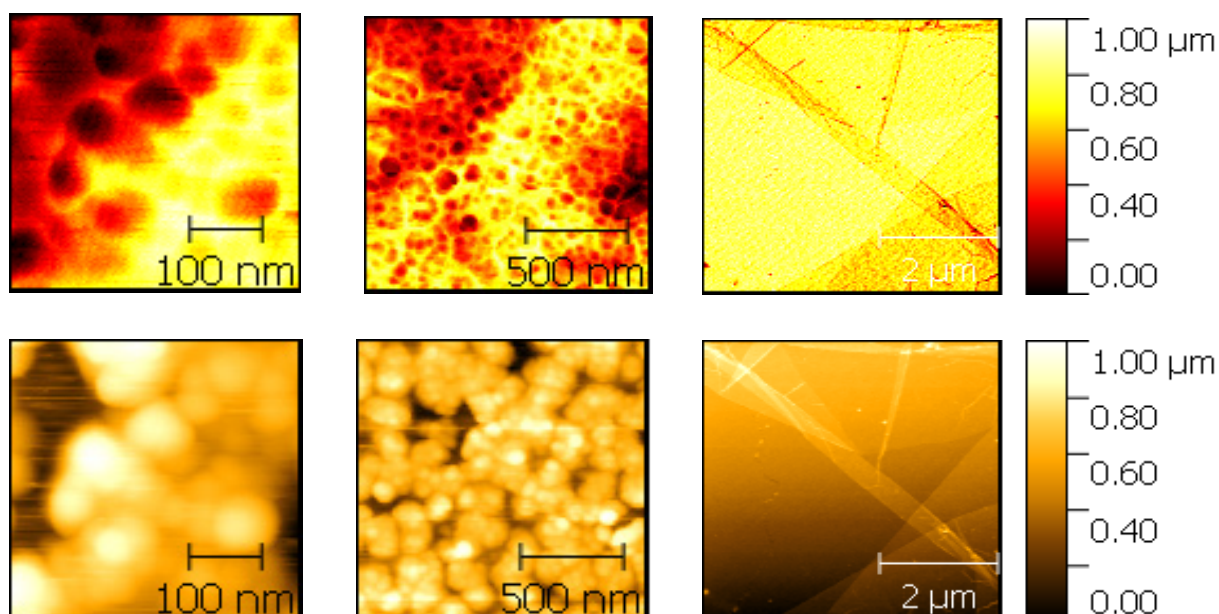


Figura 3. 21: a) Imagen óptica de campo cercano sSNOM. b) Imagen topográfica por AFM de las láminas de COrGO superpuestas.

Se pueden observar diferentes regiones de la muestra, las cuales pueden ser identificadas por su respuesta óptica. En la muestra COrGO/SiO<sub>2</sub>, consistentemente con la presencia de 1, 2 y 3 capas de grafeno, se distinguen diferentes regiones ópticamente. Cuando se utiliza una escala menor dentro de una lámina de rGO, también se observan diferencias en la imagen óptica.

La interacción del grafeno con los diferentes materiales sobre el cual esta soportado (por ejemplo óxido de silicio) puede explorarse mediante la adquisición de espectros SINS en diferentes posiciones de la muestra. En la Figura 3.22 se muestran los espectros SINS en el rango entre 500 y 1200 cm<sup>-1</sup>. El espectro de sustrato de SiO<sub>2</sub> se adquirió en una posición lejos de la lámina de rGO. Los espectros del rGO/SiO<sub>2</sub> y GO/SiO<sub>2</sub> se evaluaron directamente por las amplitudes del campo cercano, las cuales se han utilizado para estudiar los modos de las vibraciones locales (fonones) del SiO<sub>2</sub>. Los interferogramas para todas las mediciones fueron similares a los reportados para el SiO<sub>2</sub><sup>175176</sup>. Para la superficie de SiO<sub>2</sub> (ver línea continua azul en la Figura 3.22), sólo se observa en el espectro IR la banda típica a unos 792 cm<sup>-1</sup>, la cual se asigna al fonón del SiO<sub>2</sub> de la superficie.<sup>177178</sup>

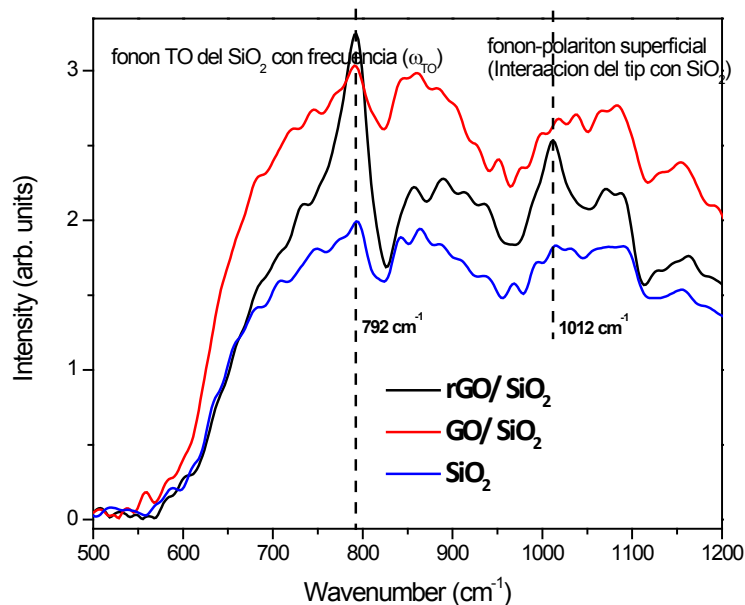


Figura 3.22: Datos de FTIR (no normalizados) en tres muestras diferentes: referencia de sustrato de SiO<sub>2</sub> (línea azul), óxido de grafeno depositado sobre silicio (línea roja) y óxido de grafeno reducido sobre silicio. Una respuesta evidente se observa alrededor de 792 cm<sup>-1</sup>, lo cual está cerca del fonón superficial reportado para grafeno<sup>179</sup> en SiO<sub>2</sub>, que también ocurre cerca de la frecuencia de fonón óptico transversal de SiO<sub>2</sub> ( $\omega_{TO} = 797 \text{ cm}^{-1}$ ).

La línea vertical alrededor de 792 cm<sup>-1</sup> corresponde a la frecuencia reportada para el segundo fonón superficial para grafeno, que también se produce cerca de la frecuencia del fonón óptico transversal TO de SiO<sub>2</sub> ( $\omega_{TO} = 797 \text{ cm}^{-1}$ ). Una característica adicional es que se observa a 1012 cm<sup>-1</sup> un segundo pico probablemente debido a la interacción fonón-polariton que se origina de la interacción de campo cercano resonante entre el SiO<sub>2</sub> y la punta del tip.<sup>180</sup> Estas bandas mencionadas anteriormente se observan principalmente en la muestra de rGO (color negro). Posteriormente se normalizaron los espectros SINS, tanto para el GO como el rGO, con respecto al espectro del SiO<sub>2</sub>, los cuales se presentan en la Figura 3.23.

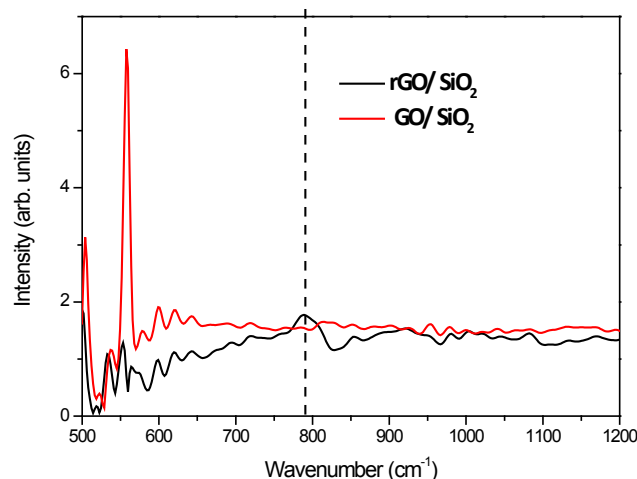


Figura 3. 23: datos FTIR normalizados en dos muestras diferentes respecto a la referencia de sustrato de SiO<sub>2</sub> (línea azul en la Figura 3. 22): óxido de grafeno depositado sobre silicio (línea roja) y óxido de grafeno reducido sobre silicio (línea negro). La línea vertical alrededor de 792 cm<sup>-1</sup> corresponde a la frecuencia reportada para el segundo fonón superficial para el grafeno sobre SiO<sub>2</sub>.

Para el espectro del rGO/SiO<sub>2</sub> mostrado en la Figura 3.23 (línea negra continua), se observa la banda del SiO<sub>2</sub> y un claro aumento de la altura del pico. Tal comportamiento ha sido observado recientemente y se atribuye a la interacción del plasmón de Dirac del grafeno con la vibración de la red de baja frecuencia de la superficie del sustrato de SiO<sub>2</sub>. La señal a 792 cm<sup>-1</sup> está relacionada con el acoplamiento fonon-plasmon, determinado teóricamente como se dijo previamente.

En recientes trabajos<sup>181</sup> se ha reportado la interacción de fonón plasmón de grafeno con heteroestructuras de Nitruro de Boro (h-BN). En dichos sistemas se ha observado este acoplamiento y se han encontrado diferentes tipos de interacciones del plasmón superficial del grafeno (G) con los diferentes modos vibracionales, ya sean fonón óptico longitudinal LO en el plano del h-BN o fonón óptico transversal TO fuera del plano. Se ha observado que, comparando las intensidades espectrales entre el G/SiO<sub>2</sub> (Figura 3. 24(a)) y el G/h-BN (Figura 3. 24(b)), el espectro normalizado de la banda G/SiO<sub>2</sub> es claramente más intensa que la banda principal de G/h-BN. Esto indica que el factor de incremento para el fonón en G/SiO<sub>2</sub> es mayor que para el fonón LO de G/h-BN, es decir, el acoplamiento es más eficaz para el sustrato de SiO<sub>2</sub> debido al acoplamiento fotón-fonón directo. Es decir que el acoplamiento fotón-fonón explicaría la diferencia de contraste en las diferentes intensidades de señal óptica para las regiones G/SiO<sub>2</sub> y G/h-BN observada en la Figura 3.25.

Si observamos la intensidad del pico correspondiente al fonón LO del SiO<sub>2</sub> observado en el espectro SINS, tanto para la muestra de G/SiO<sub>2</sub> o el pico correspondiente al fonón LO del h-BN para la muestra G/h-BN, se observa que el aumento del pico, es mucho mayor en la primera muestra (G/SiO<sub>2</sub>) que en la segunda (G/h-BN). Finalmente, como se observa en la Figura 3.25, la heteroestructura G/SiO<sub>2</sub> aparece más brillante en la imagen s-SNOM de banda ancha de IR.

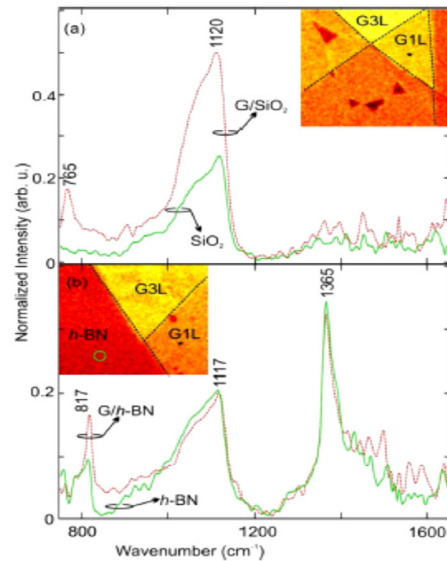


Figura 3.24.: (a) Espectros SINS del G/SiO<sub>2</sub> obtenidos de las posiciones marcadas en el recuadro. Los espectros están dominados por la conocida respuesta de los fonones de superficie de SiO<sub>2</sub> a 1120 cm<sup>-1</sup>. Además, se observa una banda de baja energía por debajo de 765 cm<sup>-1</sup>. (b) Espectros de SINS obtenidos de diferentes posiciones de las láminas de G/h-BN marcadas en la inserción por el círculo (h-BN) y el (G/h-BN). Ambos espectros muestran un pico pronunciado de la banda h-BN TO a 1365 cm<sup>-1</sup>. La banda h-BN LO se observa a 817 cm<sup>-1</sup>

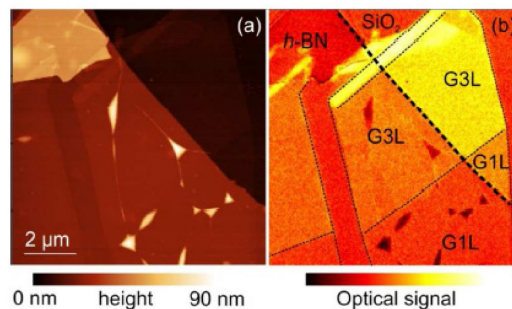


Figura 3. 25 (a) Visión general de la topografía AFM de un G/h-BN sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>. (b) imagen s-SNOM de la misma área en (a). Se observan diferentes Intensidad de señal óptica para las regiones G SiO<sub>2</sub> y G / h-BN, como también una intensidad diferente en función del número de capas<sup>181</sup>. Las líneas punteadas negras marcan los límites entre diferentes áreas y capas<sup>181</sup>.

Este cambio en el brillo en la imagen óptica de campo cercano se observa en nuestras muestras de rGO, donde existen zonas que topográficamente corresponden a la misma altura, y corresponderían así

a una misma una lámina o parche de rGO. No obstante esta observación, en la imagen de campo cercano, tenemos diferentes brillos. Esto se puede explicar considerando que tenemos diferentes tamaños de zonas gráficas con dominios con enlaces  $sp^2$ , en donde, si bien el sustrato es el mismo:  $SiO_2$ , al tener una zona menos gráfica, el acoplamiento del plasmón del grafeno con el fonón del  $SiO_2$  es menor dado que esas zonas son más “aislantes” porque existen defectos, hibridaciones  $sp^3$ , y algunos grupos funcionales de oxígeno remanentes del tratamiento de reducción. Lo cual da como resultado un cambio en el brillo en la imagen de campo cercano.

Hemos visto entonces que, mediante experimentos de sSNOM y SINS, se pueden identificar diferentes zonas gráficas en láminas de óxido de grafeno reducido con resolución nanométrica. De la Figura 3.21 se observa que si asignamos las zonas más brillantes a zonas más gráficas, vemos que tendrían un tamaño aproximado de 30 nm, el cual se aproxima al tamaño del clúster  $sp^2$  ya calculado por espectroscopia Raman (ver sección *Caracterización del Óxido de Grafeno, Espectroscopia Raman*, pág. 114).

En resumen, se han abordado mediante la microscopia de campo cercano S-SNOM acoplado a la línea de luz IR del Sincrotrón LNLS, los aspectos ópticos, morfológicos y las propiedades espectroscópicas del GO y rGO/ $SiO_2$  en la nanoescala.

Se encontró que el rGO mejora la respuesta óptica general de campo cercano para heteroestructuras de G/ $SiO_2$  en comparación con una muestra de GO/ $SiO_2$ . Los espectros SINS, en distintos puntos de una muestra de rGO/ $SiO_2$ , exhiben un aumento de la señal para las bandas de fonones activos IR del  $SiO_2$ . Esto se debe a un acoplamiento plasmon-fonon, como se ha reportado recientemente en grafeno y  $MoS_2$ <sup>182</sup>, el cual abre un nuevo campo de aplicaciones ópticas y optoelectrónicas, permitiendo utilizar estas heteroestructuras como filtros plasmónicos, en donde se podrían sintonizar determinados modos de propagación de interés o su empleo en general como lentes plasmónicas.

Por otra parte, estos resultados muestran la capacidad de la técnica s-SNOM para estudiar múltiples excitaciones locales en estructuras complejas no homogéneas. S-SNOM puede ser usado para detectar excitaciones localmente distintas en sistemas estratificados, tales como variaciones de espesor, con alta resolución espacial y sensibilidad superficial, proporcionando la base experimental y teórica para investigar otros materiales electrónicos 2D.

## Estudio de la potencia disipada en manipulaciones de nanopartículas mediante "Laser printing"

Como se vio en la sección anterior uno de los posibles efectos de una capa delgada de rGO, produce un aumento en la señal de las vibraciones de la red del sustrato sobre el cual esta soportado, un acoplamiento plasmón-fonón. Este acoplamiento se observó para el caso del SiO<sub>2</sub>, y también como se menciona fue reportado para otras heteroestructuras. Esto implicaría una ventaja importante para poder disipar potencia en nanoestructuras. A continuación se presenta un ejemplo de cómo se utilizó esta plataforma de rGO y sus propiedades para disipar la potencia en la manipulación de nanopartículas metálicas cuando se imprimen sobre la plataforma, mediante laser printing.

Parte de los resultados presentados en esta sección forman parte de un trabajo que surge de la colaboración de nuestro grupo con el grupo del Dr. Stefani de NANOFISICA APLICADA del CIBION<sup>183</sup>.

En esta sección de la tesis se presentan los resultados de impresión controlada por láser (Laser Printing) de nanopartículas metálicas de Au sobre diferentes sustratos, entre ellos una plataforma de grafenos (óxido de grafeno reducido/zafiro). Por medio de esta combinación de sustratos se logró imprimir dímeros de nanopartículas metálicas, lo cual es un avance para las capacidades de esta técnica, hasta entonces limitada a la impresión de una única partícula, abriendo así nuevas posibilidades para distintas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Lo que se pretende mostrar a continuación, son las ventajas de la plataforma desarrollada para alcanzar mayor conductividad térmica, y a partir de dichas propiedades únicas, lograr sortear las dificultades para la generación de dímeros de nanopartículas metálicas, limitada por la gran disipación de calor que se genera cuando se intentan aproximar dos partículas con este método<sup>184</sup>.

### **Estado del arte sobre la impresión óptica de nanopartículas metálicas**

La síntesis bottom-up de nanopartículas coloidales (NPs) permite un ajuste fino de su composición, tamaño y forma, así como permite su producción rápida, masiva y de bajo costo. Estos nanomateriales tienen una serie de ventajas comparadas con las producidas por métodos litográficos o de grabado estándar, tales como su cristalinidad, química de superficie fácil de adaptar y producción a gran escala. Los esfuerzos recientes en el campo de la nanotecnología, se dedican a controlar el montaje de NPs en superficies 2D, 3D, para utilizarlas como bloques de

construcción para la fabricación de materiales coloidales emergentes, o para su integración en dispositivos funcionales. Entre los diversos métodos para modelar superficies con NP coloidales, la impresión óptica es de particular interés porque no requiere ninguna etapa de litografía previa. Los rayos láser altamente enfocados son capaces de atrapar las partículas de la solución y entregarlas individualmente en una ubicación específica de un sustrato con alta precisión y flexibilidad del diseño del patrón<sup>5</sup>. Aunque la magnitud de las fuerzas ópticas suele ser muy pequeña para las partículas submicrométricas, las propiedades plasmónicas de las NP metálicas pueden utilizarse para mejorar su interacción con la luz, permitiendo la deposición selectiva de NPs únicas.<sup>185186</sup> Siguiendo este concepto, se han alcanzado<sup>187</sup> impresiones de grandes matrices de NPs individuales por un campo de luz modulada espacialmente.

Sin embargo, uno de los retos clave de la impresión óptica es mejorar su resolución lateral relativamente baja, es decir, su capacidad para depositar dos partículas a una distancia controlable. Desde su primera implementación,<sup>188</sup> la impresión óptica se limitó a la fabricación de matrices de NP aisladas porque se encontró que la interacción del haz con las nanopartículas ya fijadas perturba el proceso de ensamblaje. Para la impresión óptica de las esferas o varillas metálicas Au y Ag, las distancias entre partículas se limitaron al tamaño del haz, típicamente 300 nm para los haces Gaussianos limitados a la difracción en el rango visible.<sup>189</sup>

El grupo del Dr. Stefani, en un trabajo previo<sup>190</sup> ha demostrado que la interacción repulsiva que impide la conexión de las partículas sobre un sustrato podría evitarse si las partículas ya impresas son transparentes al haz de impresión de las segundas partículas que se aproximan. Siguiendo esta estrategia, en este grupo han sido capaces de imprimir dímeros esféricos de NP de 60 nm de diámetro de Ag-Au con una orientación bien definida. Sin embargo, este procedimiento sólo permite la fabricación de estructuras bimetálicas y el mecanismo repulsivo exacto aún no ha sido aclarado<sup>190</sup>.

Uno de los principales fenómenos propuestos como responsables de la limitación de distancias entre partículas de 300 nm, son los efectos foto-térmicos derivados del fuerte calentamiento plasmónico de las partículas impresas que se están iluminando. Se crean grandes gradientes de temperatura cerca de las partículas absorbentes, dando lugar al movimiento del fluido circundante y generando fuerzas de arrastre más fuertes que las ópticas. De hecho, los efectos fototérmicos se han identificado como un aspecto importante que obstaculiza las



prestaciones de captura en varios experimentos de manipulación óptica de nanomateriales<sup>191192</sup>.

En el trabajo en colaboración con el grupo de NANOFISICA APLICADA (con Lic. Julián Gargiulo, Dra. Ianina Violi y Dr. Fernando Stefani), y del cual se presentan algunos resultados, se estudió la resolución óptica de impresión lateral utilizando diferentes combinaciones de sustratos y NPs, enfocándose en aumentar la conductividad térmica del sistema para impedir los efectos fototérmicos.

Se estudió la impresión óptica de nanopartículas de Au de  $63 \pm 3$  nm de diámetro, utilizando un láser de 532 nm. En un experimento típico, se coloca una gota diluida de NPs coronadas con citrato coloidal sobre la parte superior del sustrato. El láser se enfoca a un haz gaussiano de  $(266 \pm 3)$  nm y el plano focal se fija en el sustrato. Las NPs son libres de realizar el movimiento difusivo hasta que una de ellos entra en el volumen focal, los cuales son impulsadas por fuerzas ópticas hacia el centro del haz y el sustrato. Si las fuerzas ópticas son suficientemente intensas, se supera la repulsión electrostática y se imprime la partícula, con una precisión de posición media de 50 nm. Después de que se imprima una partícula, el haz se bloquea inmediatamente y el sustrato se mueve a la siguiente posición de impresión mediante un piezoeléctrico, luego el proceso se reinicia. Los detalles específicos de los métodos experimentales se pueden encontrar en un reciente trabajo del grupo de Nanofísica aplicada<sup>193</sup>.

Con el fin de estudiar el rol de los efectos térmicos, se compararon dos sustratos diferentes: un aislante térmico como el vidrio con una conductividad térmica  $k \sim 1\text{W/mK}$  y un conductor de calor de zafiro  $k \sim 20\text{W/mK}$ . La Figura 3.26a muestra el mapa de temperatura calculado alrededor de una NP Au situada en el centro de un haz a la potencia de impresión para ambos sustratos.

Se imprimieron varios dímeros para diferentes conjuntos de separación en vidrio y zafiro. En la Figura 3.26c se muestran imágenes de campo oscuro representativas. Después de que las dos NP fueron impresas, el gap resultante se midió por microscopía de localización y se confirmó más tarde por microscopía FE-SEM. La Figura 3.26b muestra la separación medida frente al intervalo de ajuste obtenido para los dímeros fabricados sobre vidrio (puntos negros). Para los espacios grandes, los dímeros se fabrican de acuerdo con el punto de ajuste, pero cuando la separación es comparable al tamaño del haz, los intervalos medidos son mayores de lo esperado, indicando la presencia de una fuerza repulsiva. De hecho, si se reduce aún más la separación establecida, la impresión óptica de la segunda partícula del dímero

resulta imposible y no se pueden fabricar dímeros. Las imágenes FE-SEM mostradas en el recuadro de la Figura 3.26C confirman que sólo se imprime una sola partícula para un intervalo de distancia nulo entre ellas (i.e. de 0 nm).

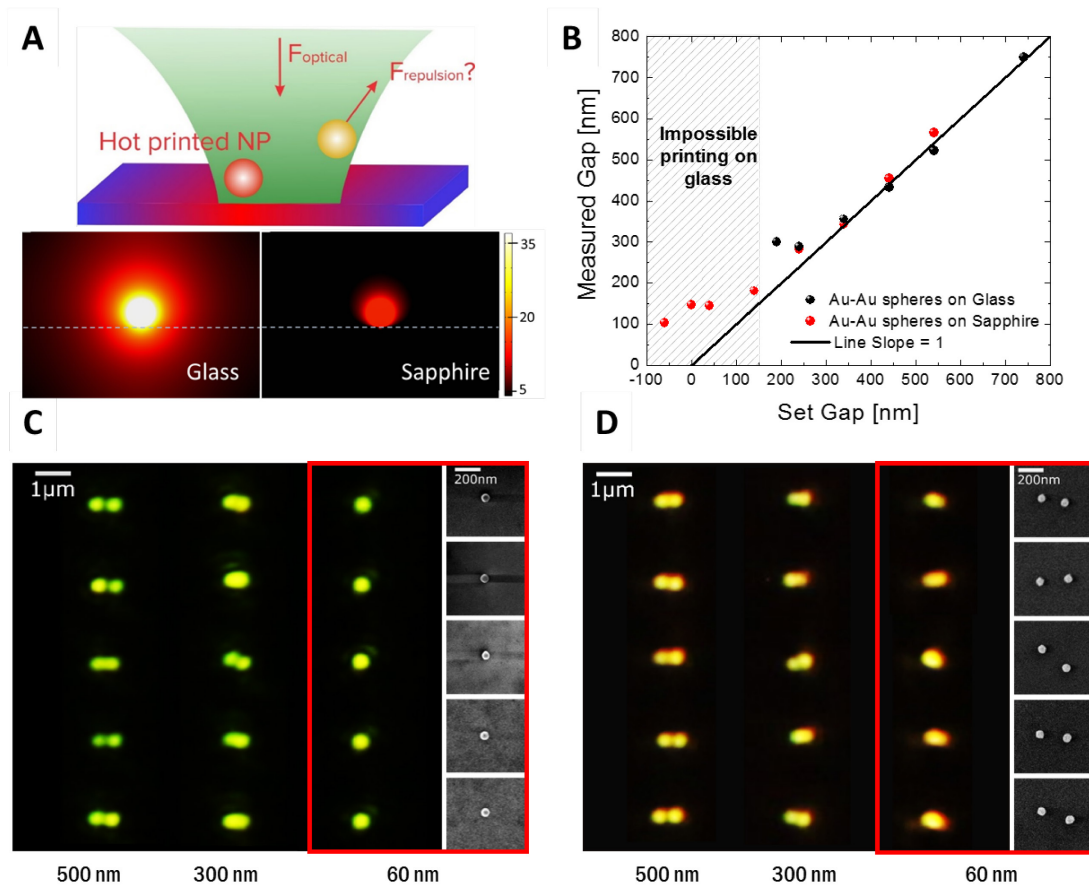


Figura 3.26. A) Esquema del experimento de impresión de dímeros Au-Au y las fuerzas relevantes presentes en el experimento. Aumento de temperatura calculado para un NPs Au de 60 nm sobre un sustrato (vidrio o zafiro) iluminado por el haz de impresión. La escala de color representa  $\Delta T$ . B) Se obtuvieron las distancias de separación para los dímeros Au-Au impresos en vidrio (puntos negros) o zafiros (puntos rojos) para diferentes intervalos de juego de impresión entre las partículas. La línea negra representa una impresión imperturbable. C) Imágenes de campo oscuro para dímeros de NPs Au de 60 nm sobre vidrio en diferentes intervalos establecidos. SEM del patrón obtenido para un intervalo de 60 nm entre partículas. D) Imágenes de campo oscuro para dímeros de NPs Au de 60 nm sobre zafiro en diferentes intervalos establecidos. SEM del patrón obtenido para un intervalo de 60 nm entre partículas.

La Figura 3.26b muestra los resultados de impresión de partículas sobre zafiro. Dicha Figura confirma la posibilidad de imprimir dos

partículas (puntos rojos) para cada intervalo establecido. Sin embargo, todavía hay una desviación del comportamiento ideal cuando el haz ilumina la primera partícula impresa y no es posible conectarlas. Para un intervalo establecido de 0 nm (Figura 26 d), el intervalo obtenido fue 150 nm aproximadamente. Estos resultados muestran que la reducción de la temperatura de la partícula ya impresa, simplemente cambiando el sustrato, tiene consecuencias mensurables en la distancia entre partículas, obtenida mediante la impresión óptica de dímeros de NPsAu. Aunque utilizando el zafiro como un sustrato no es todavía posible conectar completamente las partículas, el umbral de 300 nm entre partículas fue superado.

El rol de los flujos termo osmóticos en el contexto de la manipulación óptica y los efectos térmicos han estado obstaculizando el desempeño de la trampa plasmónica durante mucho tiempo. Para reducir las fuerzas termoforas se diseñó la estrategia de utilizar un sustrato de un material con una conductividad térmica más alta que el zafiro. La absorción de dicho material debe mantenerse lo más baja posible, ya que conduciría al calentamiento, y por lo tanto los metales no son opciones apropiadas.

