



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Dopaje con nitrógeno y funcionalización in-situ
de nanolistones gráficos y su aplicación en
sensores de etanol**

Tesis que presenta

José Daniel Sánchez Vásquez

Para obtener el grado de

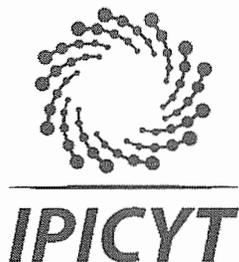
Maestro en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:

Dr. Román López Sandoval

Dra. Marisol Reyes Reyes

San Luis Potosí, S.L.P., 7 de diciembre de 2018



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **“Dopaje con nitrógeno y funcionalización in-situ de nanolistones grafiticos y su aplicación en sensores de etanol”** presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **José Daniel Sánchez Vásquez** y aprobada el **siete de diciembre del dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval
Codirector de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes
Codirectora de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

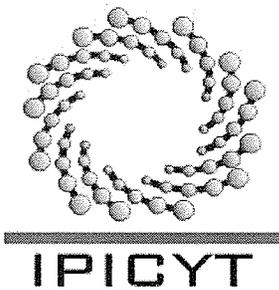
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras II de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., y el laboratorio de dispositivos orgánicos electroactivos del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la codirección de los doctores Román López Sandoval y Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 707791) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 046 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 7 días del mes de diciembre del año 2018, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Presidente	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Secretario	IPICYT
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz	Sinodal	IPICYT
Dra. Marisol Reyes Reyes	Sinodal externo	UASLP

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

José Daniel Sánchez Vásquez

sobre la Tesis intitulada:

Dopaje con nitrógeno y funcionalización in-situ de nanolistones grafiticos y su aplicación en sensores de etanol

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Román López Sandoval
Dra. Marisol Reyes Reyes (UASLP)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 17:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 7 días del mes de diciembre de 2018.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Dedicatorias

Dedicado esencialmente a la comunidad científica y su ardua labor día a día de emprender una nueva visión del mundo, dándole el rumbo del conocimiento en todas las áreas del saber.

A mis asesores, Dr. Román López y Dra. Marisol Reyes que me han dotado de los conocimientos y consejos que forjaron este trabajo de tesis.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., mi casa de estudios durante esta etapa de mi formación, que me brindó la oportunidad de conocer excelentes personas y colegas que estoy más que seguro que triunfarán.

A mis amigos, compañeros y casi hermanos que desde el inicio de nuestra educación profesional hemos creado lazos irrompibles tras el correr del tiempo, gracias "pendemilfitcornicuyines".

A mi familia quienes siempre han sido mi sustento a cumplir mis metas.

A Luz Guadalupe Calderón Martínez, a quien aprecio con toda el alma por todos los consejos, el apoyo, cariño y motivación que me ha dado en estos años.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por facilitar el uso de sus instalaciones, así como a la coordinadora del mismo Dra. Gladis Labrada delgado y los técnicos académicos M. en C. Beatriz Rivera Escoto, M. en C. Ana I. Peña Maldonado y la Dra. Mariela Bravo Sánchez.

Al M. en C. Irwin Allen Díaz Díaz

Técnico de la División de Matemáticas Aplicadas del Laboratorio de SMT y el Laboratorio de Dinámica No Lineal y Caótica.

Al M. en C. Fernando Hernández Navarro, estudiante de doctorado en nanociencias y materiales de la División de Materiales Avanzados.

A los miembros de este comité, Dr. Vladimir Escobar Barrios y Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de maestría otorgada con número de registro 707791.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Resumen	viii
Abstract	ix
1 Introducción	1
1.1 Sensores	1
1.1.2 Elementos principales de un sistema de sensado	2
1.2 Propiedades de un sistema de sensado	4
1.2.1 Ruido en un sistema de sensado	4
1.2.2 Ruido térmico	5
1.3 Clasificación de sensores según su tipo y