Un candidato adecuado es el grafeno. Su conductividad térmica puede ser tan alta como 5000 W/mK y la absorción de una sola capa es sólo 2.3% a 532nm. Motivo por el cual se utilizaron films delgadas de óxido de grafeno reducido (rGO) cargado negativamente, producidas en nuestro laboratorio mediante LB. La presencia de rGO sobre sustratos de zafiro fue confirmada por espectroscopia Raman durante la impresión. Después de añadir una gota de Au NP coloidales, la fijación espontánea de NPs en el sustrato no se observó durante al menos 24 horas. Se imprimió una matriz de partículas de Au utilizando una densidad de potencia de 10 mW. Esta intensidad no daña la capa de grafeno, como lo demuestra la espectroscopia Raman en la Figura 3.27C.

El campo oscuro y las imágenes SEM de la rejilla impresa mostrada en la Figura 3.27A demuestran que es posible imprimir conjuntos arbitrarios de partículas Au sobre un sustrato de óxido de grafeno reducido. Luego se estudió la posibilidad de imprimir dos partículas conectadas. Se imprimieron varios dímeros con un intervalo de 0 nm. Aunque se encontraron algunas variaciones, dependiendo de la región en el sustrato, se pudieron obtener varios dímeros conectados, como se ilustra en la Figura 3.27C.

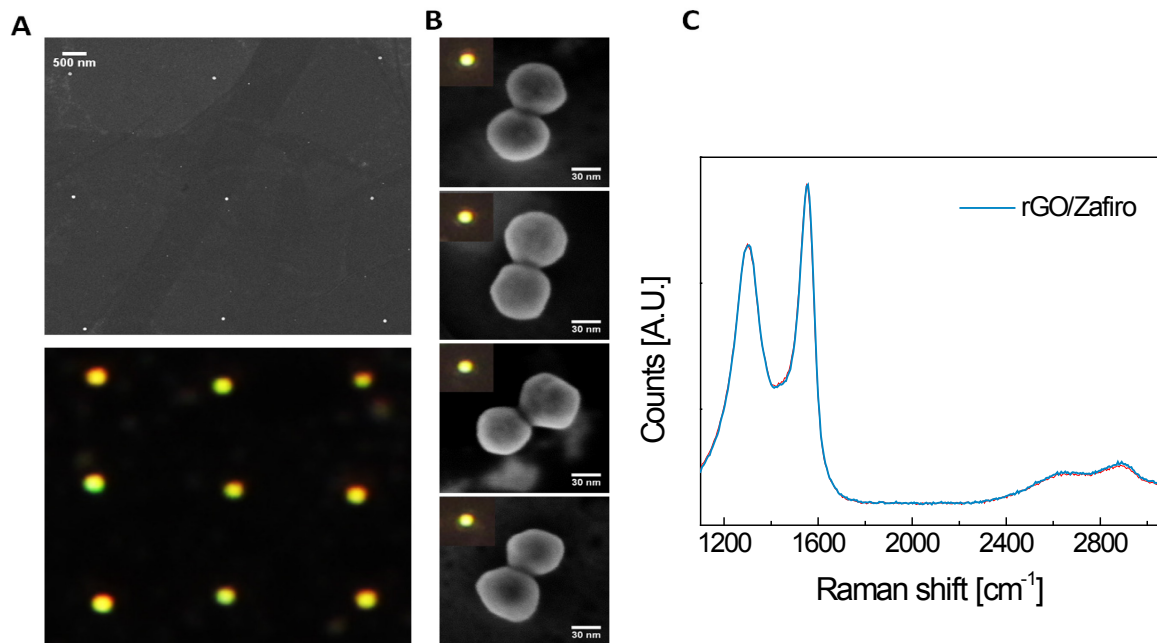


Figure 3.27. A) Imágenes de campo oscuro para dímeros de NPs Au de 60 nm sobre zafiro en diferentes intervalos establecidos. B) Imagen SEM del patrón obtenido sobre zafiro y rGO C) Espectro Raman de la superficie híbrida zafiro-rGO.

Teniendo en cuenta los resultados y el estudio anterior mediante la nanoespectroscopía IR sobre la plataforma de rGO y GO, si bien hace falta un estudio en detalle con esta técnica sobre estos films sobre zafiro, y un estudio mediante espectroscopia Raman, para estudiar en profundidad las propiedades térmicas. Una primera hipótesis que se puede formular consiste en considerar que el film de rGO actúa como superlente o lente plasmónica, al incrementar la señal del fonón del sustrato, de forma similar a lo que se discutió en la sección anterior para el caso de un sustrato de  $\text{SiO}_2$ , debido a un acoplamiento entre el plasmón superficial del grafeno y el fonón del sustrato. Es decir, lo que permitiría que se disipe el calor generado durante la impresión de las nanopartículas por resonancia del plasmón de la nanopartícula con el láser, es que gracias a este acoplamiento de fenómenos se incrementa la conductividad térmica del sustrato de zafiro. Lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos previamente, debido a que en presencia de zafiro como único sustrato, si bien se lograba disminuir la distancia entre partículas con respecto a otros sustratos, no se lograba unir las completamente.

En conclusión, el grupo de NANOFISICA APLICADA ha mostrado que la limitación para la impresión de partículas a distancias cercanas con la impresión óptica es causada por la generación de calor.

Utilizando estrategias de disipación de calor, hemos roto el límite establecido de 300nm para la fabricación de sistemas del mismo metal, allanando el camino para la fabricación de nano circuitos y nano dispositivos basados en nanopartículas coloidales, entre otras aplicaciones. Por otro lado, en este trabajo de tesis se ha reportado la impresión óptica y conexión de nanopartículas metálicas sobre sistemas híbridos de materiales de carbono 2D (rGO) con otros sustratos.

El siguiente paso, como perspectiva y continuación para este trabajo, es estudiar en detalle las propiedades térmicas, en particular la conductividad térmica del grafeno sobre estos sustratos, tratando de implementar la manera de medir la temperatura experimentalmente, lo que constituye un gran desafío en la actualidad, y también estudiar estos fenómenos de acoplamiento plasmón del grafeno con el fonón del sustrato, y ver otros fenómenos de acoplamiento con las partículas y el grafeno.

# Caracterización y propiedades de los Nanocompuestos

## Caracterización de Nanohilos de plata

En esta sección se presenta la caracterización realizada para los nanohilos de plata, que posteriormente se utilizaron para generar el nanocompuesto con el óxido de grafeno. Se estudiaron distintos tipos de nanohilos de plata, con distintos diámetros, y distinta relación de encapsulante. Los mismos se caracterizaron mediante Dispersión de rayos X a bajo ángulo, para determinar tamaños y dispersión de los mismos en solución, Microscopia electrónica de barrido para observar el aspecto. Como se mencionó al comienzo de este trabajo, los nanohilos fueron provistos por la empresa NANOGAP.

Se caracterizaron cuatro conjuntos de nanohilos: 3103ChOH4-150730, P1T1T-CI-07-H2O-160, DS0243-IPA y T504-71-150319, a los cuales nos referiremos como 3103, P1T1T, DSIPA y T504 respectivamente (Ver Tabla5).

Muestr	Contenido
<b>3103</b>	<b>nanohilos de plata al 4 % en ciclo hexano</b>
<b>P1T1T</b>	<b>nanohilos de plata en etilenglicol</b>
<b>DSIPA</b>	<b>nanohilos de plata purificadas en</b>
<b>T504</b>	<b>nanohilos de plata en agua</b>

Tabla 5: Descripción de los nanohilos caracterizados.

## Dispersión de rayos X a bajo ángulo

Los parámetros experimentales para los experimentos SAXS fueron una distancia muestra–detector de 2.4 metros, una longitud de onda de 2.4 metros, y un tiempo de adquisición: 0.5hrs (cada muestra se promedió con al menos 4 mediciones).

Los patrones de dispersión de las muestras caracterizadas se observan en la Figura 3. 28. Estos muestran curvas muy diferentes entre si. De manera cualitativa se puede observar que la muestra 3103 tiene un tamaño característico mucho mayor que el resto (referido al diámetro de un cilindro infinito), tanto que se escapa del límite de la técnica. P1T1T, T504, como DSIPA muestran tamaños medios comparables entre si dado que la inflexión de la curva es a valores de  $q$  similares. Sin embargo las muestras DSIPA y T504 presentan baja poli-

dispersión evidenciada en las oscilaciones visibles del diagrama.

En la Figura 3.28 se muestra el patrón obtenido por SAXS de la muestra T504, una de las utilizadas para la preparación de los films. La curva fue analizada utilizando el código MCSAs<sup>194</sup>. Este código es una herramienta para el análisis de las curvas SAXS que puede extraer distribuciones de tamaño de partículas de forma definida (esferas, cilindros, elipsoides, etc.) a partir de datos SAXS utilizando el método de Monte-Carlo de forma modelo independiente. En nuestro caso usamos cilindros con una alta relación de aspecto y se utilizó el radio como variable. En el caso de las muestras rotuladas como T504, este formalismo funcionó de forma correcta. El resultado es una distribución de radios en número de partículas.

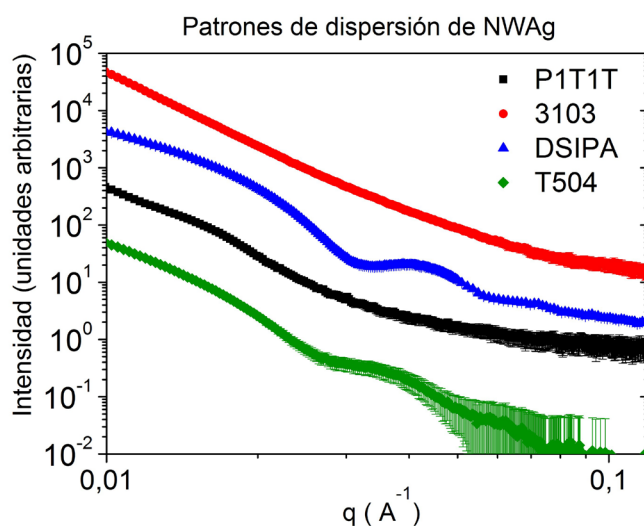


Figura 3.28: Patrones de dispersión de las diferentes nano-fibras de Ag caracterizadas.

Los patrones de dispersión muestran curvas muy diferentes entre sí. Donde de manera cualitativa se puede observar que la muestra 3103 tiene un tamaño característico mucho mayor que el resto (referido al diámetro de un cilindro infinito), tanto que se escapa del límite de la técnica. La muestra T504 como la muestra DSIPA muestran tamaños medios comparables entre sí dado que la inflexión de la curva es a valores de  $q$  similares. Sin embargo la muestra DSIPA muestra baja poli dispersión evidenciada en las oscilaciones visibles del diagrama.

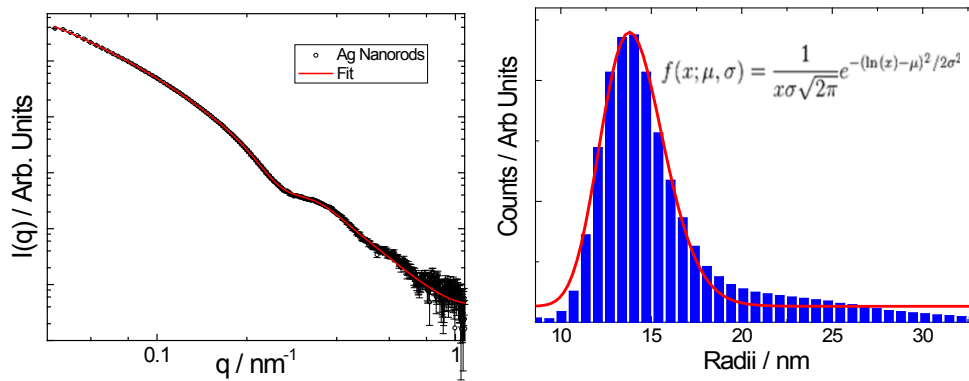


Figura 3.29: NW Ag muestra T504.A la izquierda: intensidad vs vector de scattering y ajuste. A la derecha: histograma del radio de los nanohilos y el ajuste con una gaussiana.

En la Figura 3.30 se observa el espectro obtenido por SAXS de la muestra DSIPA y el ajuste correspondiente.

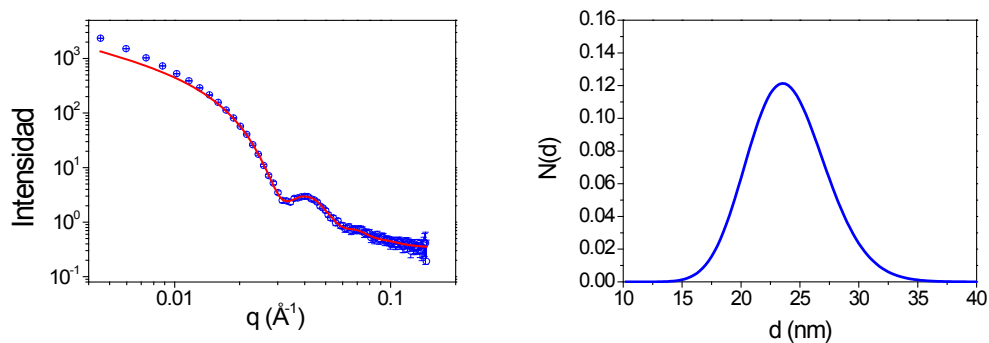


Figura 3. 30: a) Intensidad vs vector de scattering y ajuste. b) Distribución de radios.

Como se observa en la Figura 3.30 el ajuste en altos ángulos es muy bueno. Donde la desviación de la curva a bajos ángulos puede ser debida a agregados de los nanohilos.

El modelo empleado para ajustar las curvas experimentales consto de hilos de longitud infinita, pero se tuvo en cuenta la polidispersidad en el diámetro del mismo. Se empleó una distribución en número del tipo Schulz-Zimm donde el valor de diámetro medio calculado tanto para la muestra DSIPA como para la muestra T504 fue de  $24.0 \pm 0.1$  nm con un ancho en la distribución  $\sigma$  del 13.8 % (Ver Figura 3.30 b). Respecto de la muestra 3103, el sistema posee partículas muy grandes como para ser estudiado en detalle con la técnica. En la Tabla 6 se presentan las muestras medidas y sus correspondientes resultados al ajustar las curvas obtenidas por SAXS con la Ecuación 2.12.



Muest	Diámetro
<b>3103</b>	<b>150 -145 nm</b>
<b>P1T1T</b>	<b>29.3 nm</b>
<b>DSIPA</b>	<b>14.07 nm</b>
<b>T504</b>	<b>14.07 nm</b>

Tabla 6: Muestras medidas en SAXS y la caracterización correspondiente.

Para la síntesis de los films con nanohilos se utilizaron dos de los nanohilos de menor radio (muestras T504 y DSIPA). Estos cubren en mayor proporción los films utilizados, y por otro lado, al tener más proporción de superficie respecto al volumen, resultan más sensibles a los procesos superficiales de interacción con especies químicas.

Otro aspecto importante a estudiar de estos nanohilos fue la dispersabilidad o estabilidad en solución, debido que lo que se pretende en este trabajo es integrarlos a la plataforma de rGO para generar un nuevo nanocompuesto buscando que no haya aglomeración de los nanohilos. Ya sea para generar el nanocompuesto por la técnica de Langmuir Blodgett o por drop casting.

Para estudiar este fenómeno se realizó el siguiente experimento:

Se preparó un conjunto de cuatro muestras diferentes que cambiaban la concentración de Acetona (0,5, 1,5, 2,5 y 4,5%) respecto a la solución de NW Ag y se midieron con el fin de monitorizar durante un tiempo de envejecimiento de aproximadamente 12 días.

Los resultados se analizaron siguiendo las ecuaciones y el modelo que se presenta a continuación.

En el proceso de dispersión de rayos X que implica un sistema formado por un conjunto de nano objetos idénticos con correlación espacial, los efectos de interferencia son relevantes. Estos efectos pueden tenerse en cuenta de forma sencilla para el caso particular de un conjunto homogéneo de nano objetos esféricos (o más generalmente centro simétricos). Para este sistema,  $I(q)$  está dado por:

$$I(q) = N \cdot I_1(q) \cdot S(q) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde  $S(q)$  es el factor de estructura. Para un conjunto de nano-objetos sin orden de largo alcance,  $S(q)$  tiende asintóticamente a 1 a  $q$  alto. Si los nano-objetos están espacialmente no correlacionados y forman una solución diluida,  $S(q)$  es igual a 1 sobre todo el dominio  $q$ , y la ecuación 3.1 se convierte en la ecuación  $I(q) = N \cdot I_1(q)$ .

Un factor de estructura semi empírica que describe la correlación espacial de objetos esféricos embebidos en una matriz homogénea, derivada de utilizar la aproximación de Born-Green, está dada por Guinier<sup>195</sup>:

$$S(q) = \frac{1}{1+k\cdot\Phi(q,d)} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde k, denominado factor de empaquetado, se refiere al grado de correlación de la estructura y d es la distancia media entre los nano-objetos espacialmente correlacionados. Se espera el valor máximo de k para el empaque más cercano de esferas (kmax = 5,92). La función  $\Phi(q, d)$  se define como

$$\Phi(q, d) = 3 \frac{\sin(qd) - qd\cos(qd)}{(qd)^3}$$

Ec. 3.4

En la Figura 3.31 se muestran algunos ejemplos de funciones de dispersión teóricas definidas por la ecuación 3.2, con la función de estructura dada por la ecuación 3.3, para  $R = 10 \text{ \AA}$  y valores diferentes de d y k. Se puede observar que los valores crecientes del factor de empaquetamiento k producen picos más pronunciados y bien definidos. Por otra parte, el valor de q correspondiente al máximo de las curvas de dispersión,  $q_{\text{max}}$ , disminuye para aumentar las distancias medias d. Esta propiedad se puede deducir simplemente de la ecuación semi-cuantitativa  $d=2\pi/q_{\text{max}}$  que se aplica a menudo en la literatura para derivar una estimación de la distancia media entre los objetos. De hecho esta ecuación es sólo una primera aproximación para la determinación de la distancia media entre nano-objetos.

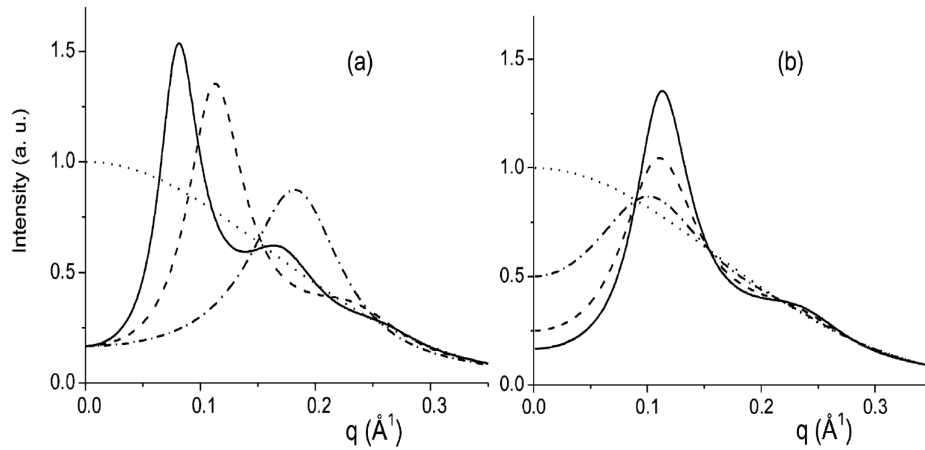


Figura 3.31. Curvas de intensidad de dispersión teóricas correspondientes a un sistema de dos diferentes densidades electrónicas de esferas correlacionadas espacialmente. Las esferas tienen todas el mismo radio  $R=10 \text{ \AA}$ . a) Factor de empaquetamiento de  $k=5$  y distancia promedio  $d=30 \text{ \AA}$  (.....),  $d = 50 \text{ \AA}$  (----) and  $d = 70 \text{ \AA}$  (—). (b) Distancia promedio  $d = 50 \text{ \AA}$  y factor de empaquetamiento de  $k = 1$  (.....),  $k = 3$  (-----) and  $k = 5$  (—).

Considerando este modelo simple, en primera aproximación, lo que se hizo fue: Se dividió la  $I(q)$  por la  $I_1(q)$  inicial. Según este modelo se puede decir que si varía la intensidad, entonces varía la fuerza de interacción entre los objetos. No se encontraron variaciones en las curvas SAXS para las 3 primeras concentraciones más bajas.

A continuación se presentan las curvas correspondientes a la función  $S(q)$  en función del  $q$  y del tiempo para las concentraciones de 2.5 y 4.5 % de acetona.

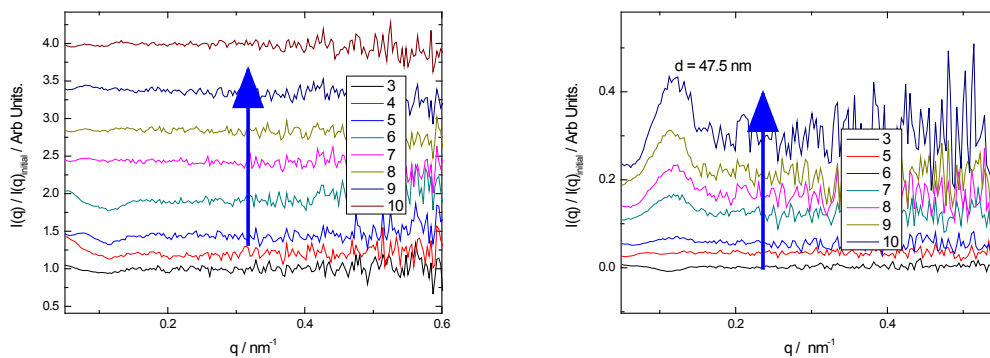


Figura 3.32 a) Curvas  $S(q)$  vs tiempo para 2.5% de acetona en la solución de NW Ag. Curvas  $S(q)$  vs tiempo para 4.5 % de acetona en la solución de NW Ag.

En la Figura 3.32 se observa que para las muestras con 2.5 % no hay variación en el factor de estructura a medida que transcurre el tiempo. Siendo notable el incremento de un pico en función del tiempo para un valor de 4.5% de acetona.

Para cuantificar se utilizó la integral del factor de estructura. Debido a que la posición del pico del factor de estructura  $S$  depende de la distancia de interacción, y la altura depende de la distancia de interacción y del factor de empaquetamiento. Es decir a partir del valor de la integral se puede inferir que se estaría cambiando la distancia de interacción o el factor de empaquetamiento.

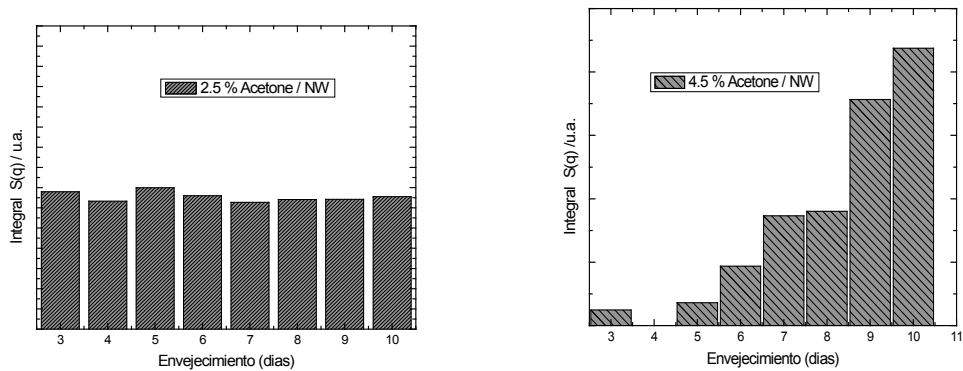


Figura 3.33. Se graficó el valor de la integral de la función  $S(q)$  en función del tiempo de envejecimiento, para dos porcentajes de acetona.

En la Figura 3.33a) se observa que el valor de esta integral se mantiene constante con el tiempo. Esto indica que el factor de estructura permanece constante con el tiempo de envejecimiento para un valor de 2.5% de acetona. Es decir no hay aglomeración de los nanohilos, para ese valor de acetona y el tiempo de envejecimiento. Se mantienen más estables.

En cambio para el porcentaje de 4.5%, Figura 3.33 b), hay un incremento del valor en función del tiempo. Esto indica que el factor de estructura está cambiando y que los nanohilos no están dispersos en función con el tiempo para este porcentaje de acetona. Es decir que podrían estar aglomerándose. En líneas generales al aumentar el valor de la integral, esto implica que esa función de estructura está más presente, y por lo tanto hay mayor correlación.

Resumiendo, se lograron caracterizar nanohilos metálicos de plata mostrando amplias ventajas estructurales para la aplicación de nano compuestos de GO y nanohilos metálicos.

## Generación de nanocompuestos GO y NW Ag

El aspecto de los films delgadas de óxido de grafeno con nanohilos de plata se caracterizó mediante SEM para tener información sobre el aspecto del material. Las imágenes obtenidas pueden observarse en la Figura 3.34.

Se estudiaron nanocompuestos preparados por diferentes métodos de deposición de los nanohilos de plata (NWAg) en distintas concentraciones sobre el film de GO: por deposición junto con las láminas de GO en la balanza mediante técnica LB, por goteo, y por impregnado (“dipping”, sumergiendo el electrodo en la solución de nanohilos).

Se observa en la Figura 3.34 que los films preparados por goteo de los nanohilos de plata contienen a los nanohilos de una forma más desordenada, con mayor densidad de nanohilos en ciertas zonas y otras zonas descubiertas; mientras que los depositados en la balanza resultan más ordenados, cubriendo las láminas de GO en forma más homogénea.

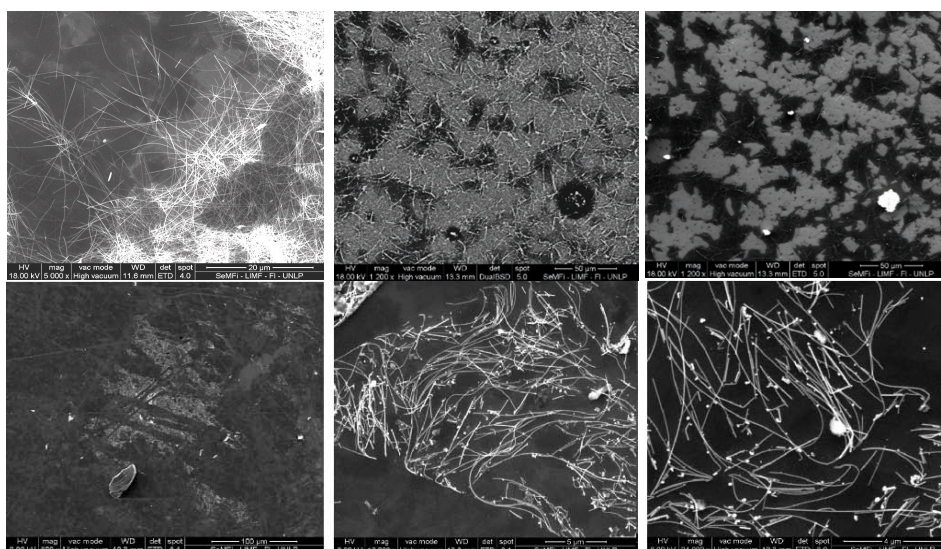


Figura 3.34: (a), (b) y (c): Sustratos de GO+NWAg mediante deposición goteada de los NW Ag en distintas magnificaciones. (d), (e) y (f): Sustratos de GO+NWAg realizados con deposición en balanza LB de los NW Ag en distintas magnificaciones.

## Aplicaciones: Biosensado

### Antecedentes y objetivos:

En esta sección del trabajo se describe el desarrollo de electrodos para biosensado<sup>196</sup> basados en nanocompuestos de películas de óxido de grafeno (GO) y nanohilos de plata (NWs Ag). Los componentes del electrodo fueron sintetizados y caracterizados por separado tratando de alcanzar las condiciones óptimas para las aplicaciones del electrodo.

Como ya se mencionó en la sección “Desarrollo de electrodos basados en rGO y nanohilos de Ag para la detección de moléculas de relevancia clínica”, los materiales de carbono son capaces de inmovilizar enzimas<sup>197</sup>, en particular se han obtenido muy buenos resultados sobre grafito y especialmente con nanotubos de carbono<sup>198,199</sup>. En efecto, el óxido de grafeno además de proveer una plataforma eficiente para la conductividad de electrones y huecos electrónicos por igual, facilita la interacción entre el electrodo y el metabolito que se desea detectar. Es decir el objetivo de utilizar GO es de inmovilizar la enzima de estudio para el desarrollo de biosensores, a partir de los grupos funcionales de oxígeno que servirían como sitios de anclaje para la misma, y a la vez hacerlo con un material con una conductividad razonable, es decir, dentro de los valores esperados para un buen diseño y performance de un sensor. Por otro lado, la propuesta de incorporación de nanohilos de plata sobre las láminas de grafenos tiene por objetivo mejorar la conducción entre las láminas del film.

### Diseño de los electrodos para biosensado:

Los electrodos para biosensado, basados en nanocompuestos de grafenos y nanohilos de plata, fueron diseñados en función de la optimización de diferentes parámetros de la síntesis que podían ser controlados. Los resultados fueron evaluados mediante voltametría cíclica, para tratar de alcanzar el nanocompuesto de mejor conductividad y eficiencia para la detección. Para dicho propósito, se optimizó el método y temperatura de deposición de los nanohilos, su concentración, el tratamiento de reducción del óxido de grafeno, el tamaño de los dominios cristalinos de óxido de grafeno, la presión de transferencia desde la fase líquida al sustrato sólido y el tipo de sustrato, generados mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (L-B).

Se evaluaron además dos familias de nanohilos diferentes, de los caracterizados previamente para el armado de los films: T504 y DSIPA (ver su descripción en la sección “*Caracterización de los Nanohilos de Plata*”). La diferencia principal entre los mismos, es que los primeros, son nanohilos no purificados, recubiertos con exceso de polyvinylpyrrolidona (PVP), el agente estabilizador requerido durante la síntesis de los mismos. Mientras que los DSIPA son purificados, es decir, tienen menor porcentaje de PVP y una mayor proporción de nanohilos frente a otras nanoestructuras que se forman durante la síntesis (recordemos que las soluciones de nanohilos también están acompañadas de la presencia de nanorods y nanopartículas como productos secundarios de la síntesis). Por estos motivos, luego de estudiar los films con ambas familias de nanohilos, se decidió utilizar en definitiva los DSIPA, esperando una sensibilidad mayor por su menor recubrimiento de PVP y una conductividad más alta por su mayor grado de pureza e interacción con el sustrato.

## Resultados:

Se realizaron numerosas medidas electroquímicas para determinar que método de deposición de los nanohilos de Plata (NWAg) conlleva a una mejor conductividad del electrodo (menor impedancia). Además del método de deposición, se estudiaron las variaciones de la impedancia al modificar la temperatura post deposición del film, concentración y tipo de NWAg. Para ello se midieron en primera instancia films de NWAg sobre ITO únicamente (ver valores de impedancia obtenidos en la Figura 3.35). Los resultados de los experimentos de electroquímica (ver Figura 3.35) permitieron determinar que los mejores valores de conductividad se obtienen para films de NWAg DSIPA/ITO depositados mediante impregnación y a temperatura ambiente. De esta forma, este protocolo, incluyendo al tipo de NWAg para utilizar en la fabricación de los electrodos iniciales a partir de los films de NW +GO/ITO. Cabe destacar que los nanohilos T504, sin purificación, también presentaron buenos valores de conductividad (ver Figura 3.35).

En la Figura 3.35 aparece un resumen de algunos de los aspectos destacados de los resultados obtenidos. Se puede observar por ejemplo, que al calentar el electrodo la muestra empeoraba su conductividad (disminución de la impedancia). Esto puede deberse a que el recubrimiento de PVP se descomponga dejando depositados residuos carbonosos, introduciendo impurezas al electrodo.

Por otra parte, la deposición por goteado (*drop casting*), estudiada en mayor medida con los NW Ag T504, presenta una mayor dispersión en los valores de impedancia que la deposición por impregnado (*dip coating*). Se cree que esto es debido a que al gotear existe menor control sobre la cantidad de material impregnado sobre el electrodo, alterando además la homogeneidad y por lo tanto, la reproducibilidad de los resultados.

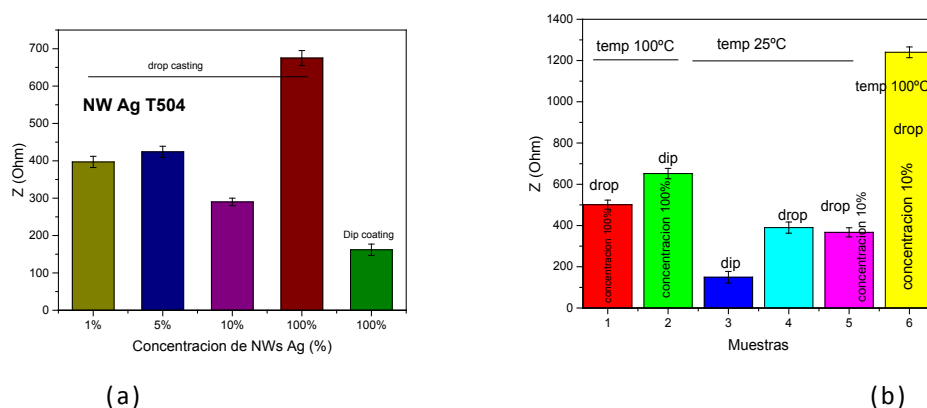


Figura 3.35: a) Medidas electroquímicas de impedancia para NW T504 (no purificados). b) Medidas electroquímicas de impedancia para NW DSIPA (purificados). Las concentración 100 equivale a la solución de NW pura.

Además de las medidas de impedancia de los electrodos, se realizaron más de 250 voltamperogramas con velocidades de barrido de 0.005, 0.025, 0.5, 0.1, 0.2 y 0.5 V/s. En las mismas se estudió la reversibilidad del proceso de transferencia de electrones entre una cupla redox del ferroceno (Fc) y el electrodo modificado, mediante comparación de las corrientes de oxidación y reducción, las cuales en principio deberían tener misma magnitud. También se determinó la diferencia de voltaje de reducción y oxidación  $\Delta V$ , verificando si era del orden de 59mV (como se mencionó en la sección “*Propiedades electroquímicas, voltametría cíclica*”, lo cual se asocia a la reversibilidad del sistema). En la Figura 3.36 se muestran los voltagramas y sus correspondientes ajustes para un sustrato de ITO, tomados para diferentes velocidades de barrido de potencial. Las corrientes determinadas se presentan en la Tabla 7.



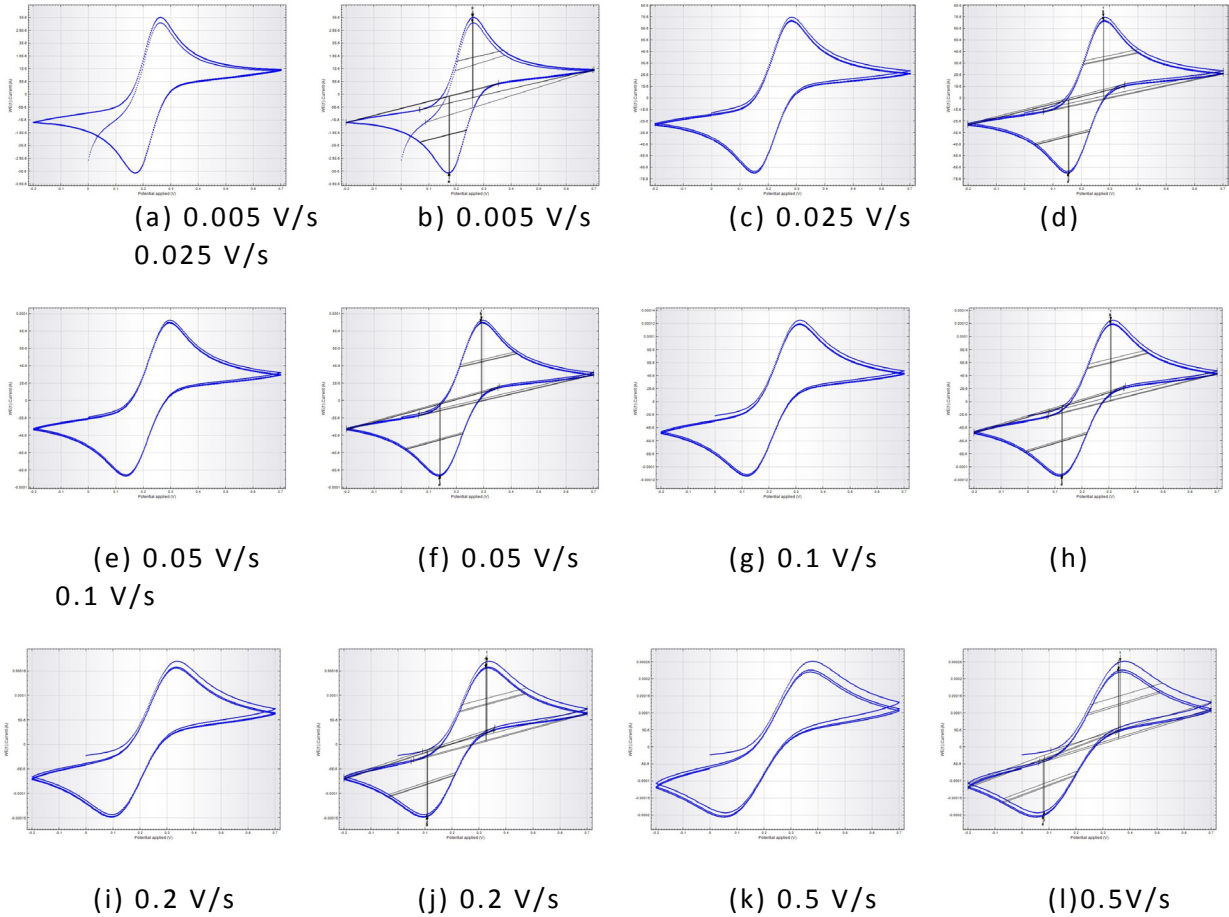


Figura 3.36: Voltamperogramas de ITO para diferentes velocidades de barrido (la que se indica al pie de cada figura).

A partir de los valores ajustados con el modelo explicado en la sección “*Propiedades electroquímicas, voltametría cíclica*”, para la impedancia de cada electrodo propuesto, se determinó también el valor de la impedancia de la solución electrolítica, la cual fue de  $120(40)\Omega$ .

En la Figura 3.37, se presentan el voltagrama y la medida de impedancia con su correspondiente ajuste utilizando un circuito como se muestra en la Figura 3. 37c.

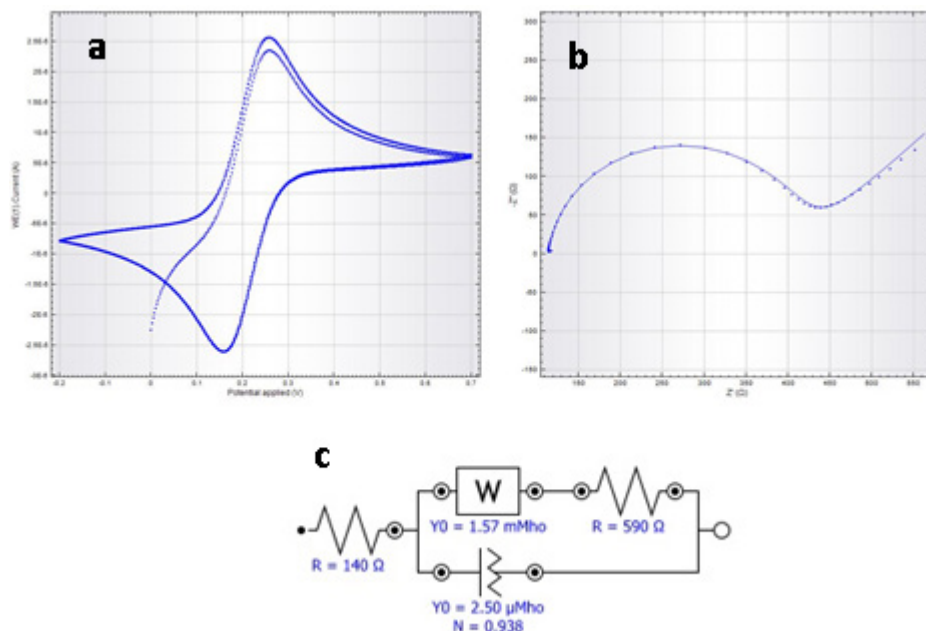


Figura 3.37: Voltagramas obtenidos para NW Ag/ITO y medidas electroquímicas de impedancia con su respectivo ajuste(a, b y c).

A medida que aumenta el Scan rate, o velocidad de barrido del potencial, las moléculas del electrolito tienen menos tiempo para orientarse de manera de transferir carga eficientemente, es por ello que, como se observa en la Figura 3.36, el voltagrama comienza a deformarse y el  $\Delta V$  se aleja del valor ideal, 59mV (Ver Tabla 7). Otra de las cuestiones destacables que arrojaron los experimentos, fue que la impedancia del ITO es de 313(30) $\Omega$  mientras que los films con NWAg agregados dan un valor de 150(10) $\Omega$ . Con lo cual, se puede confirmar que los nanohilos mejoran notablemente las propiedades de transporte del electrodo, reduciendo en este caso a la mitad su resistencia.

Muestra	$i_{ox}$ (A)	$i_{red}$ (A)	Scan rate (V/s)	$V_{ox}$ (V)	$V_{red}$ (V)	$\Delta V$ (mV)
NW DSIPA sin diluir, impregnado, a Ambiente /ITO	$3.47 \times 10^{-5}$ (4)	$-3.24 \times 10^{-5}$ (4)	0.005	0.25(3)	0.17(3)	80(6)
	$7.55 \times 10^{-5}$ (4)	$-7.04 \times 10^{-5}$ (3)	0.025	0.27(3)	0.16(3)	110(6)
	$1.00 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.03 \times 10^{-4}$ (5)	0.05	0.28(3)	0.14(3)	114(6)
	$1.02 \times 10^{-4}$ (3)	$-1.00 \times 10^{-4}$ (5)	0.1	0.30(3)	0.14(3)	160(6)
	$2.00 \times 10^{-4}$ (4)	$-2.05 \times 10^{-4}$ (4)	0.2	0.31(3)	0.12(3)	190(6)
	$2.02 \times 10^{-4}$ (3)	$-2.06 \times 10^{-4}$ (5)	0.5	0.35(3)	0.09(3)	260(6)
GO2 a 25mN/m / ITO	$2.7 \times 10^{-5}$ (4)	$-2.56 \times 10^{-5}$ (4)	0.0050	0.26(3)	0.16(3)	100(6)
	$5.30 \times 10^{-5}$ (5)	$-4.89 \times 10^{-5}$ (4)	0.025	0.27(3)	0.14(3)	130(6)
	$6.30 \times 10^{-5}$ (3)	$-6.12 \times 10^{-5}$ (4)	0.05	0.28(3)	0.13(3)	150(6)
	$8.42 \times 10^{-5}$ (4)	$-7.42 \times 10^{-5}$ (4)	0.1	0.30(3)	0.12(3)	180(6)
	$1.00 \times 10^{-4}$ (2)	$-9.00 \times 10^{-5}$ (4)	0.2	0.31(3)	0.10(3)	210(6)
	$1.30 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.00 \times 10^{-4}$ (3)	0.5	0.34(3)	0.08(3)	260(6)
GO2 a 25mN/m + NW DSIPA sin diluir, impregnado, a Ambiente, ITO	$3.21 \times 10^{-5}$ (4)	$-3.00 \times 10^{-5}$ (3)	0.005	0.25(3)	0.17(3)	80(6)
	$6.70 \times 10^{-5}$ (4)	$-6.15 \times 10^{-5}$ (4)	0.025	0.27(3)	0.15(3)	120(6)
	$8.70 \times 10^{-5}$ (5)	$-7.91 \times 10^{-5}$ (5)	0.05	0.28(3)	0.15(3)	130(6)
	$1.10 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.00 \times 10^{-4}$ (3)	0.1	0.30(3)	0.13(3)	170(6)
	$1.37 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.20 \times 10^{-4}$ (4)	0.2	0.31(3)	0.12(3)	190(6)
	$1.77 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.49 \times 10^{-4}$ (2)	0.5	0.34(3)	0.10(3)	240(6)
ITO	$3.13 \times 10^{-5}$ (4)	$-3.00 \times 10^{-5}$ (4)	0.005	0.26(3)	0.17(3)	90(6)
	$6.73 \times 10^{-5}$ (3)	$-6.30 \times 10^{-5}$ (4)	0.025	0.27(3)	0.15(3)	120(6)
	$9.03 \times 10^{-5}$ (4)	$-8.26 \times 10^{-5}$ (4)	0.05	0.29(3)	0.14(3)	150(6)
	$1.17 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.05 \times 10^{-4}$ (4)	0.1	0.30(3)	0.12(3)	180(6)
	$1.49 \times 10^{-4}$ (4)	$-1.31 \times 10^{-4}$ (5)	0.2	0.32(3)	0.10(3)	220(6)
	$1.95 \times 10^{-4}$ (3)	$-1.66 \times 10^{-4}$ (4)	0.5	0.36(3)	0.08(3)	280(6)

Tabla 7: Valores de corriente y voltajes de oxidación y reducción obtenidos mediante ajuste de voltamperogramas por el programa NOVA para las muestras más relevantes.

Por otra parte, de la misma manera que con los nanohilos, se variaron distintos parámetros relacionados con la deposición y naturaleza de las láminas de óxido de grafeno: presión a la que se recoge el sustrato mediante técnica LB (presión de transferencia), tamaño de las láminas y concentración de las láminas en la solución que se utilizó para preparar los films por LB. Se encontró que el GO que resulta más eficiente por su conductividad (mediante medidas de impedancia), es aquel en donde las presiones de transferencia son 25 y 32 mN/m, probablemente debido a una mejor interconexión entre las láminas.

Por último, se evaluó si la impedancia mejoraba al someter el óxido de grafeno a tratamientos de reducción en temperatura y atmósfera controlada, para obtener rGO. Para ello se realizaron medidas electroquímicas en muestras de rGO/ITO y rGO+NW/ITO, fijando el valor del resto de los parámetros de acuerdo a los mejores valores de conductividad determinados en los experimentos anteriores.

En la Figura 3.38 se presentan los datos experimentales de las muestras preparadas con los parámetros que optimizan la conductividad del electrodo: NWs de Ag DSIPA depositados a temperatura ambiente, por método impregnado y concentrados, mientras que los films de GO se hicieron a una presión de transferencia de 25 mN/m por la técnica LB.

En la Figura 3.38 se observa que la impedancia del sustrato de ITO sin GO disminuye al agregar NWs Ag, de 300  $\Omega$  para ITO a 150  $\Omega$  para ITO/NW Ag. Por otro lado, se observa que el valor de impedancia se incrementa con el agregado del GO al sustrato de ITO, dado que el GO es aislante. Alcanzando un valor de 450  $\Omega$ . Sin embargo al combinar NWs Ag con GO, los resultados de las medidas electroquímicas de impedancia, dieron un valor de impedancia similar a la del ITO sólo. Si bien la impedancia se incrementa al agregar GO, para una posible aplicación de biosensado, al contribuir éste a que la enzima se adhiera al electrodo, podría resultar ventajoso desde ese punto de vista, mientras que los nanohilos de plata se encargarían de mejorar la conductividad del electrodo.

Adicionalmente, se construyó un electrodo con GO y se lo redujo a 300 °C en HV (rGO). Como se observa, los valores de impedancia disminuyen a 90  $\Omega$  (Figura 3.38), cuando se utiliza rGO o rGO + NWs Ag. Tal como se explicó anteriormente, esta disminución de la impedancia se origina por un lado en la reducción del GO y por otro lado en la conductividad de los nanohilos que al interconectar eficientemente las láminas de GO (o rGO), mejoran las propiedades de transporte de todo el film.

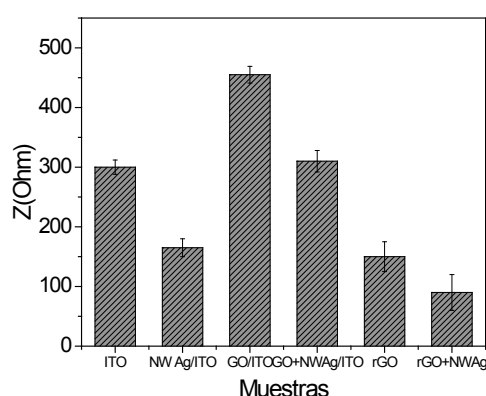


Figura 3.38: resultado de medidas electroquímicas de la resistencia al transporte de carga, obtenidas mediante el ajuste de un circuito equivalente de las medidas de impedancia de un sistema electroquímico.

Para evaluar estos electrodos, se hicieron experimentos de voltametría cíclica, en presencia del metabolito a detectar, glucosa. Una vez construidos los electrodos con los distintos componentes, se depositó de manera controlada, la enzima glucosa oxidasa GOx. Posteriormente se realizaron lavados con la solución de búfer fosfato del electrodo con GOx y se colocó el electrodo en la celda electroquímica. A continuación se introdujo un volumen fijo del mediador (ferroceno) y se prosiguió a agregar glucosa para que reaccione con la glucosa oxidasa siguiendo la reacción mostrada en la ecuación 5. Esta reacción se observa indirectamente mediante los voltagramas correspondientes a la cupla redox del mediador, en este caso ferroceno, tal como se presenta el esquema de la reacción en la Figura 3.39 y voltagramas característicos de un sensor de glucosa Figura 3.40.

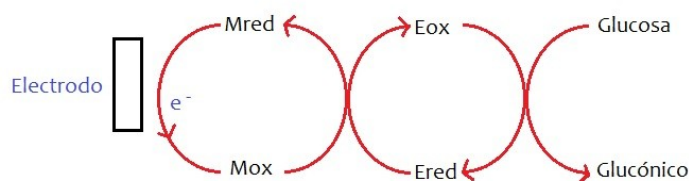
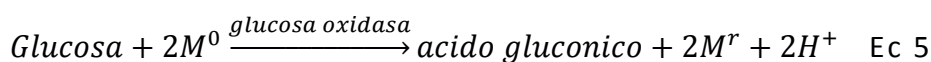


Figura 3.39: Esquema de la reacción. Donde M es el mediador utilizado, E es la enzima sensada, y Glucosa el reactivo para la enzima, en nuestro caso Glucosa Oxidasa.

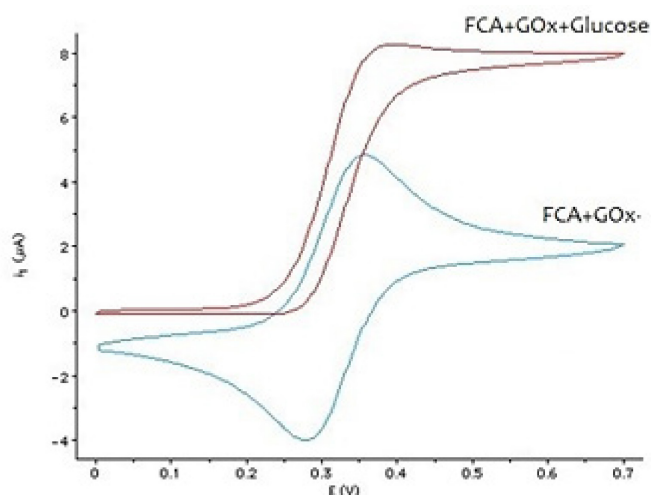


Figura 3.40: Voltametrías características de un sensor como el propuesto. Para el caso de una enzima como la glucosa oxidasa, se utiliza el ferroceno como mediador y se agrega glucosa, la cual reacciona con la enzima. En azul: Voltametría del mediador utilizado, ferroceno y la enzima sobre el electrodo sin reaccionar. En rojo: saturación del sistema por agregado de glucosa.

En la Figura 3.41 se presentan los voltagramas obtenidos para los cinco tipos de electrodos empleados con el agregado de la enzima glucosa oxidasa (GOx). Los electrodos estaban compuestos por: a) sustrato de ITO con NW Ag, b) sustrato de ITO con GO, c) sustrato de ITO con GO y NW Ag, d) sustrato de ITO con rGO y e) sustrato de ITO con rGO y NW Ag. Cada voltagrama en un mismo gráfico corresponde a una concentración de glucosa diferente.

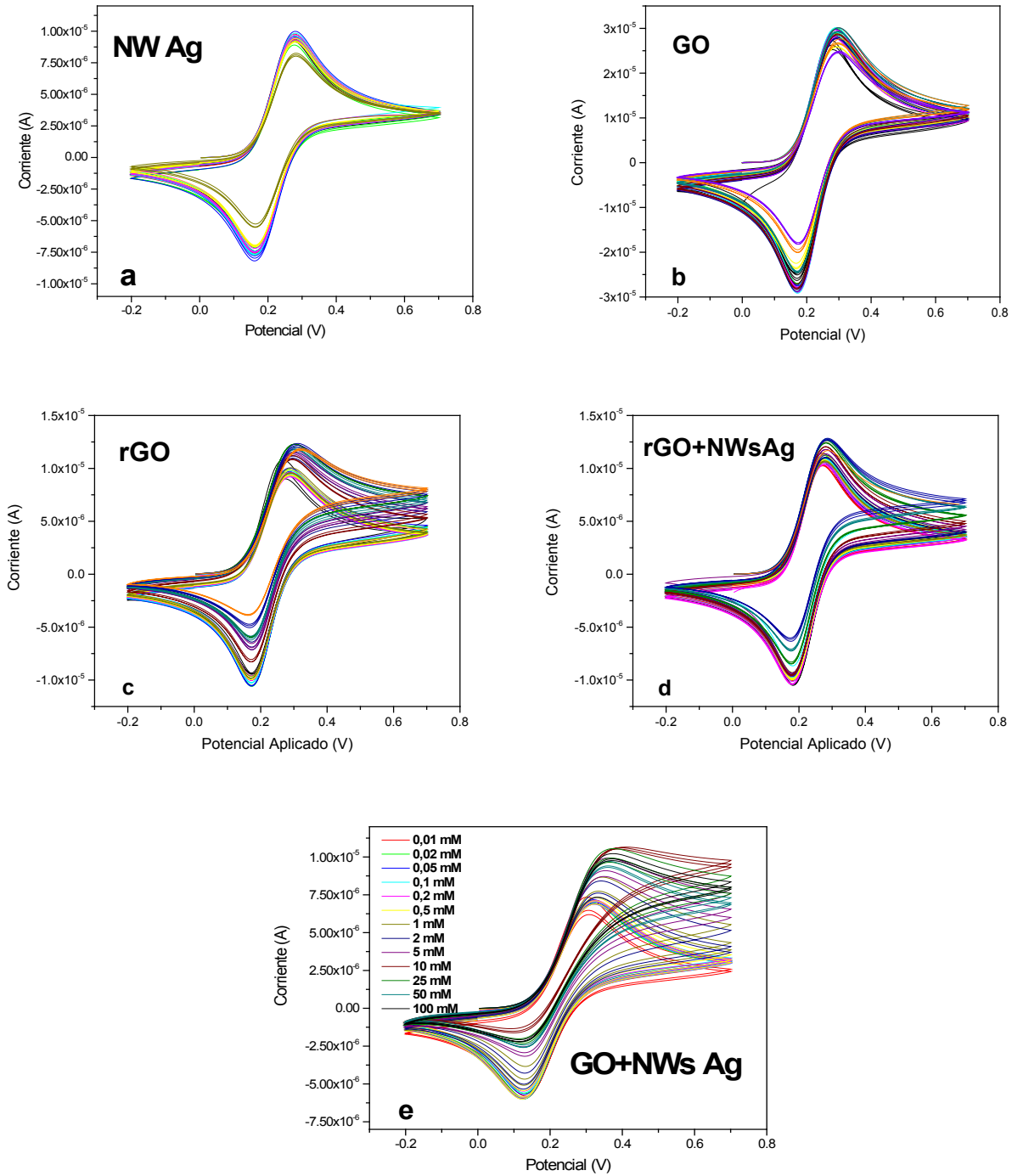


Figura 3.41. Voltagramas obtenidos para los electrodos: a) NWAg, b) GO, c) rGO, d) rGO+NWAg, e) GO+NWAg. Mediciones realizadas en presencia de la enzima glucosa oxidasa.

A partir de los voltogramas obtenidos para cada concentración de glucosa (Figura 3.41), para una mejor comparación y análisis, se graficó la variación de corriente del pico catódico en función de los diferentes electrodos. En la Figura 3.41 a se observa que del electrodo con NWAg no hay un incremento notable en la corriente cuando se incrementa la concentración de glucosa. Si se tiene en cuenta el electrodo con GO (Figura 3.41 b), se observa que la corriente se incrementa gradualmente con el agregado de glucosa, en comparación con los valores observados para el sustrato de NWAg (Figura 3.41 a), este incremento podría deberse a que existen más sitios activos de GOx sobre el electrodo. Cuando se combinan el GO con NWAg (Figura 3.38 e) la corriente se incrementa notablemente, lo que indicaría que tenemos más enzima anclada en el electrodo, y el agregado de NWAg, como se estudió previamente, incrementa la conductividad del electrodo. Esta combinación conlleva a un incremento en la corriente registrada en función de la concentración de glucosa agregada a la solución. Surge entonces la pregunta: ¿A qué especies o sitios se ancla la enzima? ¿Cómo es la naturaleza de su inmovilización?

Para hacer un análisis cuantitativo, se graficaron las diferencias de corriente del pico catódico para los voltogramas obtenidos con respecto al voltograma donde no hay catálisis. Esto se realizó para cada electrodo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3. 42.

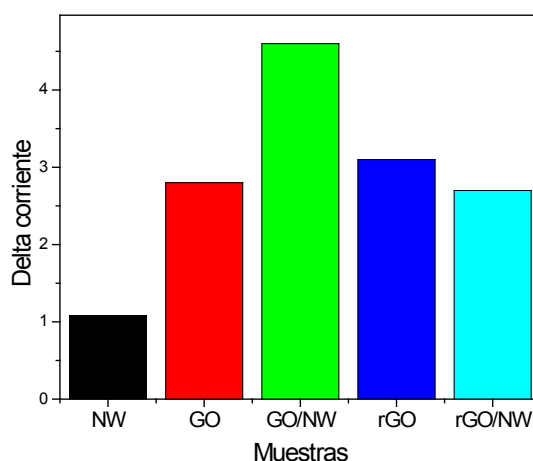


Figura 3.42: Variación de la corriente del pico catódico respecto del voltograma sin catálisis, para los diferentes electrodos: GO (negro), NW Ag (rojo), GO+NW Ag (verde), rGO (azul), rGO+NWAg (celeste).

De los resultados de la variación de la corriente del pico catódico para los diferentes electrodos, presentados en la Figura 3.42, se puede inferir que la enzima GOx no se anclaría a los nanohilos, y si al GO. Pero como el GO es aislante, no se observa un incremento notable en la corriente

(voltagramas Figura 3.41b). Esto se observa claramente al considerar como cambian las variaciones de corriente en función de la variación de concentración de glucosa para cada electrodo. Desde un valor de 1.1uA para el caso del electrodo compuesto por NWAg/ITO a 2.8uA para el electrodo de GO/ITO.

No obstante al incorporar los nanohilos sobre el electrodo de GO, la conductividad del electrodo se incrementó, lo cual permitió que se pueda sensar la corriente que como vimos es una medida indirecta de la presencia de glucosa. La diferencia de corriente entre este electrodo formado por GO/NW Ag se cuadriplica con respecto al electrodo con solamente NW Ag.

Para el electrodo de rGO/ITO se observa un incremento en la corriente (Figura 3.41c), respecto al electrodo de GO/ITO (Figura 3.41b). Lo cual indicaría que al mejorar la conductividad del electrodo, por la reducción del GO, este sería capaz de sensar la corriente y la presencia de GOx. En el caso del electrodo con GO/ITO no se observó esta diferencia en la corriente debido a la baja conductividad del electrodo, que posteriormente al agregar los nanohilos o reducir el GO si se observó. Es decir de estos resultados se demuestra que efectivamente la enzima se ancla a los grupos funcionales del GO (carbonilos, carboxilos, epoxi, hidroxilos) y no a los NW Ag. También se evaluó el electrodo de rGO+NW Ag (Figura 3. 41d), esperando que se incremente la diferencia de corriente del pico catódico, dado los resultados promisorios de los electrodos antes mencionados (NW Ag y rGO), sin embargo se midió una diferencia de corriente más baja (2.69 uA) respecto al electrodo de rGO (3.10uA). En este caso, si bien la conductividad es alta en comparación con el resto de los electrodos, muchos grupos funcionales de oxígeno que sirven como sitios de anclaje de la enzima, se pierden en la reducción, lo que genera menos sitios activos para la inmovilización de la enzima.

Por otra parte, ya se demostró que el agregado de NW Ag contribuye a la conductividad del electrodo, pero teniendo en cuenta los resultados del electrodo con NWAg, se encontró que la enzima no se inmoviliza en presencia de los nanohilos, por lo que al combinar el rGO (con menos cantidad de grupos funcionales de oxígeno, (epoxi, hidroxilos) y los NWAg, tendríamos menor cantidad de sitios de anclaje y por lo tanto menor cantidad de enzima inmovilizada sobre el electrodo, dando como resultado una disminución neta en la corriente medida.



Como primeras conclusiones se puede decir que:

Se probó que el GO inmoviliza la enzima y a porta esta funcionalidad al sensor. Los grupos funcionales de oxígeno presentes en el GO (par epoxi, par epoxi hidroxilo, carbonilos, carboxilos, epoxi, hidroxilos) son los responsables de inmovilizar la enzima.

Para intentar mejorar la conductividad, se analizaron dos alternativas: reducir el GO para mejorar la conductividad, y/o agregar nanohilos de Ag para mejorar el contacto. De los resultados de voltametría cíclica e impedancia obtenidos se concluye que tanto los NW Ag como la reducción del GO incrementa la conductividad del electrodo, ya sea por la interconexión de las láminas de GO, en el caso de los NWAg, o por la eliminación de ciertos grupos funcionales de oxígeno (par epoxi, par epoxi hidroxilo, carbonilos, carboxilos) y la restitución de la red gráfica por el tratamiento de reducción en el caso del rGO. Siendo la elección de los nanohilos la opción que incrementa en mayor medida la conductividad del electrodo.

De la comparación entre electrodos basados con GO y rGO se encontró que el primero inmoviliza mejor la enzima debido a la mayor cantidad de grupos funcionales. En cambio, en el rGO compiten la mejora en la conductividad y la pérdida de grupos funcionales (par epoxi, par epoxi hidroxilo, carbonilos, carboxilos) para la inmovilización, dando como resultado, en comparación con las plataformas de GO, una menor eficiencia en el sensado de glucosa.

Los resultados de los experimentos de voltametría cíclica, demuestran que el sensor basado en el nanocompuesto formado por oxido de grafeno y nanohilos de plata, es capaz de detectar glucosa en un rango de concentraciones de 0.01 hasta 100uM. Es importante destacar que es dentro de este rango donde se encuentran los valores de detección de glucosa en sangre<sup>200</sup>.

Finalmente, considerando los resultados obtenidos y con el propósito de una incrementar la sensibilidad del sensor, se estudió la manera de incorporar más enzima al electrodo. Se propuso así analizar los efectos de la deposición de multicapas de GO y rGO con NWAg para la construcción de nuevos electrodos, procurando incrementar la superficie activa del electrodo con el propósito de mejorar su eficiencia.

Se realizaron así tres tipos de electrodos diferentes de multicapas, combinando estos compuestos (NW Ag, GO y rGO), intentando aumentar la conductividad, el anclaje de la enzima y la sensibilidad del electrodo.

Los electrodos estaban compuestos de la siguiente forma:

*Multicapas A:* ITO/NW Ag y luego se depositó una solución de GO con NWAg mediante drop casting de manera de obtener una capa de GO+NWAg. Posteriormente se depositó una capa de NW Ag. Este proceso se repitió tres veces, quedando en la última capa NWAg. Sobre la última capa se depositó además la enzima GOx.

*Multicapas B:* sobre un sustrato de ITO se depositó GO por LB y se redujo en vacío a 300 °C (rGO), luego se depositaron los NWAg. Seguidamente se preparó una solución de GOx con GO (en polvo, el cual se obtuvo de secar GO en solución de agua y metanol en una estufa a 100 °C durante 15 minutos).

*Multicapas C:* se depositó GO por LB sobre un sustrato de ITO y se redujo en vacío a 300 °C (rGO), luego se depositaron los NWAg. Luego se preparó un compuesto de GO concentrado en solución con la enzima GOx y se lo depositó sobre el electrodo.

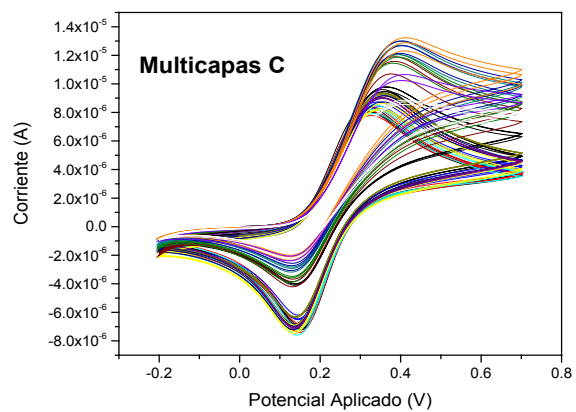
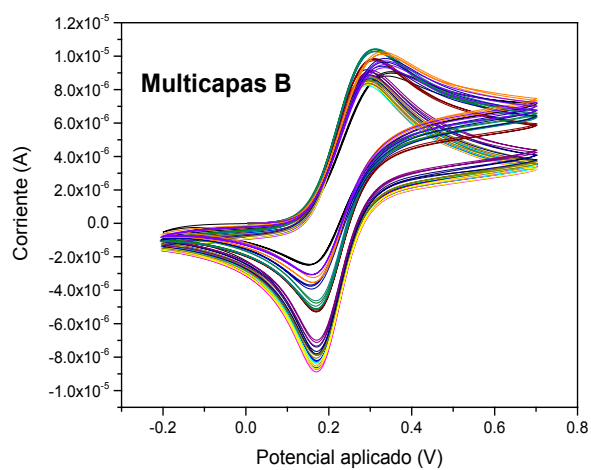
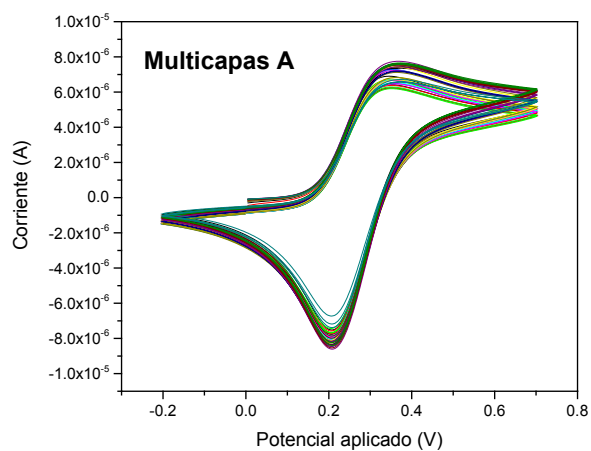


Figura 3.43: Voltagramas obtenidos con glucosa oxidasa para los electrodos multicapa A, multicapa B y multicapa C (ver texto para la descripción de las muestras).

A partir de los voltagramas obtenidos para cada concentración de glucosa, para una mejor comparación y análisis, se graficó la variación de corriente del pico catódico en función de los diferentes electrodos.

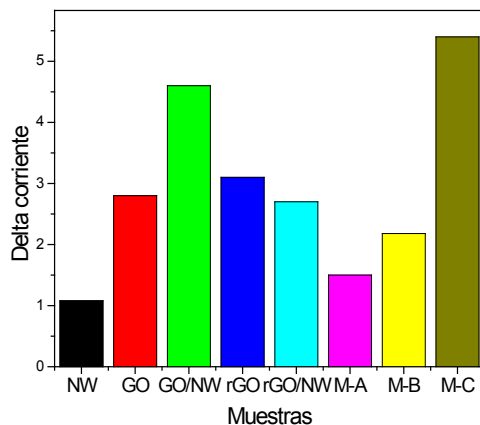


Figura 3. 44: Variación de la corriente del pico catódico respecto del voltagrama sin catálisis, para los diferentes electrodos: GO(negro), NW Ag(rojo), GO+NW Ag(verde), rGO(azul), rGO+NWAg (celeste), multicapas A( fucsia), multicapas B( amarillo), y multicapas C( marrón)

Como se observa en la Figura 3.44, la multicapa A (M-A), da por resultado un incremento en la corriente con respecto al electrodo con NWAg (barra en color negro). Sin embargo, si lo comparamos con el resto de los electrodos, existe una disminución en la variación de la corriente. Es decir, que en esta multicapa no se estaría incorporando mayor cantidad de enzima. Esto podría deberse a que si bien contiene capas de GO y GO+NWAg, la última capa, la cual está en contacto directo con la enzima, es de NWAg.

La multicapa B (M-B), da como resultado un valor de corriente similar a la variación de corriente de los electrodos de rGO o GO. Esto podría deberse a que la construcción era similar al film de rGO+NW Ag y se agregó la enzima en solución con GO. Como ya se mencionó en la construcción de este electrodo, el GO previamente se había secado en una estufa a una temperatura de 100 °C, para extraer todo el agua. Luego se hizo una mezcla con la GOx y se depositó sobre el electrodo, intentando incorporar más enzima al electrodo. Si lo comparamos con el electrodo de rGO+NW Ag vemos que disminuye un 15% el valor de la diferencia de corriente detectada.

Por último, la multicapa C (M-C), es una combinación de un film de rGO+NWAg, al cual se agregó GO en solución concentrada a la solución con la enzima, depositando posteriormente este compuesto sobre el electrodo. Se observa para este electrodo un incremento del 20% en la diferencia de la

corriente con respecto al electrodo compuesto por GO+NW Ag. Esto implica que la conductividad mejoró al utilizar rGO y nanohilos. Por otro lado, al utilizar GO en solución se logró incorporar más enzima al generar un compuesto de GO+GOx. Asimismo, para esta multicapa se comenzó a detectar cambios en la corriente para valores de concentración de glucosa un orden de magnitud más bajo que para el resto de los electrodos, esto podría deberse a que se tiene una mayor cantidad de enzima inmovilizada sobre el electrodo.

## Conclusiones

Por medio de estos resultados de las multicapas se reafirma la conclusión de que la enzima se ancla por medio de los grupos funcionales de oxígeno del GO, principalmente por las siguientes especies: carboxilo, carbonilo, e hidroxilos.

Las multicapas formadas por varias capas de GO+NWAg (multicapa A) y rGO+NWAg con GO (en polvo) con GOx, (multicapa B) estudiadas no permiten incorporar más enzima, contrariamente a lo que ocurre con la multicapa C, formada por un film de rGO sobre el cual se depositó una capa de NWAg y luego se depositó una solución de GO+GOx. Es decir que dichos métodos de construcción de multicapas no permitieron incorporar más enzima, excepto el último caso que consistió en films multicapas. Por lo tanto tener un film de manera controlada nos permite conocer la superficie activa para la enzima.

Si recordamos la caracterización del GO, mediante XPS (Figura 3.7), sabemos que antes de la reducción las siguientes especies: par epoxi, par epoxi-hidroxilo, carbonilos, carboxilos, epoxi, hidroxilos se encuentran presente y luego de la reducción quedan principalmente las siguientes especies: epoxi, hidroxilos. Esto indicaría que las especies carbonilos, carboxilos, y epoxi-hidroxilos que están en el plano basal del GO resultan importantes para el anclaje de la enzima.

Los nanohilos mejoran la conductividad del electrodo, pero dificultan el anclaje de la enzima. La combinación de ambos nanomateriales (GO, rGO y NWAg) conlleva a un electrodo óptimo para el anclaje de la enzima y la detección de glucosa. El electrodo multicapa C presenta mayor sensibilidad debido al incremento en la conductividad y por el aumento en la incorporación de enzima al electrodo. Esto permite detectar glucosa en un amplio rango de concentraciones, lo cual le da versatilidad al sensor para diversas aplicaciones. Por otra parte, no se utilizaron intermediarios (quitosano<sup>201</sup>, aptes<sup>202</sup>) para anclar la enzima al electrodo, como suele utilizarse para este tipo de sistemas, lo cual es una ventaja debido a que

hace al sensor más simple y nos permitió comprender más profundamente la naturaleza de interacción entre la enzima y el electrodo. Finalmente, de nuestros resultados se demuestra la idea concepto que indica la sinergia de las propiedades del óxido de grafeno y los nanohilos de plata para el desarrollo de dispositivos eficientes para biosensado, en un rango de 0.01 hasta 100uM de concentración de glucosa.

## Caracterización de Quantum Dots CdSe/ZnS

En esta sección se presenta la caracterización realizada para los Quantum Dots de CdSe/ZnS, que posteriormente se utilizaron para generar el nanocompuesto con el óxido de grafeno. Se estudiaron distintos tipos de QD. Los mismos se caracterizaron mediante Espectroscopia de absorción de rayos X y Dispersión de rayos X a bajo ángulo. Parte de los resultados presentados a continuación forman parte del trabajo publicado "*Inorganically coated colloidal quantum dots in polar solvents using a microemulsion-assisted method*", María Acebrón, Facundo C. Herrera, Martín Mizrahi, Cristina Navío, Ramón Bernardo-Gavito, Daniel Granados, Félix G. Requejo y Beatriz H. Juárez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 1999-2007, en colaboración con el grupo de la Dra. Beatriz Hernandez Juárez, IMDEA Nano, Madrid.

### Espectroscopia de absorción de rayos X (XAFS)

Con el fin de comprender la forma, estructura y la composición química y su distribución espacial, se realizaron mediciones de espectroscopia de absorción de rayos X de los QD de CdSe/ZnS. Los experimentos XAS se realizaron en las líneas SXS (bordes K-S y L3-Cd) y XAFS2 (bordes K-Zn y K-Se) en el LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron), Campinas, Brasil. Se realizaron mediciones de espectroscopia de rayos X (XANES) en los bordes K-S (2472 eV) y L3-Cd (3538 eV) utilizando un monocromador de doble cristal equipado con cristales InSb (111) dando una resolución de energía de 2 eV en el borde K-S, y de 1 eV en el borde L3-Cd. Los experimentos se realizaron en vacío de  $10^{-9}$  mbar a temperatura ambiente. La intensidad del haz incidente ( $I_0$ ) se midió usando una fina lámina de Al situada antes de la cámara principal. Las muestras se depositaron en cinta de carbono para ser medidas en el modo (TEY) rendimiento total de electrones y modo de fluorescencia, recolectando la corriente emitida para cada energía de fotones incidente con un electrómetro conectado a la muestra. Para evitar los efectos de auto-absorción sólo los resultados en el modo TEY se presentan y analizan en este trabajo. Las energías de los fotones se calibraron usando una lámina metálica Mo y/o Ag y ajustando el primer punto de inflexión a la energía del borde de absorción L3-Mo (2520 eV) para S, y al borde de absorción L2-Ag (3524 eV) para las mediciones de Cd. Los espectros XANES finales se

obtuvieron después de la resta de fondo y la normalización a la intensidad después del borde. Se realizaron también experimentos de estructura fina de absorción de rayos X en la región extendida (EXAFS) en los espectros del borde K-Zn (9659 eV) a temperatura ambiente utilizando un monocromador de cristal de Si (111) en modo de fluorescencia. Se utilizó una cámara de ionización para detectar el flujo incidente y se usó un detector de estado sólido de germanio de 15 elementos para detectar la señal de fluorescencia de la muestra. Las muestras de referencia de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{ZnAc}$  se midieron en modo de transmisión con dos cámaras de iones como detectores. Los datos EXAFS se extrajeron de los espectros de absorción medidos mediante métodos estándar utilizando el software ATHENA que forma parte del paquete IFFEFIT.<sup>203</sup> Las transformadas de Fourier se calcularon utilizando la función de filtrado de Hanning. El modelo EXAFS se llevó a cabo utilizando el programa ARTEMIS (paquete IFFEFIT). Los parámetros estructurales (números de coordinación, longitudes de enlace y su factor de Debye-Waller) se obtuvieron mediante un ajuste no lineal de cuadrados mínimos de la señal EXAFS teórica a los datos en espacio R por transformada de Fourier, tanto los datos experimentales como calculados. Las amplitudes de la trayectoria teórica de la dispersión y los cambios de fase para todas las trayectorias usadas en los ajustes fueron calculados usando el código de FEFF<sup>204</sup>. El factor de reducción pasivo  $\text{S}02$  se restringió al valor de 0,86. Este valor se obtuvo ajustando el espectro EXAFS de lámina metálica de Zn limitando el número de coordinación de la primera esfera de coordinación a 12.

Los espectros de la Figura 45a presentan las mediciones de borde K-S para las muestras tratadas con TA+ZnAc y TC+ZnAc. Los espectros de  $\text{ZnSO}_4$  hidratado y  $\text{CdSO}_4$  también se incluyen para compararlos. Como puede observarse en ambas muestras TA+ZnAc y TC+ZnAc, hay dos picos principales a 2474 y 2483 eV. La forma del pico está presente como una mayor contribución en los compuestos de sulfuro, y este último está presente en las sales de sulfato.<sup>205, 206</sup>

Por lo tanto, de acuerdo con el espectro del bordes K-S una combinación de sulfuros y sulfatos parece factible, aunque fuera de estos espectros, la identificación clara de  $\text{ZnS}$  y/o  $\text{CdS}$  no se puede atribuir unívocamente y la contribución de sulfuros de Cd o Zn y sulfatos no se puede distinguir de estos resultados.



Los resultados XANES del borde L-Cd (Figura 3.45b) y K-Zn (Figura 3.45 c) permiten una interpretación directa sobre las especies de sulfuros y sulfatos. Los espectros XANES de L-Cd de las muestras TA + ZnAc y TC + ZnAc difieren drásticamente de  $\text{CdSO}_4$  (Figura 3.45b), cuyo espectro XANES del borde L-Cd presenta un pre-pico a 3538 eV. Por otra parte, los espectros XANES del Cd correspondientes a nuestras muestras se encuentran muy cerca al espectro de CdS como ha sido reportado<sup>207</sup>. Lo que probablemente esté relacionado con la formación de una capa de  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ . En ambas muestras tratadas, la relación S+Se/Cd permanece constante después de la adición de azufre, lo que sugiere que también es bastante factible una capa intermedia de  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ . En este sentido, la caracterización XANES del borde L-Cd es también compatible con la presencia de  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ , ya reportado en la bibliografía<sup>208</sup>.

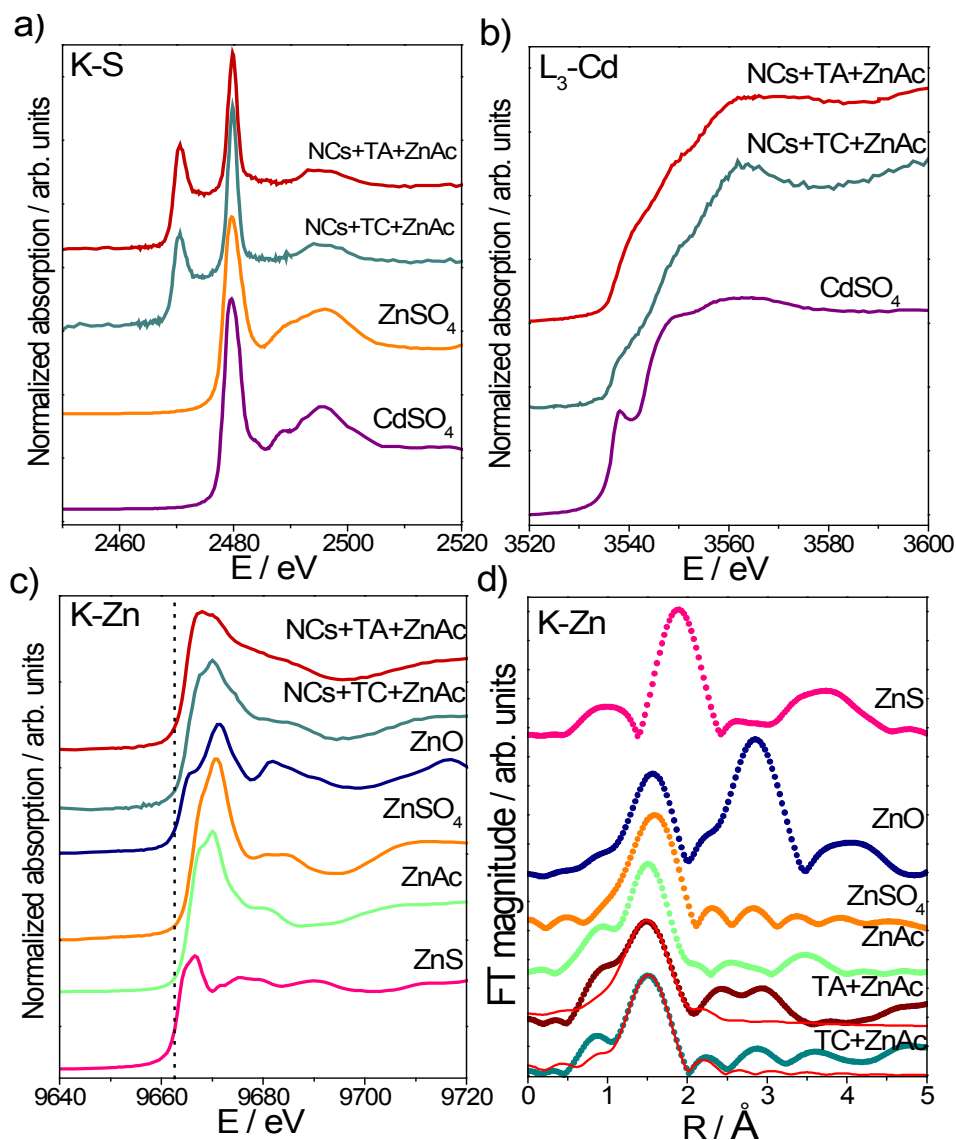


Figure 3.45. Caracterización XANES de las muestras de NCs+TA+ZnAc y NCs+TA+ZnAc y los compuestos de referencia a) Borde K S, b) Borde L<sub>3</sub>- Cd c) Borde K- Zn. d) Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS del borde K-Zn de las muestras NCs y los compuestos de referencia de Zn. Las etiquetas TA y TC se refieren respectivamente a las muestras TA + ZnAc y TC + ZnAc. La línea punteada vertical en c) indica la posición de energía para el borde K Zn. Las líneas rojas completas corresponden a funciones ajustadas (véase la Tabla 7).

A partir del espectro XANES del borde K-Zn (Figura 3.45c) y EXAFS del borde K-Zn (Figura 3.45d), se puede comparar el estado químico del Zn en las muestras respecto a varios compuestos de referencia. En ambos casos las observaciones son concluyentes respecto a la presencia de sulfuros y especies de sulfatos. De acuerdo con la posición de la energía del borde

(véase la línea de referencia vertical en la Figura 3.45c) y la característica general de los espectros, el estado químico de Zn en ambos NCs no puede asociarse con ZnS y estaría asociada con especies de Zn oxidadas, en particular de  $\text{ZnSO}_4$ . Lo cual es en principio razonable, ya que este es el elemento exterior en las NC. Esto es confirmado por los resultados EXAFS sólo por la única inspección de la primera esfera de coordinación de la Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS para cada muestra y compuestos de referencia (Figura 3.45d y Tabla 8).

Es importante observar que los experimentos XANES y EXAFS en el borde K-Zn se realizaron en microemulsión y las muestras no fueron expuestas al aire. Esto significa que cualquier cambio en el estado químico de Zn es sólo debido a la química de la síntesis. Por el contrario, los experimentos XANES en el borde L-Cd se realizaron en vacío después de depositar por drop casting la muestra líquida sobre cinta de carbono. Puesto que el estado químico Cd no se oxida esto implica la buena estabilidad del núcleo de los NCs.

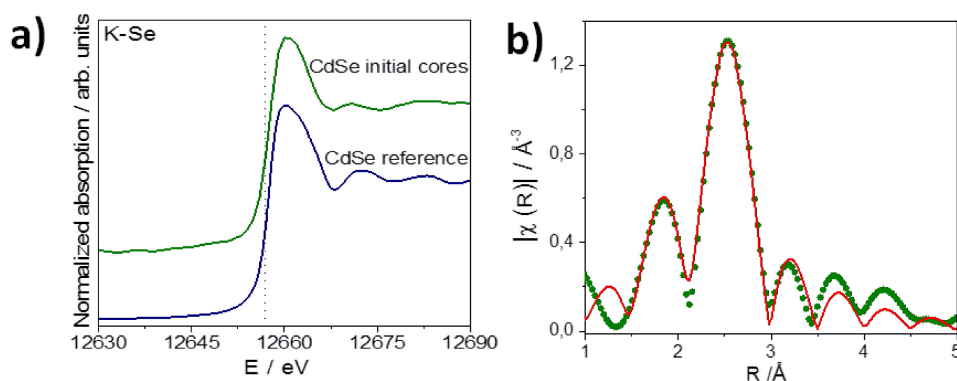


Figura 3.46: (a) XANES K-Se resultados obtenidos en núcleos iniciales de CdSe. Las líneas punteadas verticales indican la posición de energía para el borde K-Se y; (B) Transformada de Fourier de la oscilación EXAFS en el borde K-Se, la línea punteada representa los datos experimentales y la línea roja completa el ajuste correspondiente (ver Tabla 8).

La Figura 3.46 muestra la naturaleza química de los núcleos iniciales, que sin duda corresponde a CdSe según XANES (Figura 3.46a) y ajuste EXAFS (Figura 3.46b y Tabla 8).

Ajustes EXAFS borde K- Se				
Muestra	$N_{\text{Se-Cd}}$	$R1_{\text{Se-Cd}} (\text{Å})$	$R2_{\text{Se-Cd}} (\text{Å})$	$\sigma^2_{\text{Se-Cd}} (\text{Å}^2)$
Referencia de CdSe	4	2.610	2.702	-
Núcleos iniciales de CdSe	3.3(3)	2.62(1)	-	0.003(1)

Tabla 8: Ajuste de los parámetros EXAFS para el Selenio en la primera esfera de coordinación para las muestras de núcleos iniciales de CdSe en comparación con el compuesto de referencia bulk de CdSe.

$N_{\text{Se-Cd}}$  es el número medio de coordinación que representa el número de vecinos Cd más cercanos de Se. R es la distancia interatómica y  $\sigma^2$  el factor de Debye-Waller. El menor valor ajustado para los núcleos iniciales de CdSe con respecto al material de referencia en masa está asociado con las dimensiones nanométricas de los núcleos. El valor menor  $N_{\text{Se-Cd}}$  ajustado correspondiente a las estructuras a bulk, se asocia con la dimensión nanométrica de los QD.

Zn-O shell										
Muestras	Average N		Average R (Å)		Average $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )					
TA+ZnAc	5.0(8)		2.00(3)		0.012(3)					
TC+ZnAc	4.3(7)		2.00(2)		0.011(3)					
Zn-O shell							Zn-S shell		Zn-Zn shell	
Referencias	$N_1$	$R_1 (\text{Å})$	$N_2$	$R_2 (\text{Å})$	$N_3$	$R_3 (\text{Å})$	N	R (Å)	N	R (Å)
ZnO	1	1.796	3	2.042	-	-	-	-	6	3.208
ZnS	-	-	-	-	-	-	4	2.342	12	3.824
ZnSO <sub>4</sub>	2	1.947	2	2.042	2	2.344	4	3.182	-	-
ZnAc	2	1.987	2	2.179	2	2.188	-	-	-	-

Tabla 9: Valores ajustados para las oscilaciones EXAFS del borde K-Zn de la primera esfera de coordinación, presentado en la Figura 3.30-d, Para el número de coordinación promedio (N), la distancia interatómica (R) y el factor de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ). Los valores de los parámetros estructurales para los compuestos de referencia se muestran para comparar.

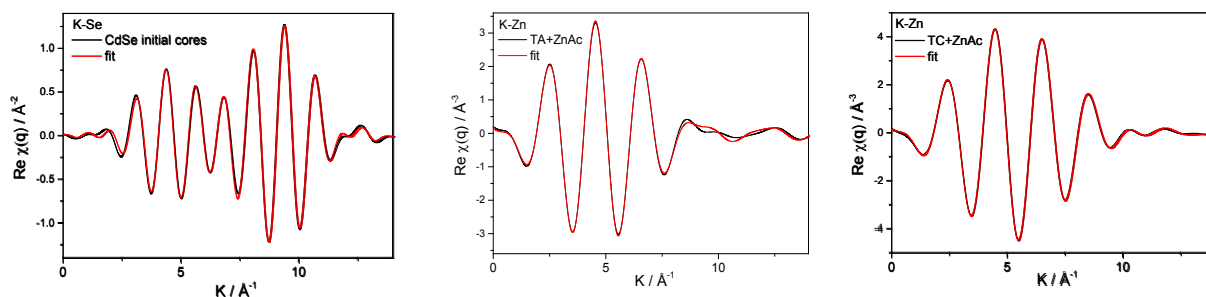


Figura 3.47: Ajuste de la oscilación EXAFS de los bordes K-Se y K-Zn para la primera esfera de coordinación. A) núcleos de CdSe. B) muestra TA+ZnAc. C) muestra TC+ZnAc.

La descripción más cercana de la composición NC es compatible con un núcleo CdSe con una capa intermedia  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  y/o CdS, que es el responsable del comportamiento óptico de las muestras de acuerdo con el tipo I o cuasi tipo II Estructuras y una envoltura oxidada externa de especies de Zn.

Si bien la coordinación del disolvente con los átomos de la superficie metálica y la densidad del disolvente puede ayudar a estabilizar los NCs, la presencia de la cascara externa de especies indefinidas de Zn más oxidada (más cerca de  $\text{ZnSO}_4$  y no de  $\text{ZnS}$ ) podría ser responsable del aumento de la estabilidad en solución.

## Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Los experimentos SAXS se realizaron, utilizando un equipo XEUS 1.0 de XENOCs con una micro fuente de radiación  $\text{K } \alpha$ -Cobre, instalado en el INIFTA. Se utilizó un detector PILATUS-100K con una distancia del detector de muestras de 513 mm. Las curvas se obtuvieron mediante la integración de los datos mediante el programa Foxtrot. Las distribuciones de intensidad de dispersión en función del vector de dispersión ( $q$ ) se obtuvieron en el intervalo de  $q$  entre  $0,028$  y  $0,65 \text{ \AA}^{-1}$ . Las muestras se colocaron en tubos capilares de vidrio de borosilicato de  $1,5\text{mm}$  de diámetro y  $10 \mu\text{m}$  de grosor de pared.

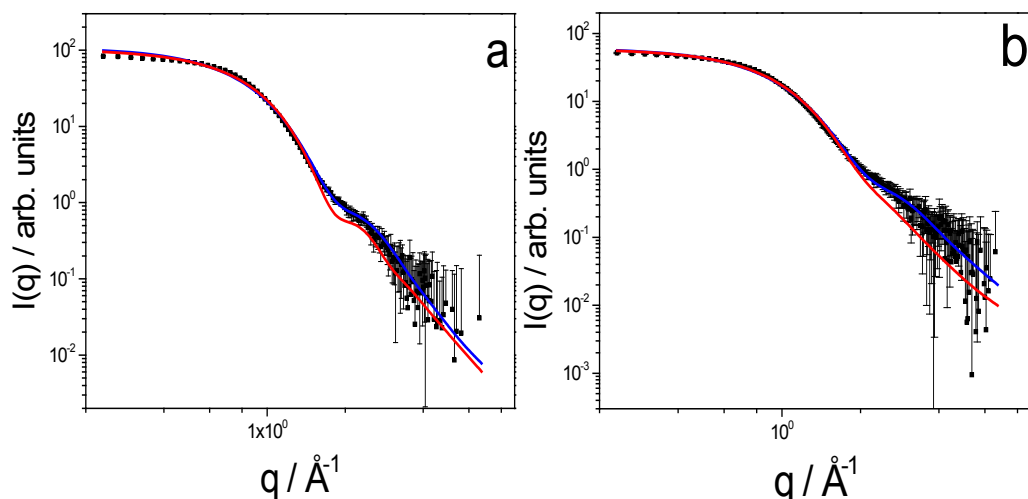


Figura 3.48: Datos experimentales SAXS (línea punteada) y ajustes teóricos con dos modelos: NCs esféricos con una densidad electrónica (línea completa roja) y NC esféricos núcleo@shell (con dos densidades electrónicas diferentes) (línea azul completa) en las muestras TA + ZnAc (a) y TC + ZnAc (b).

	TA+ZnAc	TC+ZnAc
<b><math>r</math> [nm]</b>	2.2(2)	1.9(2)
<b><math>r_c</math> [nm]</b>	1.0(3)	1.0(3)
<b><math>t</math> [nm]</b>	1.0(3)	0.5(5)

Tabla 10: Se presentan los ajustes de los parámetros SAXS para los dos modelos propuestos: En la primera fila los valores de los ajustes para una esfera homogénea de radio  $r$  para ambas muestras. En las filas segunda y tercera se presenta el ajuste de los parámetros para un modelo de esfera core-shell, con un radio  $r_c$  de núcleo y un espesor de la cascara  $t$ .

Como puede observarse en la Figura 3.49, la señal SAXS a bajos valores de  $q$  para ambas muestras presenta una pendiente clara al comienzo de la curva. La forma horizontal a valores de  $q$  bajos corresponde a objetos aislados. Finalmente, después de descartar la formación de la estructura fractal de las muestras en microemulsión, se propuso un modelo de esfera rígida para obtener la interacción entre NCs (distancia de correlación). Más concretamente, se obtuvo la distancia característica entre ellos y su densidad de empaquetamiento (ver Tabla 11). Según el análisis se puede evitar la aglomeración o estructura fractal de NCs en microemulsión.

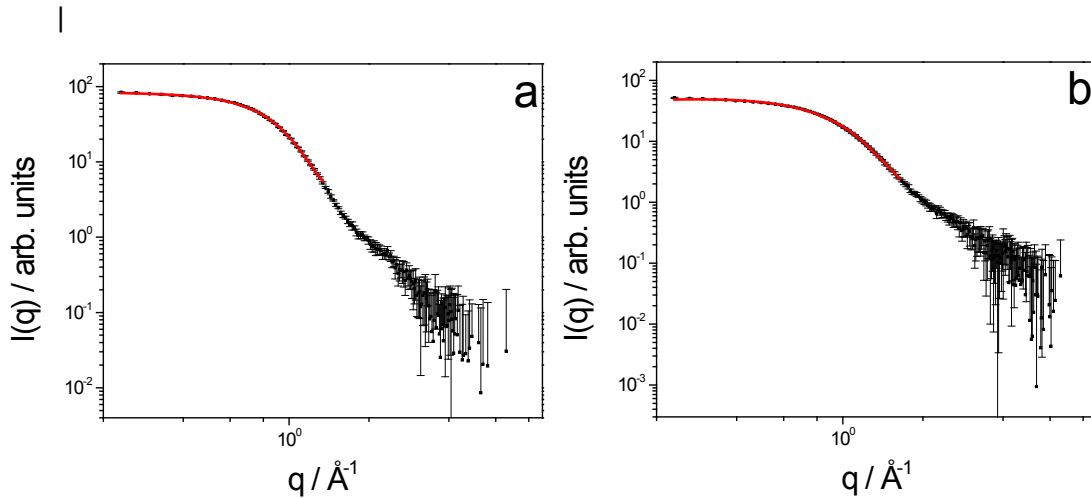


Figura 3.49: datos SAXS experimentales (línea punteada) y ajustes teóricos (líneas rojas completas) con un modelo de esferas rígidas en la muestra TA + ZnAc (a) y TC + ZnAc (b). Obsérvese la similitud entre la pendiente de estas curvas que corresponde a esferas aisladas y no interactuantes. Ver tabla 10 para los parámetros ajustados.

	TA+ZnAc	TC+ZnAc
$R_{RS}$	2.95 (1)	2.57(1)
$\rho - \rho_{sol}$	4.356	4.309
$Vol$	0.053(1)	0.027(1)
$F$	16175(287)	25174(75)

Tabla 11: parámetros mejor ajustados obtenidos para un modelo de esferas rígidas en los resultados SAXS mostrados en la Figura 3.34.

$R_{RS}$  es el radio de la esfera rígida propuesta,  $\rho - \rho_{sol}$  es el contraste electrónico de densidad entre muestra y medio (disolvente),  $Vol$  es la fracción de ocupación de la esfera con radios  $R_{RS}$  y  $F$  es el factor de escala ajustado, que es proporcional al número de objeto dispersores,  $N$ , como se indica en ecuación 3.6.

$$(Vol)^2 \cdot (\rho - \rho_0)^2 \cdot N = F \quad \text{Ec. 3.6}$$

En base a los resultados obtenidos a partir de las mediciones de SAXS y XAFS en la Figura 3. 50 se presenta un esquema de la morfología sugerida para los NC iniciales y para las muestras tratadas con TA + ZnAc y TC + ZnAc.

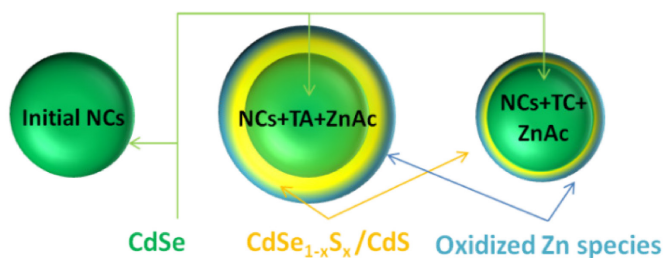


Figura 3.50. Morfología sugerida para NCs y NCs iniciales tratados con TA + ZnAc y TC + ZnAc, respectivamente. Por razones de claridad, el grosor de cobertura se ha representado homogéneo, aunque es factible la formación de depósitos con espesor no uniforme.

En resumen, los NCs están formados por un núcleo de CdSe, con un Shell intermedia de CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> o CdS el cual sería responsable del comportamiento óptico de las muestras y una Shell más externa de especies de Zn más oxidadas como lo confirmaron los resultados de XAFS y SAXS.

El procedimiento desarrollado mejora las propiedades ópticas (ver Anexo "Fotoluminiscencia QD CdSe") de los NC iniciales de acuerdo con estructuras de núcleo-cascara de tipo I o de tipo cuasi II, también reduce su solubilidad en medio no polar y aumenta la estabilidad de la muestra en medios polares tales como isopropanol, etanol y formamida. Estas redes que muestran mayor solubilidad en medios polares pueden ser ventajosas para producir capas activas para aplicaciones optoelectrónicas. Motivo por el cual se decidió utilizarlos para formar el nanocompuesto con los grafenos. Esto se desarrolla en la sección siguiente.



## Generación de Nanocompuestos de QD CdSeZnS / rGO. Aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

La extrema alta movilidad de portadores de carga y el ancho de banda óptico de absorción del grafeno lo convierten en un candidato promisorio para diversas aplicaciones como fotodetectores de alta velocidad, dispositivos optoelectrónicos y celdas fotovoltaicas.<sup>209,210</sup> Sin embargo, la baja eficiencia para la disociación de pares de electrones-huecos y la ausencia de un band gap finito limitan la respuesta para producir fotocorriente. También se han reportado trabajos de dispositivos fotovoltaicos basados en estructuras híbridas de QDs y grafeno. En estas estructuras híbridas, el electrón fotoexcitado, o la energía del band-gap de los QDs puede ser transferido al grafeno, dando como resultado un quenching de la fluorescencia.

Como hemos desarrollado en esta tesis (ver sección *Caracterización del Oxido de Grafeno (GO)- Medidas de conductividad de los films de GO y rGO*), las propiedades de transporte eléctrico del GO, modulables a partir del control del tipo y concentración de las especies de oxígeno presentes, permiten contar con una plataforma con diferentes grados de conductividad. Por otro lado, es conocido que el GO como el rGO son buenos aceptores de huecos como de electrones. Además, esta capacidad de modular la conductividad de las plataformas de GO puede ser utilizada en principio para controlar la interacción de nanoestructuras semiconductores, como los QD estudiados previamente. Las propiedades de transporte eléctrico del sustrato de GO (o rGO) podrán ser capaces de modular el efecto de quenching de la fluorescencia sobre los nanomateriales semiconductores, modulando así sus propiedades ópticas de emisión.

En la literatura hay algunos estudios sobre el quenching de fluorescencia de QDs soportados sobre óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO).<sup>211,212,213</sup> Estos trabajos presentan conclusiones contradictorias, las que indican que el rGO es más eficaz<sup>iError! Marcador no definido.</sup>, mientras que otros logran resultados opuestos.<sup>213</sup>

En la mayoría de los experimentos anteriores, sólo se presentó una conclusión cualitativa sobre el quenching de la fluorescencia estudiados sistemas en solución de QD/GO o en sistemas de un compuesto de QD/GO el cual se depositó luego en un sustrato. Es importante destacar que dichas condiciones son diferentes de las condiciones de aplicaciones para optoelectrónica.

El análisis cuantitativo del quenching de fluorescencia de QDs sobre el grafeno y una investigación detallada de los factores que influyen en la eficiencia de quenching son importantes para el futuro desarrollo de sistemas optoelectrónicos basados en QD-grafenos.

Para el estudio del quenching de la fluorescencia de la estructura híbrida de grafeno-QDs, a través de la determinación del factor de quenching (QF), uno de los mayores desafíos es cuantificar la concentración de QDs. A continuación se presentan resultados de los films de GO y rGO sobre los cuales se depositaron quantum dots de CdSeZnS, y se estudió la fotoluminiscencia de los mismos.

Los resultados que se presentan corresponden a muestras con QD sobre silicio, QD sobre GO o rGO (reducidos a distinta temperatura) y también GO y rGO funcionalizado con grupos amino. Se observó el aspecto de los films mediante microscopia SEM, y se hicieron experimentos de fotoluminiscencia para estudiar el efecto del contacto con la película de GO o rGO sobre el quenching de la fluorescencia de los QD.

## Preparación de los nanocompuestos de QD CdSe/ZnS sobre GO y rGO

Los compuestos se prepararon del siguiente modo: primero se generaron las films de óxido de grafeno por LB, y se depositaron sobre sustratos de silicio/óxido de silicio. Luego se realizó un tratamiento de reducción a alta temperatura y alto vacío, como los ya estudiados anteriormente, a 600 y 1000 °C. Posteriormente se depositaron los QD mediante “drop casting”, tomando un volumen controlado de la concentración inicial de la solución de QDs.

A continuación se presentan los resultados de los espectros de fotoluminiscencia y el aspecto de las siguientes muestras:

- a) QD depositados sobre un sustrato de silicio/óxido de silicio.
- b) QD depositados sobre una película de GO/óxido de silicio/silicio.
- c) QD sobre GO reducido a 600°C/óxido de silicio/silicio
- d) QD sobre GO reducido a 1000°C/óxido de silicio/silicio.

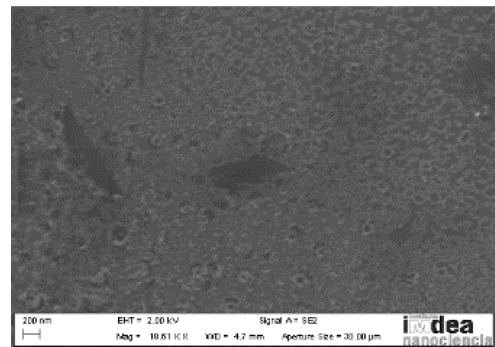
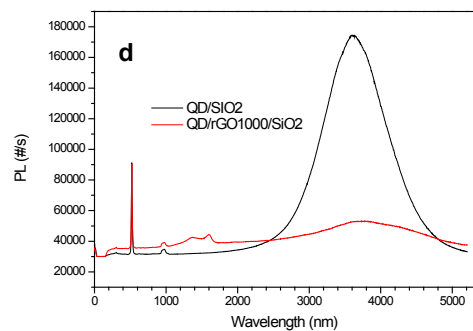
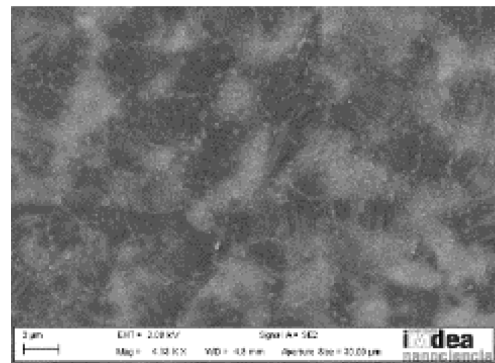
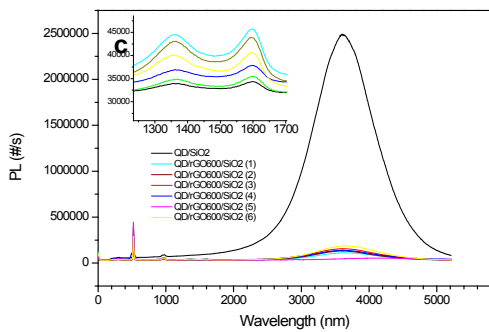
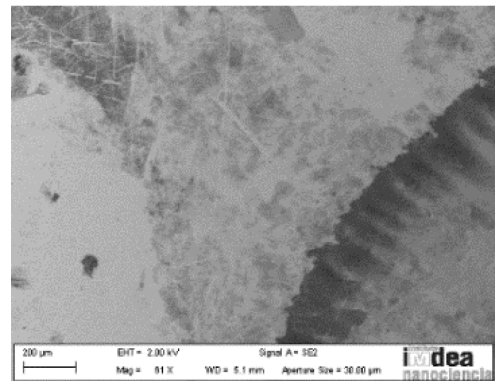
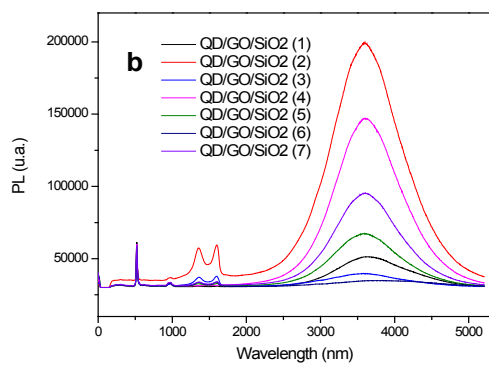
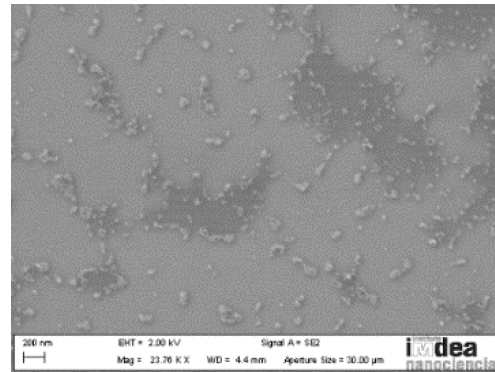
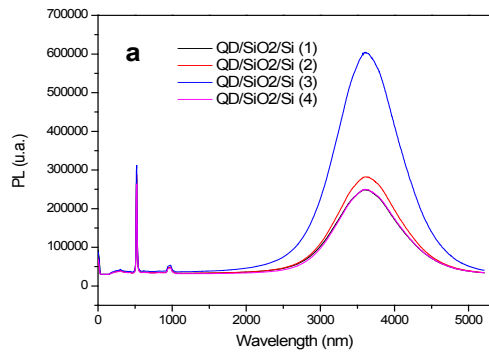


Figura 3.51: Espectro de la Fotoluminiscencia e imagen SEM de las muestras: a) QDs sobre silicio/óxido de silicio. b) QDs sobre GO/óxido de silicio/silicio. c) QD sobre rGO600/óxido de silicio/silicio, d) QD sobre rGO1000/óxido de silicio/silicio. Cada espectro en cada figura corresponde a distintos puntos de la película de QDs, los cuales se indican con un número

entre paréntesis. En la primera región del espectro se observan los picos Raman del SiO<sub>2</sub> y las bandas del GO o rGO, luego se observa la FL de los QD.

En la figura 3.51 se presenta, para las distintas muestras, los espectros de fotoluminiscencia (FL) de los QD depositados por drop casting sobre los sustratos con GO o rGO. También se observa el aspecto de la deposición de los QD sobre los mismos sustratos mediante imágenes SEM. Como puede observarse, en la muestra A, la deposición de los QD no es homogénea, y la intensidad de la FL varía de acuerdo a la zona donde se tomó el espectro. Esto es un indicador de inhomogeneidad de la película de QD. Asimismo se observan en las muestras B, C y D, que el cubrimiento mejora, debido a que a medida que se va reduciendo el GO, este se vuelve más hidrofóbico y esto último podría contribuir a una mejor interacción de los QDs con los films de GO o rGO. Las variaciones de intensidad de la FL, dependiendo de la posición en la muestra en donde se realiza la medida, pueden atribuirse a que durante la deposición de los QD se estarían formando diferentes configuraciones de arreglos sobre los films de GO o rGO, tal como se muestran en el esquema de la Figura 3.52. Teniendo en cuenta los posibles arreglos de los QD, podrían darse fenómenos de auto absorción, “blinking” de una capa de QD sobre otra, y por eso observarse los cambios mencionados en la FL en función de la posición de la muestra.

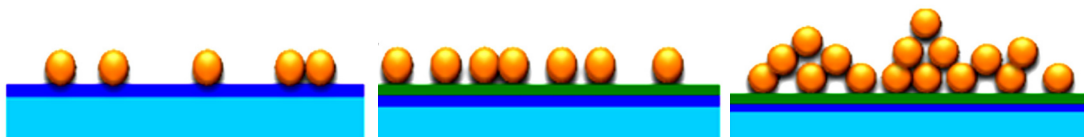


Figura 3.52: Esquema de los arreglos de los QDs sobre los sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si, GO o rGO.

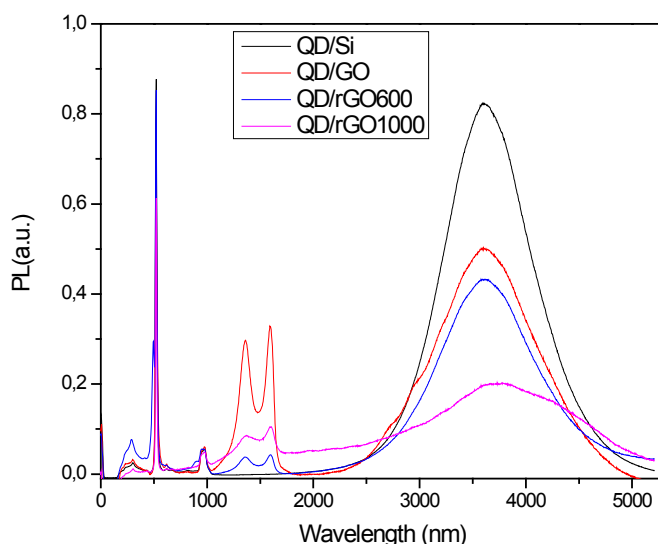


Figura 3.53: Espectro normalizado de la Fotoluminiscencia de las muestras: a) QDs

sobre silicio/óxido de silicio., b) QD sobre GO/óxido de silicio/silicio. c) QD sobre rGO600/óxido de silicio/silicio, y d) QD sobre rGO1000/óxido de silicio/silicio.

En la Figura 3.53 se presentan los espectros de FL para todas las muestras, normalizados al pico Raman del silicio. Se observa una disminución en la intensidad de la FL, en función del grado de reducción del GO. También se observan en el espectro Raman las bandas asociadas al óxido de silicio, y las bandas características del óxido de grafeno.

Como se mencionó al comienzo de la sección, en donde el desafío actual es poder cuantificar la concentración de QD para analizar los resultados, se propuso utilizar un modelo<sup>213</sup> en donde a partir de las intensidades de la FL y el espectro Raman se puede estimar el factor de quenching. En el trabajo donde se presenta el modelo<sup>213</sup>, se utilizó un híbrido de QD con GO y rGO en solución, sin control sobre la concentración de QD depositados sobre las láminas de GO. El modelo consiste en normalizar, en primera aproximación, respecto a las intensidades Raman y de la FL para calcular el factor de quenching.

A partir de este modelo, y por medio de la ecuación

$$Q = \frac{(I_{SiO_2-PL}/I_{SiO_2-Raman})}{(I_{graphene-PL}/I_{graphene-Raman})}$$

Ec.3.7

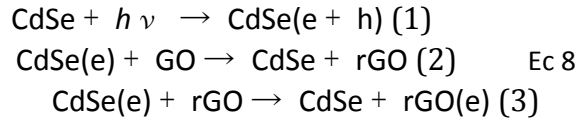
Se calculó el factor de quenching (QF) para nuestros sistemas, cuyos resultados se presentan en la siguiente tabla.

Muestra	QF
<b>GO</b>	1.15(0.05)
<b>rGO600</b>	2.84(0.05)
<b>rGO1000</b>	3.09(0.07)

Tabla 12 Factor de quenching para los tres sustratos estudiados. GO, rGO600 y rGO1000.

De los valores obtenidos, se observa que el QF se incrementa en función del grado de reducción lo cual puede explicarse en función de los procesos de desactivación de la fluorescencia de los QD. Los valores obtenidos son del mismo orden que los valores de QF reportados para sistemas similares<sup>214</sup> en donde se utilizaban una mezcla de láminas de GO con QD en solución y no como films delgadas como en esta Tesis. Una ventaja en nuestros nanocompuestos respecto a los materiales ya reportados, es la manera de construirlos, debido a que se tiene mayor control sobre la concentración y deposición de los QD sobre la plataforma de grafenos.

Como es sabido de la literatura, tanto el GO como el rGO son buenos aceptores de electrones. Sin embargo, el GO tiene una mayor capacidad para consumir electrones debido a su estado de oxidación. En el trabajo realizado por Kamat<sup>213</sup> se plantea que los eventos de transferencia de carga entre los QD de CdSe fotoexcitados y el GO se resumen en las ecuaciones siguientes:



Después de la transferencia de electrones, lo que resulta en una reducción parcial del GO, también ocurre un almacenamiento de electrones. Sin embargo, la irradiación continua hace que una transferencia adicional de electrones se vuelva cada vez más difícil como consecuencia de la reducción del GO y la carga posterior.

## Nanocompuestos de GO funcionalizados con grupos amino y QD CdSe/ZnS

Con el propósito de agregar nuevos parámetros que controlen la interacción entre los QD y los sustratos de grafenos, los mismos fueron funcionalizados con grupos aminos. La síntesis del GO con grupos amino (GOAmina) la realizó el grupo del Dr. Gustavo Morales, de la Universidad de Rio Cuarto, Córdoba. En la Figura 3.54 se muestran el aspecto de las muestras de depósitos controlados de QD sobre los sustratos modificados y los respectivos espectros de FL. Se observa una alta homogeneidad, mayor que para el caso de los sustratos sin modificar, en la distribución de los QD sobre el film de GO y rGO. Esta mayor homogeneidad podría deberse justamente a la afinidad química entre estos films, ahora funcionalizados con grupos aminos, y el encapsulante de los QD (oleilamina).

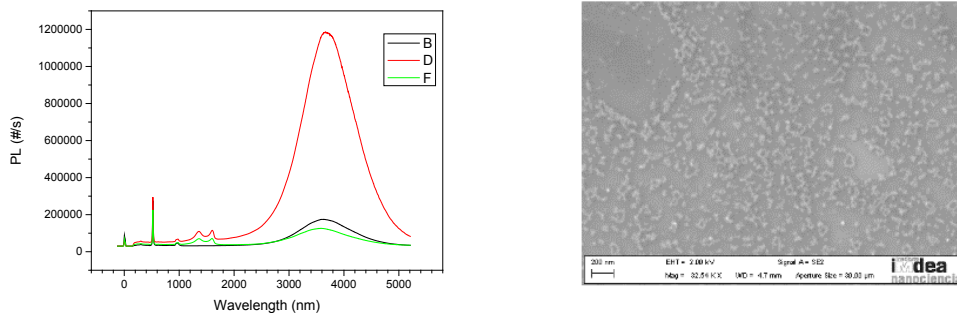


Figura.3.54:A) Espectro de la Fotoluminiscencia de las muestra QD/GOAmina/SiO2/Si.b) Imagen SEM de QD/GOAmina/SiO2/Si.

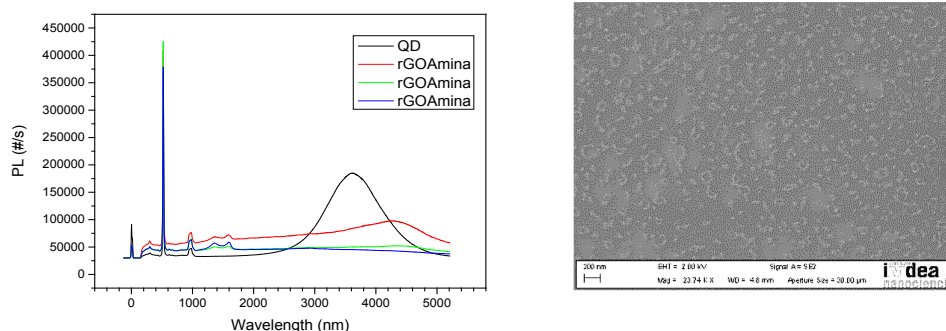


Figura 3.55: a) Espectro de la Fotoluminiscencia de las muestra QD/GONH3/SiO2/Si. Cada espectro se tomó en distintas zonas del film QD con rGOAmina, Cada punto donde se tomó el espectro tenía un tamaño del spot del haz laser  $1 \mu\text{m}^2$  b) Imagen SEM de QD/rGOAmina/SiO2/Si.

Por otro lado también se observa el quenching de la FL de los QDs depositados sobre films de GO o rGO. Se tomaron varios espectros en distintas zonas de la muestra, donde se obtuvieron resultados similares en intensidad y forma, lo cual confirma lo observado por SEM, es decir, la homogeneidad en la deposición de estos QD sobre la plataforma de GO o rGO. Este resultado indica que la funcionalización propuesta para los films permite controlar de mejor forma la deposición homogénea y la concentración de los QD, evitando efectos de auto absorción de los QD.

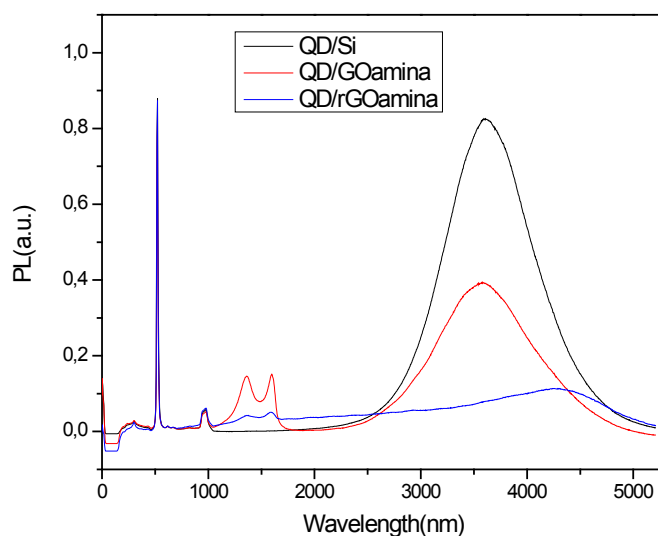


Figura 3.56: Espectro de Fotoluminiscencia de los QD para los diferentes sustratos. Silicio/oxido de Silicio (negro). QD sobre film de GO amina (rojo), y QD sobre film de rGO amina (azul).

De acuerdo a los resultados arriba presentados, se observa que en todas las muestras existe un quenching de la FL, el cual resulta mayor

cuando el film de GO esta reducido. También se observa un corrimiento a longitudes de onda mayores en la emisión de la fotoluminiscencia, cuando el GO se encuentra reducido. Se utilizó el mismo modelo que en el caso de la plataforma de GO para estimar un valor del factor de quenching. Los valores obtenidos se presentan en el siguiente grafico en donde se comparan con valores reportados para sistemas de GO-QD de CdSe.

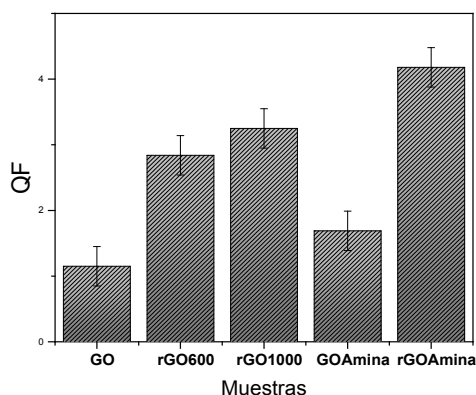


Figura 3.57: Factor de quenching para las muestras: QD con: films de QD/GO, films de QD/rGO, films de QD/GOAmina, y films de QD/rGOAmina.

De nuestros resultados se desprende que el QF es mayor cuando tenemos una plataforma más semejante al grafeno, lo que está en acuerdo con resultados ya obtenidos sobre dicho material<sup>214</sup>. No obstante si uno quisiera comparar en la literatura con otros resultados, debido a que hay muestras tan heterogéneas, resulta difícil poder hacer una comparación para obtener información de cuanto es el incremento en el QF y de que sistema resulta más eficiente. Es decir, que no se podría encontrar una correlación con los datos de la literatura debido a la dispersión que hay tanto en las síntesis de QD como del GO y de la manera de calcular el QF. En este aspecto, nosotros no solo caracterizamos en detalle ambos materiales para formar los nanocompuestos y los films, sino que hicimos un estudio sistematizado de las propiedades ópticas de los nanocompuestos QD/GO en función del grado de reducción y de la funcionalización del GO. Como mencionamos antes, la dispersión de los QD gana en homogeneidad cuando el GO es funcionalizado con grupos amino, lo cual podría deberse a la interacción más íntima entre los QD y el sustrato, por la presencia de dichos grupos. Se encontró que el valor del QF es mayor comparado con los resultados obtenidos para los sustratos sin funcionalizar con grupos amino. Es decir que utilizar GO funcionalizado con amino, permitió que la interacción entre los QD y el GO o rGO sea mayor, implicando en consecuencia un incremento en el quenching.



Muestras	QF
<b>GOAmina</b>	1,69 (0,3)
<b>rGOAmina</b>	4,18 (0,3)

Tabla 13: Factor de quenching para los tres sustratos estudiados. GOAmina y rGOAmina.

En resumen, se observa que tanto el rGO como el GO sirven como quenchers o inhibidores eficaces de la FL de los QD de CdSe excitados. El QF se incrementa a medida que el GO se reduce, debido a la recuperación de estructura gráfica. Tras la fotoexcitación, los QDs realizan una transferencia de electrones al GO, lo que resulta en la reducción y almacenamiento de electrones, y en una disminución en la fotoluminiscencia. Por otro lado se encontró que la funcionalización mejora la interacción entre los QD y el GO o rGO y también incrementa el quenching de la FL.

La incorporación de QD sobre films de grafenos representa un paso significativo hacia la superación de los problemas de conductividad inherentes a los films de QD, y la dispersión de los mismos de manera controlada abre una nueva vía para mejorar la transferencia de carga y el rendimiento en nuevos dispositivos opto electrónicos como celdas fotovoltaicas.

**CAPITULO IV      CONCLUSIONES GENERALES Y  
PERSPECTIVAS**

## Conclusiones Generales y Perspectivas

A lo largo de ésta Tesis se exploró el uso de nanocompuestos combinando films de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido (GO y rGO) con arreglos de sistemas nanoestructurados basados en nanohilos de plata y quantum dots (NW Ag y QD) para el diseño de plataformas conceptuales para biosensado y dispositivos fotosensibles, demostrando la validez de las ideas concepto propuestas para dichos nanocompuestos para el desarrollo de biosensores y dispositivos optoelectrónicos.

### Plataforma de GO y/o rGO

Una caracterización completa basada en imágenes AFM, SEM y espectroscopia (XPS, RAMAN) permitió una descripción del estado químico, la homogeneidad y el tipo de estructura de las films delgadas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, depositado de manera controlada sobre diferentes sustratos mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

Las técnicas SEM y AFM muestran claramente el aspecto homogéneo de una dispersión regular de las láminas de GO, conectadas en el plano del sustrato, de decenas de micras de diámetro en promedio. AFM indica el bajo espesor de los films de GO, equivalente a pocas capas atómicas de óxido de grafeno (entre 1 y 2 capas).

Los resultados espectroscópicos obtenidos por micro-Raman y XPS y nano-XPS, indican la alta homogeneidad química antes y después de la eliminación de las especies de oxígeno (par epoxi, par epoxi-hidroxilo, carbonilo y carboxilo) controlada por los tratamientos de reducción a 300°C y una disminución de las especies (epoxi, hidroxilo) debido al tratamiento de reducción a 600°C en UHV (COrGO). Al mismo tiempo que se recuperó la estructura gráfica, dado que se incrementaba la relación de hibridación  $sp^2/sp^3$ .

Los films de GO poseen un comportamiento semiconductor hasta que son reducidos a temperaturas de 600°C en UHV, alcanzando un carácter óhmico con una conductividad tan alta como  $10^5$  S/m, el mayor reportado en la literatura hasta el momento para compuestos del tipo del rGO, especialmente para sistemas 2D.

Por otra parte se alcanzaron resultados promisorios para obtener muestras con baja densidad de defectos (1.2) y alto grado de reducción

de oxígeno (13.1), obtenidos mediante tratamientos alternativos de reducción del óxido de grafeno en HV, no siendo tan efectivo la reducción de grupos funcionales de oxígeno para el tratamiento con *Geobacter* y con clústeres de Ag, no obstante si en cuanto a la restitución de la hibridación  $sp^2$ . Se logró hacer un estudio sistematizado, correlacionando las propiedades de los films de GO y rGO con su grado de reducción de oxígeno.

En resumen los experimentos realizados demostraron la posibilidad de realizar depósitos controlados de GO por L-B y, por otro lado, a partir de los resultados de caracterizaciones estructurales y espectroscópicas obtenidos, la eficiencia del proceso de reducción térmica, para producir rGO conductor con baja densidad de defectos y una alta relación C/O. Este método de producción tiene gran potencial para sintetizar de forma controlada y sistemática desde monocapas hasta multicapas de materiales del tipo de los grafenos con propiedades de transporte controladas tanto como aislante o como conductor.

Asimismo se estudiaron los aspectos ópticos, morfológicos y las propiedades espectroscópicas del GO y rGO/SiO<sub>2</sub> en la nanoescala, mediante la microscopia de campo cercano S-SNOM acoplado a nanoespectroscopía IR. Se encontró que cuando el GO se reduce y se incrementa el tamaño de clúster  $sp^2$ , el rGO incrementa la respuesta óptica general de campo cercano para heteroestructuras de rGO/SiO<sub>2</sub> en comparación con muestras de GO/SiO<sub>2</sub>. A partir de los espectros SINS de rGO/SiO<sub>2</sub>, se encontró que exhiben un aumento de la señal para las bandas de fonones activos IR del SiO<sub>2</sub>. Esto se debe a un acoplamiento plasmon-fonon, como se ha reportado recientemente para grafeno y MoS<sub>2</sub><sup>215</sup>. Este fenómeno de acoplamiento abre un nuevo campo de aplicaciones ópticas y optoelectrónicas, permitiendo utilizar estas heteroestructuras como filtros plasmónicos, en donde se podrían sintonizar determinados modos de propagación de interés o su empleo en general como lentes plasmónicas.

Por otro lado, en este trabajo de tesis se ha reportado por primera vez la impresión óptica de nanopartículas coloidales sobre sistemas híbridos utilizando materiales de carbono 2D (films de rGO) realizada por el Lic. Julián Gargiulo, Dra. Ianina Violi, y el Dr. Fernando Stefani en el grupo de Nanofísica Aplicada, CIBION con quienes se colaboró aportando los films de rGO. Esta es una ruta novedosa para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos híbridos de grafeno con NPs, sin plantilla. Estos dispositivos podrían combinar la elevada conductividad térmica y eléctrica del grafeno con las versátiles

propiedades fotoquímicas de las NPs coloidales, que se aplican en biosensores, o para plataformas SERS, GERS. Gracias a las propiedades térmicas de los films de rGO, se lograron imprimir, en el laboratorio del grupo Nanofísica Aplicada, CIBION, dímeros de nanopartículas metálicas mediante la técnica laser printing, sorteando las dificultades actuales en la técnica para disipar el calor generado durante la impresión y que imposibilita la impresión de partículas interconectadas. Este hecho es de relevancia para la fabricación de sistemas del mismo metal, lo que allana el camino para la fabricación de nano circuitos y nano dispositivos basados en nanopartículas coloidales, entre otras aplicaciones.

## Nanocompuestos NW Ag /GO

Se caracterizaron nanohilos metálicos de plata (NW Ag) mediante SAXS, permitiendo así seleccionar a priori el mejor conjunto de NW Ag que se ajustara a los requerimientos del nanocompuesto (mejorar la conductividad entre las láminas de GO). Se seleccionaron así los nanohilos en función de su homogeneidad, grado de dispersión y grado de pureza frente a otras nanoestructuras que se forman durante la síntesis (nanopartículas, nanorods), antes de la construcción de los nanomateriales compuestos, para obtener sistemas de mayor homogeneidad superficial posible. Se construyeron diferentes electrodos para testarlos como plataforma para un sensor de glucosa. Mediante medidas electroquímicas de impedancia se evaluó la conductividad de los electrodos constituidos por: film de GO/ITO, film de GO/ NWAg/ITO, film de rGO/ITO, film de rGO/NWAg/ITO y NWAg/ITO.. De todos los parámetros estudiados en la construcción de los electrodos se determinó que la deposición de NW Ag con menor diámetro, menor relación de PVP y mayor monodispersidad, utilizando el método de drop casting y a temperatura ambiente, son las condiciones que optimizan la impedancia de los electrodos estudiados sobre sustratos de ITO. Los NW Ag incrementan la conductividad del sustrato, siendo capaces de interconectar las láminas de óxido de grafeno entre sí, mientras que el óxido de grafeno provee una plataforma eficiente para la conductividad de electrones y huecos electrónicos por igual.

Luego de estudiar cada uno de los parámetros que influyen en la conductividad del electrodo compuesto de grafenos y NW Ag sobre sustratos de ITO, fue posible establecer un protocolo eficiente y

reproducibile para producir electrodos apropiados para biosensado de glucosa.

Una vez optimizado el nanocompuesto con NW Ag y GO para tener el electrodo con mayor conductividad se empleó la enzima glucosa oxidasa para la detección de glucosa. Para evaluar a los electrodos como sensores de glucosa, se realizó un estudio mediante voltametría cíclica, el que arrojó las siguientes conclusiones:

- se demostró que la enzima GOx estaría inmovilizada fundamentalmente por la presencia de las especies carboxilo, carbonilo, y en menor medida por las especies epoxi, e hidroxilos presentes en el GO, y que puede utilizarse como plataforma para el desarrollo del sensor aportando esta funcionalidad al mismo.

- se buscó mejorar la conductividad de los electrodos mediante dos alternativas: reduciendo el GO, y/o agregando nanohilos de Ag para mejorar el contacto. Se concluyó que ambas propuestas incrementan la conductividad del electrodo, y que la elección de los NW Ag es la que da un mayor incremento en la conductividad.

- de la comparación entre los electrodos preparados con GO o rGO se encontró que el primero inmoviliza mejor la enzima debido a la mayor cantidad de grupos funcionales (carbonilos y carboxilos, par epoxi-hidroxilo, hidroxilos, epoxi). De los cuales ciertas especies (carbonilos y carboxilos, par epoxi-hidroxilo) se eliminan con la reducción del GO, y por ello en el caso del rGO hay una competencia entre dos factores, por un lado el incremento de la conductividad y por otro la pérdida de estos grupos funcionales de oxígeno que sirven para inmovilizar la enzima GOx. En el rGO las especies que permanecen luego de la reducción son principalmente epoxi y grupos hidroxilos, con lo cual nos permitió entender que la enzima se ancla principalmente a los grupos carboxilos y carbonilos presentes en el GO, que no se encuentran en el rGO.

- los resultados de los experimentos de voltametría cíclica, demuestran que el sensor basado en el nanocompuesto formado por GO y NW Ag, es capaz de detectar glucosa en un rango de concentraciones de 0.01 hasta 100  $\mu\text{M}$ . Es importante notar que este rango corresponde a los valores típicos de concentración de glucosa en sangre<sup>216</sup>.

De los resultados obtenidos sobre los electrodos formados por multicapas, generadas para buscar un incremento en la incorporación de enzima al electrodo, se encontró que:

- las multicapas realizadas con varias capas de nanohilos mejoran la conductividad del electrodo, pero dificultan el anclaje de la enzima GOx.

- la combinación entre sustratos con rGO a los que se les deposita NW Ag incrementan la conductividad del electrodo. Por otra parte, el hecho de utilizar un compuesto de GO con GOx y depositarlo

sobre la plataforma con rGO con NW Ag, permitió que se incorpore más enzima e incrementar la sensibilidad del sensor. Se observó un aumento de un 20% para la diferencia de corriente del pico catódico con respecto a la mejor versión del electrodo que se había desarrollado con monocapas, compuesto por un film de GO y otro de NWAg. Esta combinación de nanomateriales hace del electrodo una plataforma que permite detectar glucosa en un amplio rango de concentraciones, lo cual le da versatilidad para diversas aplicaciones.

Resumiendo, de los resultados presentados se demuestra la idea concepto que indica la sinergia de las propiedades de los grafenos y los NW Ag para el desarrollo de dispositivos eficientes para biosensado.

## Nanocompuestos QD/GO

Se lograron caracterizar QD de CdSe/ZnS preparados por el grupo de la Dra. Beatriz Hernández Juárez del IMDEA NANO de Madrid España, mediante técnicas de caracterización estructural (XAFS, SAXS) lo que permitió sugerir el origen de los fenómenos ópticos de estas partículas.

Se depositaron QD sobre films de rGO, los cuales tenían distintos grados de reducción. Se observó un quenching en la fotoluminiscencia de los QD al depositarse sobre los films de GO o rGO, siendo mayor el factor de quenching cuando el GO está más reducido. Esto refleja la importancia de la modulación de las propiedades de transporte en la plataforma de GO.

Por otro lado estas partículas se depositaron además sobre un film de GO funcionalizado con grupos amino. También se observó un quenching en la fotoluminiscencia de los QD al depositarlos sobre los films de GO o rGO con grupos amino (rGOAmino). El factor de quenching para los sustratos funcionalizados con grupos amino, siendo aun mayor para el caso del rGO con aminos. Esto podría deberse a una mayor interacción entre el film de rGO y los QD, debido a la presencia de los grupos amino y su interacción con el encapsulante de los QD, que se refleja no solo en un incremento en el factor de quenching sino también en la deposición homogénea de los QD sobre la plataforma de rGO. Dicho aspecto es relevante desde el punto de vista del diseño de los dispositivos optoelectrónicos, ya que no solo se está optimizando el proceso de producción de la energía que emiten los QD para generar una corriente, sino que gracias a la funcionalización del sustrato, se podría tener un mayor control en la deposición de los QD sobre el film de rGOAmino.

## Generales

A partir del trabajo de esta tesis, se logró estudiar exhaustivamente los métodos de reducción del óxido de grafeno, partiendo del mismo material de síntesis y utilizando la misma técnica de construcción de los films (L-B), realizando un detallado análisis estructural y químico con resolución espacial como no ha sido reportado antes para compuestos de GO, haciendo uso de técnicas de caracterización como SEM, AFM, XPS, micro Raman, y otras técnicas novedosas y únicas en el mundo como NanoXPS y Nanoespectroscopia IR. Esto permitió el estudio sistematizado para correlacionar parámetros como la relación carbono-oxígeno y la densidad de defectos con las propiedades de conductividad eléctrica y térmica, y otros fenómenos como acoplamiento plasmon-fonon y de este modo establecer una correlación cuantitativa entre sus características químicas y estructurales y sus propiedades finales.

Se utilizó la plataforma de rGO para dos tipos de aplicaciones: Aplicación en Biosensado y en el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

En la aplicación en biosensado, se demostró que el nanocompuesto de GO y NWAg puede utilizarse para generar una plataforma sensible para un sensor de glucosa, el cual puede operar en un amplio rango de concentraciones y también se demostró de cómo se ancla la enzima al GO y como cada bloque de construcción del electrodo contribuye para complementar las propiedades del otro nanomaterial (conductividad, anclaje de enzima).

Respecto a la utilización de la plataforma de rGO para la aplicación en el diseño de dispositivos optoelectrónicos, se exploraron dos tipos de plataformas: Por un lado, generando un nanocompuesto de QD/GO, en el cual se demostró que el rGO es capaz de apagar(quenching) la fotoluminiscencia de los QD, y que se puede variar el factor de quenching en función del grado de reducción del GO y de la funcionalización. La incorporación de grafenos en films de QD representa un paso significativo hacia la superación de los problemas de conductividad inherentes en los films de QD. Esta capacidad hace que el nanocompuesto QD/rGO sea una gran promesa para amplias aplicaciones potenciales en optoelectrónica.

Por otro lado, también se utilizaron las propiedades térmicas de la plataforma de rGO para poder disipar potencia y lograr imprimir dímeros de nanopartículas metálicas mediante Laser printing. Siendo



este un primer paso hacia la fabricación de nanocircuitos y nanodispositivos basados en nanopartículas.

Resumiendo, se logró establecer procedimientos controlados para la obtención de plataformas de óxido de grafeno reducido (rGO), en el rango de los  $\mu\text{m}$ , con propiedades de transporte controladas y también rGO modificado con arreglos de sistemas nanoestructurados (NW Ag o QD) para diversas aplicaciones en el campo de la Nanotecnología, aplicaciones en Biosensado y en el diseño de dispositivos optoelectrónicos, demostrando la versatilidad de esta plataforma.

## Perspectivas

Como vimos durante esta Tesis, se investigó el uso de nanomateriales (GO, rGO, NW Ag, y QD) para el diseño plataformas sensibles basadas en nanocompuestos, y la posterior utilización en aplicaciones de nanotecnología. Por otro lado, de los sistemas estudiados surgen las siguientes preguntas y cuestiones que no fueron completamente respondidas, y es por ello que se plantean los siguientes experimentos para poder resolverlos:

Se investigaron diferentes métodos de reducción para la generación controlada de films de rGO, evaluando diversos parámetros como la relación C/O y densidad de defectos, resultaría interesante realizar un estudio en detalle de la conductividad eléctrica y térmica de estos sustratos generados por los distintos métodos, para poder tener una comprensión de la modulación del GAP, y como así también de las propiedades finales de estas plataformas sobre un conjunto mucho más amplio de métodos de reducción y como estos afectan a la estructura final de los grafenos obtenidos

En el futuro, sería interesante realizar un estudio de la conductividad térmica de los films de rGO, mediante espectroscopia Raman y nanoespectroscopía IR, e investigar los efectos que produce sobre el film de rGO la impresión de partículas metálicas mediante laser printing. Asimismo, quedan cuestiones aún abiertas para el estudio de los fenómenos de acoplamiento de plasmon-fonon de heteroestructuras de materiales 2D mediante nanoespectroscopía IR. Por ejemplo, en heteroestructuras de rGO/hBN o rGO/NPAu o rGO/QD.

En el capítulo correspondiente a la aplicación de Biosensado quedan cuestiones aún abiertas sobre la incorporación de otras enzimas de interés para el desarrollo de biosensores, como lo son: lactato y colesterol oxidasa entre otras. Por otra parte, también es

interesante determinar la forma de incorporar mayor cantidad de enzima al electrodo, y realizar pruebas de sensado de glucosa en ausencia de mediadores, lo mismo que incorporar el mediador a la red del GO, funcionalizandolo con el mismo desde la síntesis del GO.

En cuanto a la aplicación de utilizar la plataforma de rGO con QD para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, quedan abiertos aspectos del estudio, mediante experimentos de generación de fotocorriente, de la eficiencia de los sustratos ya generados para obtener fotocorriente y aplicarlos como electrodos en celdas fotovoltaicas, como así también estudiar como incrementar la producción de fotocorriente con la incorporación de nanohilos de plata a los sustratos.

## Agradecimientos

A mi director Félix G. Requejo, quien ha sido mi máximo mentor en estos años, por toda su dedicación, empeño y sobre todo por la pasión con la que investiga cada día. Por enseñarme como mostrar lo que hago de manera elegante y con estilo. Y mostrarme la otra cara de la Ciencia. Por su amistad y su ayuda en todo momento.

A todos mis compañeros del grupo de trabajo, los que están y los que pasaron por el grupo SUNSET del INIFTA: Joe, Liso, Martin, Leandro, Laura, Cristian, Melina, Pía, Alejandra, Lourdes y Cecilia.

A Joe, por su ayuda para medir y analizar por XPS las muestras, por ayudarme con los tratamientos con las muestras y su buena predisposición para despejarme dudas cuando fue necesario.

A Lisandro, por estar siempre dispuesto al trabajo aunque fuese ajeno, por todos los momentos compartidos en los viajes al sincrotrón. Por enseñarme a medir con SAXS, e interpretar los datos.

A Leandro, por las charlas en la oficina, y la ayuda desde el comienzo de mi trabajo con sus conocimientos de XAFS, compañía durante medidas en el Rigaku y su apoyo, incondicional y desinteresado.

A Martin por las charlas, buena predisposición y su ayuda en diversas cuestiones, conocimiento en XAFS, y por los momentos compartidos y experiencias en los viajes al sincro.

A Cecilia, por su paciencia y enseñanza para utilizar la balanza de L-B.

A Alejandra por el conocimiento de química brindado y los métodos de cómo manejarme en un laboratorio de química. Por los almuerzos y charlas compartidas.

A Laura y Melina por las charlas, mates, almuerzos compartidos y ayudarme cuando tenía dudas con la química. Gracias!

A Cristian por los almuerzos, charlas consejos y discusiones compartidas sobre diversos temas, desde lo académico hasta culinarios.

A Gustavo Morales por su aporte para que esta tesis sea posible proveyendo el GO, por las charlas en congresos y en el sincro, por su ayuda desinteresada, sus ganas y capacidad de asombro por lo que hace. Se contagia. A Maxi Zensich por su amistad, las charlas, el apoyo y su ayuda con el GO. Esta tesis no habría sido posible sin su ayuda.

A María Ana Huergo por la ayuda, conocimiento, compañía, mates y charlas mientras realizábamos las medidas para el biosensor.

A Diego Pallarola por la ayuda, la dedicación y disponibilidad para instruirme en el tema de biosensado.

A Julián Gargiulo y Ianina Violi, por su buena onda, colaboración y voluntad para realizar los experimentos de Laser printing.

A Fernando Stefani por haberme abierto las puertas de sus laboratorios.

A Arturo López Quíntela y la empresa NANOGAP por proveer los nanohilos de plata.

A María Acebron y Beatriz Hernández Juárez, del IMDEA Madrid, por su hospitalidad, atención y ayuda durante mi estadía en Madrid, que hicieron que uno se sienta como en casa estando lejos.

A Juan Pablo Busalmen y Luciana Robuschi por su ayuda y conocimiento para reducir el GO con las bacterias. Su buena predisposición y hospitalidad en Mar del Plata.

A Gabriela Lacconi, por la paciencia para transmitirme el conocimiento sobre espectroscopía Raman, la predisposición y por abrir las puertas de su laboratorio.

A Rodolfo Sanchez quien fue mi profesor durante la escuela de Magnetismo en el Instituto Balseiro y con quien hicimos las medidas de conductividad, por abrirme las puertas de su laboratorio, y la buena predisposición para trabajar y enseñarme.

A Celeste Dalfovo, Matías Calderón, Julie, quienes en diferentes momentos de esta Tesis han estado para brindarme su ayuda.

Al grupo de Nanoscopias del INIFTA.

A todo el personal del INIFTA, desde el taller hasta las secretarías.

A muchos de los que me ayudaron y me enseñaron algo.

A continuación agradezco a todas aquellas personas externas al ambiente científico y otras que lo están pero que trascendió en una amistad a partir de escuelas, congresos, viajes, y de encuentros de la vida:

A Pablo por estar y escucharme tanto en los momentos difíciles como en los buenos tiempos también. Por todo lo compartido!

A Angela por todo lo vivido, y compartido juntos. Los almuerzos, charlas, aventuras, milongas y viajes. Gracias!

A Elo, Ro, Marco, Eli, Flor, Lore, Diego, Mariano, Julio, Mai, Geor, Pali, Gaby, Juanma, Cucho, Regue, Jona, Alina, May, Gaby, Juan, Mau, Santi, Matías, Leo, Martín, Vicky, Ale, Victor, Henry, y a todos los que me han acompañado a lo largo de este camino y que sin ellos esto no hubiera sido posible.

Quiero expresar mi más profunda gratitud a mis padres Carlos y Nilda porque me han dado todo lo que han podido y más. Sé que de alguna manera esta Tesis es la recompensa a su esfuerzo.

A mis hermanas y hermano: Ale, Seba, Pau, Lore y Ro quienes quiero profundamente.

A mi tía Elsa quien me ha acompañado con tanto cariño. A mis abuelas Elena y Aida.

A Luli, quien me ha ayudado de tantas maneras, por el compañerismo, el caminar a mi lado, gracias por estar siempre y bancarme, sobretodo el último tramo en donde toda mi neurosis se potenció. Por bancarse este tiempo, mis tiempos, y la falta de tiempo para nosotros. Gracias!

En memoria de mis Abuelos Omar y Raúl. Por todo lo que me han enseñado, sus consejos y charlas. A quienes recuerdo con cariño, y sé que hoy estarían muy orgullosos de saber hasta dónde he llegado.

A todos los que no nombre, que colaboraron y que seguramente me estoy olvidando, gracias!

F.C.H.

La Plata, Marzo de 2017.

# Anexo

## Radiación y materia: antecedentes y consideraciones generales

La preocupación por entender las interacciones entre la radiación y la materia existió desde la antigüedad, conduciendo así a un desarrollo científico que posibilitó, además de entender la naturaleza específica de las interacciones radiación-materia, conocer la estructura interna de la materia. En un esquema clásico, las interacciones radiación-materia se agrupan en absorción, difracción y reflexión. La absorción es la base de las espectroscopías, las que proporcionan información sobre la estructura energética e interna de la materia, y su marco teórico descriptivo está sustentado en la naturaleza corpuscular de la luz<sup>217</sup>.

M. Planck (1900) y A. Einstein (1905) sentaron las bases de la teoría corpuscular de la radiación. Encontraron que los cambios de la energía en osciladores materiales son debidos a que el campo de radiación está constituido por cuantos de energía  $\hbar\omega$  (fotones de frecuencia  $\omega$ , siendo  $\hbar = h/2\pi$ , donde  $h$  es la constante de Planck), los que son absorbidos o emitidos por los átomos como un todo<sup>218</sup>.

En este paradigma, un fotón sólo puede ser absorbido cuando su energía es idéntica a la diferencia energética entre dos niveles cuánticos de energía del sistema, y no es posible que sea absorbido para otros valores. Más aún, estas diferencias energéticas son características para cada elemento químico, así como de los procesos físicos que les afecten, por lo que la absorción de la radiación por la materia, y su consiguiente emisión de radiación y/o partículas, permite estudiar la naturaleza de la materia irradiada.

El descubrimiento de los rayos X por W. Röntgen en 1895 posibilitó el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas mediante las cuales se puede indagar la estructura de la materia a escala atómica. El comienzo de la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, del inglés X-ray Absorption Spectroscopy) data de 1913, cuando M. De Broglie observó los bordes de absorción K de algunos elementos<sup>219</sup>. Se conviene en denominar “borde de absorción de rayos X” a la energía mínima necesaria que recibe un electrón de los niveles atómicos ligados profundos para ser arrancado de ese nivel y promovido a niveles energéticos atómicos superiores o al continuo<sup>220</sup>. Este proceso de transición electrónica, en su conjunto, es un fenómeno de naturaleza

cuántica, y se utiliza dicho formalismo para describir los resultados obtenidos en un experimento de absorción de rayos X. En la referencia<sup>221</sup> se encuentra un interesante detalle bibliográfico la sobre historia de la absorción de rayos X.

## **Radiación de sincrotrón**

La radiación emitida por partículas cargadas en órbita circulares, había sido estudiada desde los aspectos teóricos ya en 1912<sup>222</sup>. Posteriormente, en 1949, J. Schwinger publicó el trabajo Sobre la Radiación Clásica de Electrones Acelerados<sup>223</sup> en el que estudió de manera exhaustiva el problema de la radiación emitida por electrones moviéndose en órbitas circulares a velocidades relativistas. El nombre que se le otorga a la radiación tangencial a la órbita del movimiento circular realizado por cargas eléctricas a velocidades relativistas es el de Radiación Sincrotrón<sup>224</sup>.

Este tipo de radiación fue hallada de manera experimental “accidentalmente”, mientras los físicos F. Elder, A. Gurewitsch, R. Langmuir, y H. Pollock intentaban disminuir las pérdidas por radiación en un acelerador circular de electrones de la empresa General Electric construido en 1946<sup>[225, 226]</sup>. Este descubrimiento fortuito generó nuevas motivaciones en parte de la comunidad científica de entonces, permitiendo utilizar este efecto, que se presentaba como espurio para los físicos de altas energías, para la investigación avanzada en la física de estado sólido y otros campos de lo que hoy se conoce como ciencia de materiales<sup>227</sup>, y más específicamente hoy en los campos de la Nanociencia y la nanotecnología<sup>228</sup>.

La radiación sincrotrón cubre un amplio espectro energético, que va desde unos pocos eV hasta los rayos X duros (decenas de keV). De acuerdo a la formulación de Planck-Einstein, se sabe que la energía  $E$  de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda  $\lambda$  ( $E = 12.397 \lambda^{-1} \text{ keV}$ ), por lo que la radiación sincrotrón es una potente herramienta para indagar múltiples sistemas, desde los virus (20-1000 nm)<sup>229</sup> o sistemas biológicos de proteínas (1-50 nm)<sup>230, 231, 232</sup> hasta electrones fuertemente ligados en el átomo (del orden del radio de Bohr)<sup>233</sup>. En la Figura 1 se presenta un esquema en el que se representan los órdenes de magnitud involucrados de los sistemas que pueden ser estudiados con radiación de sincrotrón, en tanto que en la tabla 1.1

aparece una división, que aunque arbitraria, permite identificar las diferentes regiones de la radiación de sincrotrón.

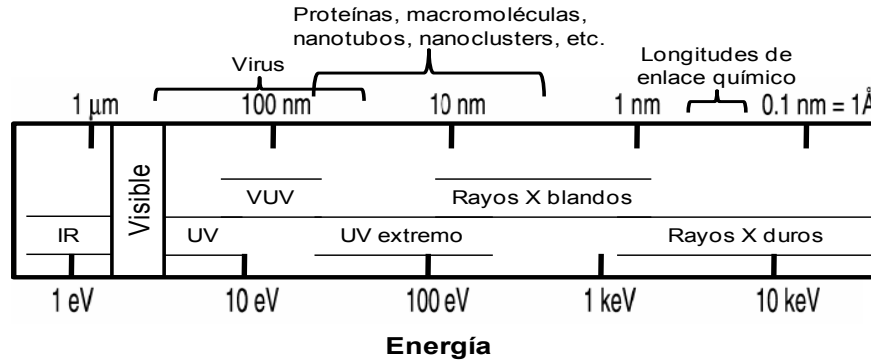


Figura 1. En esta Figura se representa esquemáticamente los órdenes de magnitud involucrados, resaltando la importancia de la utilización de la radiación de sincrotrón para indagar la estructura de la materia, desde los virus a los átomos mismos.

Energía de fotones, $\hbar\omega$ (eV)	Longitud de onda de fotones (Å)	Rango espectral
$10^{-2} - 1.8$	$10^6 - 7 \times 10^3$	Infrarrojo
1.8 - 3.1	$7 \times 10^3 - 4 \times 10^3$	Visible
3.1 - 40	$4 \times 10^3 - 3.1 \times 10^2$	Ultravioleta
40 - $1.5 \times 10^3$	$3.1 \times 10^2 - 8$	Rayos X blandos*
$1.5 \times 10^3 - 10^5$	8 - 0.1	Rayos X duros*

Tabla 1 Rangos energéticos cubiertos por la radiación sincrotrón, y su denominación espectral.

Si bien la radiación sincrotrón es un fenómeno que puede ser observado en la naturaleza, por ejemplo, en cargas aceleradas interestelares que ingresan en campos deflectores, producirlo a escala de laboratorio requiere la construcción de grandes instalaciones (aceleradores de sincrotrón). Un sincrotrón se basa en un arreglo instrumental múltiple y técnicamente complejo, que permite mantener girando en órbitas semi-circulares a cargas eléctricas moviéndose a velocidades relativistas con energías del orden de  $10^9$  eV (GeV). La trayectoria curva se produce dentro del anillo de almacenamiento (storage rings), el que no es completamente circular, sino que comparte tramos rectos y tramos con curvatura en donde se produce la radiación al ser aceleradas las cargas eléctricas centrípetamente por los campos



de los imanes dipolares. El haz de cargas se mantiene colimado utilizando imanes cuadripolares y sextupolares. En la Figura 2 se muestra un esquema simple de las principales partes constitutivas de una fuente de radiación sincrotrónica.

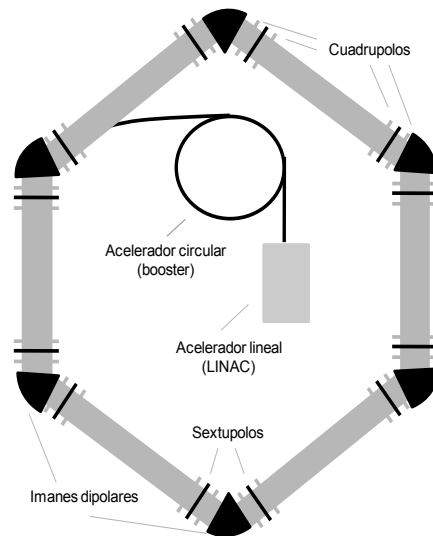


Figura 2. Esquema típico de un anillo de producción y almacenamiento de radiación sincrotrón.

Entre estas partes se destacan el acelerador lineal, que sirve para acelerar las cargas aproximadamente a un 10 % del régimen energético final. Luego las cargas son introducidas a un acelerador circular el que permite obtener una energía propia de inyección. Ya en el anillo de almacenamiento, las cargas son aceleradas por los dispositivos de inserción. Estos dispositivos son un arreglo periódico de imanes multipolares diseñados para producir una serie de desvíos del haz de cargas eléctricas, insertados en los tramos rectos del anillo, lo que genera ondulaciones debidas a la alternancia del campo magnético, produciendo así una radiación sincrotrónica intensa (brillo). Esto es propio de los llamados sincrotrones de tercera generación. El montaje de imanes multipolares produce oscilaciones de alta coherencia, por lo tanto de gran intensidad, a estos dispositivos se los denomina Onduladores. Cada ondulación agrega intensidad, producida a determinadas energías (armónicos) de alto brillo unas 1000 veces más que la producida por imanes simples de deflexión. Cuando no se cumple la condición de coherencia estos dispositivos producen “serpenteos” del haz (de allí el nombre de Wigglers), para una amplio espectro de

energías con un brillo de 100 veces el producido sólo por imanes de deflexión<sup>234, 235, 236</sup>.

Entre otros de los parámetros que caracterizan al anillo de almacenamiento de un sincrotrón se encuentran<sup>7</sup>:

- Diámetro del anillo (29.7 m).
- Energía: es la energía que poseen los electrones en el anillo. Las fuentes mayores son de 6.0-8.0 GeV; las fuentes medias tienen energías entre 1.0-4.0 GeV, y las fuentes principalmente diseñadas para la producción de radiación ultravioleta entre 0.5 y 0.8 GeV (1.37 GeV).
- Frecuencia de revolución: es la medida de vueltas alrededor del anillo que puede realizar el haz de electrones en la unidad de tiempo (3.2 MHz).
- Corriente: es la corriente debida a la circulación del haz de cargas eléctricas (electrones) en el anillo (máxima: 250 mA).
- Vida Media: este parámetro describe el decaimiento de la corriente de electrones en el anillo. Se toma como vida media el valor de corriente que es un factor e-1 veces menor a la corriente inicial (15 h).
- Ángulo sólido: es una función de la velocidad  $\vec{v}$  a la que se mueven los electrones dentro del anillo ( $f(\gamma)$ ), siendo  $\gamma = (1 - \frac{v^2}{c^2})^{-1/2}$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz).
- Números de segmentos rectos utilizables: es el número de secciones rectas en los que se pueden acomodar dispositivos de inserción, y construir líneas experimentales de luz (4).
- Flujo Total: es una medida de la intensidad integrada para todos los ángulos de apertura vertical, por encima y por debajo del plano de la órbita del haz de electrones, teniéndose en cuenta todas las eventuales inestabilidades del haz.
- Brillo Total: es el número medio de fotones emitidos por segundo, por milímetro cuadrado de tamaño de la fuente, por cada miliradián de ángulo sólido de apertura. El brillo es una medida de la concentración de la radiación y aumenta a medida que el tamaño y la divergencia del haz de electrones disminuye.
- Polarización: es una medida de la alineación del vector del campo eléctrico de la radiación sincrotrón. Normalmente la polarización es lineal, pero pueden utilizarse onduladores particulares que permiten

---

<sup>7</sup> Los valores que se reportan entre paréntesis corresponden a datos del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas (LNLS, [www.lnls.br](http://www.lnls.br)).

alterar la polaridad, lo que facilita la realización una gran variedad de experiencias que son dependientes de la polarizabilidad.

- Coherencia: es una medida de la superposición en fase de los vectores de campo eléctrico de la radiación sincrotrónica en cualquier instante (coherencia transversal o espacial) y el grado en el cual se propagan (coherencia longitudinal o espacial). El mayor grado de coherencia se obtiene con la utilización de onduladores.

Aquí se han dado de manera simplificada algunas definiciones de los parámetros más relevantes de todo lo que constituye un sincrotrón y la radiación sincrotrónica. Existe abundante y extensa bibliografía de aspectos teóricos e instrumentales sobre radiación de luz sincrotrón.

La experimentación con luz de sincrotrón tiene impacto prácticamente en todos los campos de las ciencias naturales (biología, física, química, farmacia, ciencia de materiales, ciencias ambientales, medicina, geociencias, etc.), y puede utilizarse alguna o varias de las técnicas de luz sincrotrón disponibles para realizar investigaciones en tales campos. Estas técnicas se dividen en tres grandes áreas<sup>237</sup>: 1) Espectroscopías (XAS, XPS, etc.), 2) Dispersión y Difracción, y 3) Imágenes.

## Fotoluminiscencia de los QD CdSe

La Figura 3 muestra las propiedades ópticas de NCs iniciales de CdSe (Figura 3a), TA + ZnAc (Figura 3b) o NCs tratados con TC + ZnAc (Figura 3c). Para las NC tratadas con TA (Figura 3b), se observa un desplazamiento al rojo en las propiedades ópticas comparadas con los núcleos iniciales es evidente durante la primera adición de TA (línea roja) y un cambio adicional ligero sobre la adición de precursor de Zn (línea marrón). El desplazamiento al rojo total observado del borde de absorción es de  $44 \pm 10$  nm. Este cambio se puede explicar asumiendo un nucleo-cascara tipo I o cuasi tipo II NCs<sup>238</sup>, donde también se registra un aumento de la respuesta de fotoluminiscencia (PL).

Por el contrario, en el caso de NCs tratados con TC + ZnAc (Figura 2e), se observa un corrimiento al azul ( $-13 \pm 5$  nm) y sólo incrementos iniciales de PL moderados (ligeramente desplazados en rojo respecto a los núcleos iniciales). Estos valores se calcularon para al menos 10 muestras diferentes para cada tratamiento.

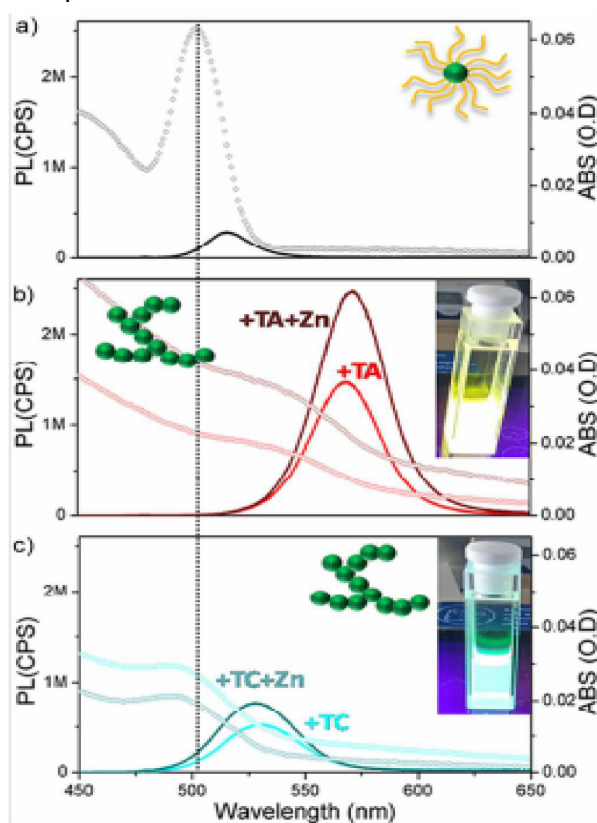


Figura. 3. Espectro de absorción (círculos abiertos) y espectros de emisión (líneas completas) de NCs iniciales (a), NCs tratados con TA y TC + ZnAc (b) y NCs tratados con TC y TA + ZnAc (c). Todos los espectros se adquirieron en microemulsión. Las inserciones muestran los QD en isopropanol.

## Referencias

---

- 1 Jingjing Xu, Kai Wang, Sheng-Zhen Zu, Bao-Hang Han, and Zhixiang Wei, Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage. *ACSNano*, 2010 4(9) 5019–5026.
- 2 Ian V. Lightcap and Prashant V. Kamat, Fortification of CdSe Quantum Dots with Graphene Oxide. Excited State Interactions and Light Energy Conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (16), 7109–7116
- 3 Qiu-Ping Luo, Xiao-Yun Yu, Bing-Xin Lei, Hong-Yan Chen, Dai-Bin Kuang, and Cheng-Yong Su, Reduced Graphene Oxide-Hierarchical ZnO Hollow Sphere Composites with Enhanced Photocurrent and Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (14), 8111–8117
- 4 Jiali Zhang, Feng Zhang, Haijun Yang, Xuelei Huang, Hui Liu, Jingyan Zhang and Shouwu Guo, Graphene Oxide as a Matrix for Enzyme Immobilization, *Langmuir*, 2010, 26 (9), 6083–6085.
- 5 Haifeng Dong, Wenchao Gao, Feng Yan, Hanxu Ji, and Huangxian Ju, Fluorescence Resonance Energy Transfer between Quantum Dots and Graphene Oxide for Sensing Biomolecules. *Anal. Chem.* 2010, 82, 5511–5517; Cuiling Zhang, Yunxia Yuan, Shiming Zhang, Yuhui Wang, and Zhihong Liu, Biosensing Platform Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer from Upconverting Nanocrystals to Graphene Oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6851 –6854.
- 6 Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228–240; Victor Chabot, Drew Higgins, Aiping Yu, Xingcheng Xiao, Zhongwei Chena, A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment and Jiujun Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1564–1596.
- 7 Robert Mikhail Guzman Arellano. \Transporte de carga y espn en grafeno." Instituto Balseiro(2010).
- 8 Jesus de la Fuente. \The Properties Of Graphene." Graphenea, <http://www.graphenea.com/pages/graphene#.Vp5BqSrhCCp>.
- 9 Jesus de la Fuente. \The Properties Of Graphene." Graphenea, <http://www.graphenea.com/pages/graphene#.Vp5BqSrhCCp>.
- 10 University of Manchester. \The Story of Graphene." The Home of Graphene, <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>.
- 11 Newmag \What can graphene do for us?." Newmag (2015), <http://newmag.xyz/what-can-graphene-do-for-us/>.
- 12 Yanwu Zhu, Shanti Murali, Weiwei Cai et al. \Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications." *Advanced Materials* (2010), 22, 3906-3924.
- 13 Newmag \What can graphene do for us?." Newmag (2015), <http://newmag.xyz/what-can-graphene-do-for-us/>.

- 
- 14 Carmen Alcolea Sanchez. "Obtencion de grafeno mediante metodos quimicos de exfoliacion." Universidad Ponticada Comillas(2013),3, 19-21.
- 15 Vanessa Garca "Estudio de la estabilidad del oxido de grafeno con el tiempo." Universidad de Oviedo (2013).
- 16 Laura J. Cote, Franklin Kim, and Jiaying Huang. "Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers." *Jacs* (2008), 131, 1043-1049.
- 17 Jiangtao Hu, Teri Wang Odom, and Charles M. Lieber. "Chemistry and Physics in one Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes." *Acc.Chem. Res.* (1999), 32, 435-445.
- 18 Aneeya K. Samantara,<sup>a</sup> Dillip Kumar Mishra,<sup>a</sup> Sachin R. Suryawanshi,<sup>b</sup> Mahendra A. More,<sup>\*b</sup> Ranjit Thapa,<sup>c</sup> Dattatray J. Late,<sup>\*d</sup> Bikash Kumar Jena<sup>\*a</sup> and Chandra Sekhar Rout<sup>\*RSC Adv.</sup>, 2015,5, 41887-41893
- 19 Journal of the electrochemical society 162 6 H419-H421 2015 dong Choo Tae Kim
- 20 David L. Chandler. "Explained: Nanowires and nanotubes." Massachusetts Institute of Technology(2013), <http://news.mit.edu/2013/explained-nanowires-and-nanotubes-0411>.
- 21 Neil P. Dasgupta, Jianwei Sun, Chong Liu et al. "25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires-Synthesis, Characterization, and Applications." *Advanced Materials*(2014), 26, 2137-2184.
- 22 Tesis Doctoral Ana Maria Coto. Sintesis y solubilizacion de Quantum Dots: su aplicación al desarrollo de sensores químicos fotoluminiscentes.2012
- 23 C. Poole, J.F. Owens, Introduction to nanotechnology. 2003. Wisley.
- 24 G. Jaeckel, Some modern absorption glasses. *Z.Tech. Phys.*1926,7,301-304.
- 25 G.Schmid, Nanoparticles from theory to Application. Weinheim. Alemania.
- 26 M.Kuno, et.al., Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots:A universal power law behavior. *Journal Chemical Physics*,2000,112,3117-3119.
- 27 D.R. Thevenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, *Biosens. Bioelectron.* 16 (2001)121–131).
- 28 E.B. Bahadır, M.K. Sezginurk, Applications of commercial biosensors in clinical, food, environmental, and biothreat/biowarfare analyses, *Anal. Biochem.* 478 (2015) 107–120).
- 29 Commission on Laboratory Accreditation, Laboratory Accreditation Program. Point-of-Care Testing Checklist, College of American Pathologists, 2009.
- 30 L. Kwon, K.D. Long, Y.Wang, H. Yua, B.T. Cunningham Medical diagnostics with mobile devices: Comparison of intrinsic and extrinsic sensing *Biotechnology Advances* 34 (2016) 291–304.
- 31 Lillehoj, P.B., Huang, M.-C., Truong, N., Ho, C.-M., 2013. Rapid electrochemical detection on a mobile phone. *Lab Chip* 13, 2950–2955.
- 32 Velusamy, V., Arshak, K., Korostynska, O., Al-Shamma'a, A., Hristoforou, E., Vlachos, D.S. 2013 A novel handheld electrochemical analyzer system interfaced to a smartphone. *Materials and Applications for Sensors and Transducers II*, pp. 47–50.

- 33 Sun, A., Wambach, T., Venkatesh, A.G., Hall, D.A., 2014. A low-cost smartphone-based electrochemical biosensor for point-of-care diagnostics. *IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference*, pp. 312–315.
- 34 Hsieh, K., Ferguson, B.S., Eisenstein, M., Plaxco, K.W., Soh, H.T., 2015. Integrated electrochemical microsystems for genetic detection of pathogens at the point of care. *Acc. Chem. Res.* 48, 911–920.
- 35 *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, (2010), 2114 – 2138
- 36 J. J. Gooding, *Electrochim. Acta*, 50, (2005), 3049
- 37 R. L. McCreery, *Chem. Rev.* 108, (2008), 2646;
- 38 E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys. Chem* 5, (2004), 1085
- 39 M. Pumera, *Chem. Rec.* 9 (2009) 211
- 40 M. Liang, L. Zhi, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5871
- 41 W. Yang, K.R. Ratinac, S.P. Ringer, P. Thordarson, J.J. Gooding, F. Braet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 49, (2010), 2114
- 42 Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, *Electroanalysis (NY)* 22, (2010), 1027
- 43 M. Pumera, *Chem. Eur. J.* 15, (2009), 4970
- 44 Wei Feng a, 895 Beijun Ji b *Biotechnology Advances*
- 45 Koen Besteman, Jeong-O Lee, Frank G. M. Wiertz, Hendrik A. Heering, and Cees Dekker Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors Department of NanoSciences and DIMES, Delft University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands *Nano Letters*, 2003, 3 (6), pp 727–730
- 46 Maogen Zhang,†,‡ Audrey Smith,† and Waldemar Gorski, *Anal. Chem.* 2004, 76, 5045-5050
- 47 C.E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S.J. Wilkins, R.G. Compton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 45, (2006), 2533
- 48 M. Pumera, H. Iwai, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 4401
- 49 B. Sljukic, C.E. Banks, R.G. Compton, *NanoLett.* 6, (2006), 1556
- 50 M. Pumera, H. Iwai, *Chem. Asian J.* 4, (2009), 554
- 51 C. Batchelor-McAuley, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, L. Shao, M.L.H. Green, *Sens. Actuators, B* 132, (2008), 356
- 52 M. Pumera, H. Iwai, Y. Miyahara, *Chem. Phys. Chem.* 10 (2009) 1770
- 53 A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 1786
- 54 Kim, D. H.; Lu, N.; Ma, R.; Kim, Y. S.; Kim, R. H.; Wang, S.; Wu, J.; Won, S. M.; Tao, H.; Islam, A.; Yu, K. J.; Kim, T.; Chowdhury, R.; Ying, M.; Xu, L.; Li, M.; Chung, H. J.; Keum, H.; McCormick, M.; Liu, P.; Zhang, Y. W.; Omenetto, F. G.; Huang, Y.; Coleman, T.; Rogers, J. A. *Science* 2011, 333, 838–843.
- 55 Amay J. Bhandodkar, Vinci W. S. Hung, Wenzhao Jia, Gabriela Valdés-Ramírez, Joshua R. Windmiller, Alexandra G. Martinez, Julian Ramírez, Garrett Chan, Kagan Kerman and

- 
- Joseph Wang Tattoo-based potentiometric ion-selective sensors for epidermal pH monitoring *Analyst*, 2013, 138, 123.
- 56 Wenzhao Jia, Amay J. Bandodkar, Gabriela Valdés-Ramírez, Joshua R. Windmiller, Zhanjun Yang, Julian Ramírez, Garrett Chan, and Joseph Wang Electrochemical Tattoo Biosensors for Real-Time Noninvasive Lactate Monitoring in Human Perspiration. *Anal. Chem.* 2013, 85, 6553–6560.
- 57 Hyunjae Lee, Tae Kyu Choi, Young Bum Lee, Hye Rim Cho, Roozbeh Ghaffari, Liu Wang, Hyung Jin Choi, Taek Dong Chung, Nanshu Lu, Taeghwan Hyeon, Seung Hong Choi, Dae-Hyeong Kim A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy. *Nature Nanotechnology* VOL 11 JUNE 2016.
- 58 Lin Xub, Yiting Hou, Mengdan Zhang, Tao Cheng, Wei Huang, Cheng Yao and Qiong Wu Electrochemical sensor based on silver nanowires modified electrode for determination of cholesterol *Anal. Methods*, 2015,7, 5649-5653.
- 59 Lisha Wang, Xia Gao, Lingyan Jin, Qi Wu, Zhichun Chen, Xianfu Lin Amperometric glucose biosensor based on silver nanowires and glucose oxidase *Sensors and Actuators B* 176 (2013) 9– 14.
- 60 B. H. Hong, S. C. Bae, C. W. Lee, S. Jeong, K. S. Kim, *Science*, 85 2001, 294, 348; (8) X. Qin, H. C. Wang, Z. Y. Miao, J. L. Lia, Q. Chen, *Talanta*, 2015 139, 56.
- 61 Kim, J.-Y.; Kotov, N. A., *Chem. Mater.* 2014,26, 134–152.
- 62 J. Gargiulo, S. Cerrota, E. Cortés, I. L. Violi, F.D. Stefani\* *Nano Lett.*, 2016, 16 (2), pp 1224–1229
- 63 *ACS Nano*, 2010, 4, 4806–4814
- 64 Fiona L. Lin, Helen M. Hoyt, Herman van Halbeek, Robert G. Bergman, Carolyn R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2686.
- 65 Hernan E. Romeo, Cristina E. Hoppe, M. Arturo Lopez-Quintela, Roberto J. J. Williams, Yanina Minaberry and Matias Jobbagy. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 9195.
- 66 Yolanda Piñeiro, David Buceta, Javier Calvo, Shahana Huseyinova, Miguel Cuerva, Ángel Pérez, Blanca Domínguez, M. Arturo López-Quintela. *Journal of Colloid and Interface Science* 449 (2015) 279–285.
- 67 David Buceta, Natalia Busto, Giampaolo Barone, Jos M. Leal, Fernando Domínguez, Lisandro J. Giovanetti, Felix G. Requejo, Begoa Garca, and M. Arturo López-Quintela. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 7612 –7616.
- 68 Hernan E. Romeo, Cristina E. Hoppe, M. Arturo Lopez-Quintela, Roberto J. J. Williams, Yanina Minaberry and Matias Jobbagy. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 9195.
- 69 L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahn, L. Manna, *Nano Letters* 2007, 7, 2942.
- 70 R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, A. Mews, *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 7480; J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B.



- 
- Johnson, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 12567; M. Ristov, Gj. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin solid films* 1989, 173, 53.
- 71 W. L.-D. LI Wen-Zhe, GAO Rui, DONG Hao-Peng, NIU Guang-Da, GUO, Q. Y. Xu-Dong, J. *Acta Phys.Chim. Sin* 2013, 29, 2345.
- 72 KSV Nima. “What and why: langmuir-Blodgett films”.
- 73 KSV. “Instruments Operation Manual KSV 5000.” Revision 1.1.
- 74 Molly C. Larsen. “Understanding the Properties of Mixed Surfactant Monolayers at the Air/Water Interface.” (2012), 1-4.
- 75 Kaganer, V. M., Helmuth, M. Dutta, P. et al “Structure and phase transitions in Langmuir monolayers.” *Rev. Mod. Phys.*(1999), 71, 779-819.
- 76 KSV. “Instruments Operation Manual KSV 5000.” Revision 1.1.
- 77 D.S.Sutar, Pavan K. Narayanam, Gulbagh Singh et al. “Spectroscopic studies of large sheets of graphene oxide and reduce graphene oxide monolayers prepared by Langmuir-Blodgett technique.” *Thin Solid Films* 520, 5991-5996.
- 78 Laura J. Cote, Franklin Kim, and Jiaying Huang. “Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers.” *Jacs* (2008), 131, 1043-1049.
- 79 *Angew.Chem.Int. Ed.* 2015, 54,7612 –7616
- 80 Tesis Doctoral, Biofilms electrogenicos: análisis estructural y funcional. Dr. Luciana Robuschi.
- 81 V.L. Aksenov, A. Yu Kuzmin, J. Purans, S.I. Tyutyunnikov, *Physics of Particles and Nuclei* 2001, 32, 1.
- 82 M. Alonso; E.J. Finn, *Física*, Vol. III, Fondo Educativo Interamericano, México D.F., México, 1985.
- 83 M.F. Ruiz-López; A. Muñoz-Páez, *J. Phys.: Condens. Matter* 1991, 3, 8981.
- 84 J.J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison–Wesley, Los Ángeles, 1994.
- 85 B.T. Thole; P. Carra; F. Sette; G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, 1943.
- 86 M. Newville, <http://cars9.uchicago.edu/~newville/>
- 87 H. Bethe; R.W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, W.A. Benjamin, Inc., N.Y.-Amsterdam, 1968.
- 88 C. Brouder, *J. Phys. Condens. Matter* 1990, 2, 701.
- 89 N. Kosugi, *Theory and Analysis of XANES*, en Y. Iwasawa Ed., *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*, World Scientific, 1996.
- 90 F.M.F. de Groot, *J. Electron Specrosc. Relat. Phenom.* 1994, 67, 529.
- 91 J.G. Chen, *Surfaces Science Report* 1997, 30, 1.
- 92 G.A. Waychunas, *Am. Mineral.* 1987, 72, 89.
- 93 J. Wong; F.W. Lytle; R.P. Messner; D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B* 1984, 30, 5596.
- 94 M.N. Piancastelli, *J. Electron Specrosc. Relat. Phenom.* 1999, 100, 167.
- 95 A. Bianconi; M. Dell’Ariccia; A. Gargano; C.R. Natoli, *Bond Length using XANES*, en *Proceedings of the 1st International Conference on EXAFS and XANES*, Springer Ser. Chem. Phys, 1983.

- 
- 96 M. Fernández-García; A. Martínez-Arias; J.C. Hanson; J.A. Rodríguez, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4063.
- 97 (a) D. Sayers; F. Lytle; E. Stern, *Adv. X-ray Anal.* 1970, 13, 248. (b) D. Sayers; E. Stern; F. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 1971, 27, 1204.
- 98 (a) E.A. Stern, *Phys. Rev. B* 1974, 10, 3027. (b) F.W. Lytle; D.E. Sayers; E.A. Stern, *Phys. Rev. B* 1975, 11, 4825. (c) E.A. Stern; D.E. Sayers; F.W. Lytle, *Phys. Rev. B* 1975, 11, 4836. (d) E.A. Stern, *Theory of EXAFS*, en D.C. Koningsberger y R. Prins Ed., *X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, 1988.
- 99 J.J. Rehr; R.C. Albers, *Rev. Modern Phys.* 2000, 72, 621.
- 100 [http://cars9.uchicago.edu/IXS-cgi/XAFS\\_Programs](http://cars9.uchicago.edu/IXS-cgi/XAFS_Programs)
- 101 <http://www.lnls.br/lnls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=255>
- 102 O. Glatter and O. Kratky. “Small Angle X-ray Scattering.” Academic Press(1982), *Adv.Colloid Interface Sci.* 1, 3-21
- 103 Aldo Craievich. “Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials.” University of Sao Paulo.
- 104 Cristian Huck. “Propiedades fisicoquímicas de microemulsiones estabilizadas con caseinato de Sodio- La sustente.” Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA(2013).
- 105 Jan Skov Pedersen. “Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting.” (1997), *Adv.Colloid Interface Sci.* 70, 171-210.
- 106 Pedersen, J.S., Posselt, D. and Mortensen, K. *J. Appl. Cryst.*(1990), 23, 321- 333.
- 107 Jan Skov Pedersen. “Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems.” ELSEVIER(2002), 16, 391-400.
- 108 Gazzillo, D., Giacometti, A., Valle, R.G.D. et al. *J. Chem. Phys.*(1999), 111, 7636-7645.
- 109 O. Glatter and O. Kratky. “Small Angle X-ray Scattering.” Academic Press(1982), *Adv.Colloid Interface Sci.* 1, 3- SEAL Laboratories “How XPS Works.” <http://www.seallabs.com/how-xps-works.html>.
- 110 SEAL Laboratories “How XPS Works.” <http://www.seallabs.com/how-xps-works.html>.
- 111 Jose Avila, Ivy Razado-Colambo, Stehane Lorcy, et al. “ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL.” *Journal of Physics: Conference Series* (2013), 425, 1-4.
- 112 Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS et al. “Graphene: the new twodimensional nanomaterial.” *Angew. Chem. Int.* (2009), 48, 7752-7777.
- 113 Isaac Childres, Luis A. Jaureguib, c. Wonjun Park, et al. “Raman Spectroscopy of graphene and related materials.” Department of Physics, Purdue University, West Lafayette, IN, US.

- 
- 114 Grzegorz Sobon, Jaroslaw Sotor, Joanna Jagiello, et al. "Graphene Oxide vs. Reduced Graphene Oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser."
- 115 ]"SEM/EDS: Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis." <http://wings.buffalo.edu/faculty/research/scic/sem-eds.html>.
- 116 Kang, Kyung W., Echarri, Juan M., Llorente, Carlos L. "Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF." LIMF(2013), 660-665.
- 117 Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging, Hans A. Bechtela, Eric A. Muller, Robert L. Olmonb, Michael C. Martina and Markus B. Raschke, Proceedings of the National Academy of Sciences 111(20), 2014.
- 118 A. S. Urban, A. a. Lutich, F. D. Stefani, and J. Feldmann, "Laser Printing Single Gold Nanoparticles," Nano Lett., vol. 10, no. 12, pp. 4794–4798, 2010
- 119 J. P. Hoogenboom, D. L. J. Vossen, C. Faivre-moskalenko, and M. Dogterom, "Patterning surfaces with colloidal particles using optical tweezers," vol. 80, no. 25, pp. 4828–4830, 2002.
- 120 A. S. Urban, A. a. Lutich, F. D. Stefani, and J. Feldmann, "Laser Printing Single Gold Nanoparticles," Nano Lett., vol. 10, no. 12, pp.4794–4798, 2010.
- 121 A. S. Urban, S. Carretero-Palacios, A. a. Lutich, T. Lohmüller, J. Feldmann, and F. Jäckel, "Optical trapping and manipulation of plasmonic nanoparticles: fundamentals, applications, and perspectives," Nanoscale, vol. 6, no. 9, p. 4458, 2014.],
- 122 J. Do, R. Schreiber, A. A. Lutich, T. Liedl, and J. Rodr, "Design and Optical Trapping of a Biocompatible Propeller-like Nanoscale Hybrid," 2012
- 123 A. Einstein, "I NVESTIGATIONS O N THE THEORY BROWNIAN MOVEMENT."
- 124 F. J. Díaz, "Impresión Láser de Nano Partículas," 2011.
- 125 V. S. Bagotsky. "Fundamentals of Electrochemistry." The electrochemical Society Series(2006), 1, 3-18.
- 126 Reynaldo Ortíz R. Yris Martínez y Ricardo Hernández. "Técnicas electroanalíticas, Voltamperometría." Universidad de los Andes(2006), 33-36.
- 127 Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. "Electrochemical methods:Fundamentals and Applications." Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin(2012).
- 128 L. G. Cançado, A. Jorio, M. A. Pimenta ,Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 76 (2007) 064304.
- 129 P. Solís-Fernández, R. Rozada, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Diario de Aleaciones y Compuestos 536S (2012) S532 - S537.
- 130 . Jung, D.A. Dikin, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Nano Lett. 8 (2008) 4283–4287.
- 131 Sergey Dubin, Scott Gilje, Kan Wang, Vincent C. Tung, Kitty Cha, Anthony S. Hall, Jabari Farrar, Rupal Varshneya, Yang Yang, y Richard B. Kaner, ACS Nano 4 (2010) 3845 - 3852

- 
- 132 Chen Chen, Mingce Long, Min Xia, Chunhua Zhang y Weimin Cai, *Nanoscale Research Letters* 2012, 7: 101
- 133 Xiang Cai, Shaozao Tan, Agui Xie, Lin Minsong, Yingliang Liu, Xiuju Zhang, Zhidan Lin, Ting Wua, Wenjie Mai, *Boletín de Investigación de Materiales* 46 (2011) 2353-2358
- 134 P. Solís-Fernández, R. Rozada, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Journal of Alloys and Compounds* 536S (2012) S532-S537
- 135 [H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M.S. Shaffer, A.H. Windle, H. Friend, *J. Phys. Chem.*
- 136 Zhang, W. H. ; Carravetta, V. ; Li, Z. Y; Luo, Y. ; Yang, J. L. Estados de Oxidación del Grafeno: Insights from Spectroscopy Computational. *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 244505
- 137 \*) *J.Phys.Chem C* 2001, 115, 11327-11335
- 138 *Chem.Mater.* 2013, 25, 4839-4848
- 139 *Adv.Funct.Mater.* 2012, 22, 15 3307-3314
- 140 S. Dubin, S. Gilje K. Wang, V.C. Tung, K. Cha, A.S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y.Yang and R.B. Kaner, *ACS Nano*, 4 (2010) 3845.
- 141 L. I. Glazman and K. A. Matveev *Zh. Eksp Teor. Fiz* 94, 332 (1988)[*Sov. Phys. JETP* 67, 1276 (1988)]
- 142 L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev* 20, 220 (1958).
- 143 C. Gómez-Navarro, R. Thomas Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, *Nanoletters* 7, 3499-3503 (2007).
- 144 R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris. *Phys. Rev. Lett.* 87, 256805 (2001) .
- 145 Novoselov, K. S. Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA; *Science* 306, 666-669 (2004).
- 146 Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, *Nature Nanotechnology*, 2012, 7, 699–712.
- 147 D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks and M. C. Hersam, *ACS Nano*, 2014, 8, 1102–1120.
- 148 S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutierrez, T., *ACS Nano*, 2013, 7, 2898–2926.
- 149 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S.V. Morozov and A. K. Geim, *PNAS*, 2005, 102, 10451–10453.
- 150 A. K. Geim, *Science*, 2009, 324, 1530–1534
- 151 F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, *Nature Photonics*, 2010, 4, 611–622
- 152 A. Politano and G. Chiarello, *Nanoscale*, 2014, 6, 10927–10940.
- 153 F. J. Garcia de Abajo, *ACS Photonics*, 2014, 1, 135–152.
- 154 A. N. Grigorenko, M. Polini and K. S. Novoselov, *Nature Photonics*, 2012, 6, 749–758.
- 155 M. Jablan, M. Soljačić and H. Buljan, *Physical Review B*, 2011, 83, 161409(R).
- 156 E. H. Hwang, R. Sensarma and S. Das Sarma, *Physical Review B*, 2010, 82, 195406.

- 
- 157 S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. S. Rodin, M. Wagner, A. S. McLeod, M. K. Liu, W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, G. Dominguez, A. H. C. Neto, A. Zettl, F. Keilmann, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler and D. N. Basov, *Science*, 2014, 343, 1125–1129.
- 158 C. X. Zhao, W. Xu, H. M. Dong and F. M. Peeters, *Physical Review B*, 2014, 89, 195447.
- 159 J. D. Caldwell, A. V. Kretinin, Y. Chen, V. Giannini, M. M. Fogler, Y. Francescato, C. T. Ellis, J. G. Tischler, C. R. Woods, A. J. Giles, M. Hong, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. A. Maier and K. S. Novoselov, *Nat Commun*, 2014, 5, 5221.
- 160 S. Dai, Q. Ma, S.-E. Zhu, M. K. Liu, T. Andersen, Z. Fei, M. Goldflam, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, F. Keilmann, G. C. A. M. Janssen, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler and D. N. Basov, arXiv:1501.06956 [cond-mat], 2015.
- 161 A. Woessner, M. B. Lundberg, Y. Gao, A. Principi, P. Alonso-Gonzalez, M. Carrega, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Vignale, M. Polini, J. Hone, R. Hillenbrand and F. H. L. Koppens, *Nat Mater*, 2014
- 162 F. Keilmann and R. Hillenbrand, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2004, 362, 787.
- 163 25 A. Bek, R. Vogelgesang and K. Kern, *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77, 043703
- 164 J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-Gonzalez, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenović, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Zurutuza Elorza, N. Camara, F. J. G. de Abajo, R. Hillenbrand and F. H. L. Koppens, *Nature*, 2012, 487, 77–81.
- 165 S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. S. Rodin, M. Wagner, A. S. McLeod, M. K. Liu, W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, G. Dominguez, A. H. C. Neto, A. Zettl, F. Keilmann, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler and D. N. Basov, *Science*, 2014, 343, 1125–1129.
- 166 P. Li, T. Wang, H. Bockmann and T. Taubner, *Nano Letters*, 2014, 14, 4400–4405
- 167 H. A. Bechtel, E. A. Muller, R. L. Olmon, M. C. Martin and M. B. Raschke, *PNAS*, 2014, 111, 7191–7196.
- 168 P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kastner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Ruhl and G. Ulm, *Optics Express*, 2014, 22, 17948.
- 169 P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Ruhl and G. Ulm, *Optics Express*, 2013, 21, 2913.
- 170 P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kastner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Ruhl and G. Ulm, *Optics Express*, 2014, 22, 17948.
- 171 F. Keilmann and R. Hillenbrand, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2004, 362, 787.
- 172 F. Huth, M. Schnell, J. Wittborn, N. Ocelic and R. Hillenbrand, *Nature materials*, 2011, 10, 352–6.

- 
- 173 F. Huth, M. Schnell, J. Wittborn, N. Ocelic and R. Hillenbrand, *Nature materials*, 2011, 10, 352–6
- 174 P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Ruhl and G. Ulm, *Optics Express*, 2013, 21, 2913.
- 175 H. A. Bechtel, E. A. Muller, R. L. Olmon, M. C. Martin and M. B. Raschke, *PNAS*, 2014, 111, 7191–7196.
- 176 P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kastner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Ruhl and G. Ulm, *Optics Express*, 2014, 22, 17948.
- 177 S. Amarie and F. Keilmann, *Physical Review B*, 2011, 83, 045404.
- 178 41 S. Mikhailov and K. Ziegler, *Physical Review Letters*, 2007, 99, 016803.
- 179 M. Wagner, Z. Fei, A. S. McLeod, A. S. Rodin, W. Bao, E. G. Iwinski, Z. Zhao, M. Goldflam, M. Liu, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, A. H. Castro Neto, C. N. Lau, S. Amarie, F. Keilmann, and D. N. Basov, “Ultrafast and nanoscale plasmonic phenomena in exfoliated graphene revealed by infrared pump-probe nanoscopy”, *Nano Lett.* 14(2), 894-900 (2014).
- 180 P. Patoka, G. Ulrich, A. E. Nguyen, L. Bartels, P. A. Dowben, V. Turkowski, T. S. Rahman, P. Hermann, B. Kästner, A. Hoehl, G. Ulm, and E. Rühl, “Nanoscale plasmonic phenomena in CVD-grown MoS<sub>2</sub> monolayer revealed by ultra-broadband synchrotron radiation based nano-FTIR spectroscopy and near-field microscopy”, *Optics Express* 24(2), 1154-1164 (2016).
- 181 Barcelos, I., Alisson. C., et al. *Nanoscale*, 2015, 7, 11620-11625.
- 182 Nanoscale plasmonic phenomena in cvd-grown MoS<sub>2</sub> monolayer revealed by ultra-broadband synchrotron radiation based nano-FTIR spectroscopy and near-field microscopy P. Patoka, et al ,*optics express* 1154 2016
- 183 <http://www.cibion-conicet.gob.ar/nanofisica/>
- 184 Wang, K.; Schonbrun, E.; Steinvurzel, P.; Crozier, K. B. *Nat. Commun.* 2011, 2, 469.
- 185 Spesyvtseva, S. E. S.; Dholakia, K. *ACS Photonics* 2016, 3 (5), 719–736.
- 186 Guffey, M. J.; Miller, R. L.; Gray, S. K.; Scherer, N. F. *Nano Lett.* 2011, 11 (10), 4058–4066
- 187 Nedev, S.; Urban, A. S.; Lutich, A. a.; Feldmann, J. *Nano Lett.* 2011, 11 (11), 5066–5070.
- 188 Hoogenboom, J. P.; Vossen, D. L. J.; Faivre-Moskalenko, C.; Dogterom, M.; van Blaaderen, a. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80 (25), 4828
- 189 Do, J.; Fedoruk, M.; Jäckel, F.; Feldmann, J. *Nano Lett.* 2013, 13 (9), 4164–4168. Bao, Y.; Yan, Z.; Scherer, N. F. *J. Phys. Chem. C* 2014, 140728101029000
- 190 Julián Gargiulo, Santiago Cerrota, Emiliano Cortés, Ianina L. Violi, and Fernando D. Stefani *Nano Lett.*, 2016, 16 (2), pp 1224–1229
- 191 Wang, K.; Schonbrun, E.; Steinvurzel, P.; Crozier, K. B. *Nat. Commun.* 2011, 2, 469.

- 
- 192 Tabor, C.; Murali, R.; Mahmoud; El-Sayed, M. a. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113 (10), 1946–1953.
- 193 Gargiulo, J.; Cerrotta, S.; Cortés, E.; Violi, I. L. L.; Stefani, F. D. *Nano Lett.* 2016, acs.nanolett.5b04542.
- 194 <https://bitbucket.org/pkwasniew/mcsas> I. Breßler, B. R. Pauw, A. F. Thünemann, "McSAS: A package for extracting quantitative form-free distributions". *Journal of Applied Crystallography* 48: 962-969, DOI: 10.1107/S1600576715007347.
- 195 Guinier A., Fournet G. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. New York: Wiley, 1955
- 196 Lin Xu, Yiting Hou, Mengdan Zhang, et al. "Electrochemical sensor based on silver nanowires modified electrode for determination of cholesterol." *Analytical Methods*.(2015), 1,6.
- 197 Wenrong Yang, Kyle R. Ratinac, Simon P. Ringer, Pall Thordarson, J. Justin Gooding, and Filip Braet *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 2114 – 2138
- 198 Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors Koen Besteman , Jeong-O Lee , Frank G. M. Wiertz , Hendrik A. Heering , and Cees Dekker \* Department of NanoSciences and DIMES, Delft University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands *Nano Letters*, 2003, 3 (6), pp 727–730
- 199 *Anal. Chem.* 2004, 76, 5045-5050 Carbon Nanotube-Chitosan System for Electrochemical Sensing Based on Dehydrogenase Enzymes Maogen Zhang,†,‡ Audrey Smith,† and Waldemar Gors
- 200 Akira Sasaki, Naruto Horiuchi, *Journal of Chronic Diseases* 29, 2, 1976, Pages 129–140
- 201 Lin Xu, Yiting Hou, Mengdan Zhang, et al. "Electrochemical sensor based on silver nanowires modified electrode for determination of cholesterol." *Analytical Methods*.(2015), 202Z.Wang, *J.Phys.Chem.C.* 113,32,2009.
- 203 B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT 2005, 12, 537.
- 204 S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Physical Review B* 1995, 52, 2995.
- 205 F. Jalilehvand, *Chemical Society Reviews* 2006, 35, 1256.
- 206 R. Alonso Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, L. G. M. Pettersson, P. Glatzel, *Analytical Chemistry* 2009, 81, 6516.
- 207 G. Van der Snickt, J. Dik, M. Cotte, K. Janssens, J. Jaroszewicz, W. De Nolf, J. Groenewegen, L. Van der Loeff, *Analytical Chemistry* 2009, 81, 2600.
- 208 M. W. M. Y. M. Yiu, L. Liu, Y. Hu, and T.K. Sham, *AIP Conference Proceedings* 2014, 1590, 26-31.
- 209 J. C. W. Song, M. S. Rudner, C. M. Marcus, and L. S. Levitov, *Nano Lett.* 11, 4688 (2011).
- 210 D. Sun, G. Aivazian, A. M. Jones, J. S. Ross, W. Yao, D. Cobden, and X. D. Xu, *Nat. Nanotechnol.* 7, 114 (2012).

- 
- 211 J. Chen, F. Xu, J. Wu, Q. Khan, Y. D. Zhou, W. Lei, L. T. Sun, and Y. Zhang, *Nanoscale* 4, 441 (2012).
- 212 J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, and J. X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 260(2010).
- 213 I. V. Lightcap and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 7109 (2012).
- 214 *Applied Physics Letters* 103, 201909 (2013); doi: 10.1063/1.4831670
- 215 Nanoscale plasmonic phenomena in cvd-grown MoS<sub>2</sub> monolayer revealed by ultra-broadband synchrotron radiation based nano-FTIR spectroscopy and near-field microscopy P. Patoka, et al ,*optics express* 1154 2016
- 216 Akira Sasaki, Naruto Horiuchi, *Journal of Chronic Diseases* 29, 2, 1976, Pages 129–140.
- 217 A. Gutiérrez; J.A. Martín-Gago; S. Ferrer, *Apuntes de Ciencia y Tecnología* 2004, 12, 37.
- 218 L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Cia. Editorial Continental, México DF, México, 1971.
- 219 M. Fernández García, *Cat. Rev.* 2002, 44, 59.
- 220 D.C. Koningsberger y R. Prins, *X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, 1988.
- 221 N. M. Souza-Neto, *Perfis de Orden Local e Anisotropía Magnética em Filmes Finos*, Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física, 2007. ([www.teses.usp.br](http://www.teses.usp.br))
- 222 J. D. Jackson, *Electrodinámica Clásica*. Ed. Alhambra., Madrid, 1980.
- 223 J. Schwinger, *Phys. Rev.* 1949, 75, 1912.
- 224 C.A. Pérez, *Análisis por Microfluorescencia de Rayos X con Radiación Sincrotrón utilizando Óptica Capilar: Principios, Desarrollos y Aplicaciones*, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Córdoba, FaMAF, 2004.
- 225 F.R. Elder; A.M. Gurewitsch; R.V. Langmuir; H.C. Pollock, *J. App. Phys.* 1947, 18, 810.
- 226 F.R. Elder; A.M. Gurewitsch; R.V. Langmuir; H.C. Pollock, *Phys. Rev.* 1947, 71, 829.
- 227 D.H. Tomboulia; P.L. Hartman, *Phys. Rev.* 1956, 102, 1423.
- 228 (a) G. Santori; M. Casella; O. Ferretti; J.M. Ramallo-López; L.J. Giovanetti; F.G. Requejo, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 11441. (b) D.I. Garcia-Gutierrez; C.E. Gutierrez-Wing; L.J. Giovanetti; J.M. Ramallo-López; F.G. Requejo; M. José-Yacaman, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3813. (c) J.M. Ramallo-López; F.G. Requejo; A.F. Craievich; J. Wei; M. Avalos-Borja; E. Iglesia, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 2005, 228, 299. (d) J.M. Ramallo-López; L.J. Giovanetti; F.G. Requejo; S.R. Isaacs; Y.S. Shon; M. Salmeron, *Phys. Rev. B* 2006, 74, 73410. (e) A. González Orive; P. Dip; Y. Gimeno; P. Díaz; P. Carro; A. Hernández Creus; G. Benítez; P.L. Schilardi; L. Andrini; F.G. Requejo, *Chemistry - A European Journal* 2007, 13, 473. (f) J.M. Ramallo-López; L.J. Giovanetti; A.F. Craievich; F.C. Vicentin; M. Marín-Almazo; M. José-Yacaman; F.G. Requejo, *Physica B* 2007, 389, 150.



- 
- 229 A. Gupta; D. Akin; R. Bashir, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 1976.
- 230 T.A. Horbett, *Proteins: Structure, Properties, and Adsorption to Surfaces*, en B.D. Ratner; A.S. Hoffman; F.J. Schoen; J.E. Lemons Ed., *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, 1996.
- 231 G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, N.Y.-Oxford, 1988.
- 232 K. Wadu-Mesthrige; N.A. Amro, J.C. Garno; S. Xu; G.-Y. Liu, *Biophys. J.* 2001, 80, 1891.
- 233 N. Smith, *Phys. Today* 2001, 54, 29.
- 234 A. Craievich, *Radiación de Sincrotrón (parte 1 y 2)*, Escuela de Materiales Nanoestructurados. Caracterización mediante el empleo de Luz Sincrotrón. 18-23 de noviembre. La Plata. Argentina (en <http://nanoschool.quimica.unlp.edu.ar/es/programa.html>).
- 235 <http://www.coe.berkeley.edu/AST/sxreuv>
- 236 J.M. Ramallo-López; F.G. Requejo, *X-ray Absorption Fine Structure studies of fundamental properties of nanostructures*, en Marcelo M. Mariscal; Sergio A. Dassie Ed., *Recent Advances in Nanoscience*, en prensa, 2007.
- 237 G. de Medeiros Azevedo, *Técnicas por Absorción de Rayos X (parte 1 y 2)*, Escuela de Materiales Nanoestructurados. Caracterización mediante el empleo de Luz Sincrotrón. 18-23 de noviembre. La Plata. Argentina.
- 238 C. d. M. Donega, *Chemical Society Reviews* 2011, 40, 1512.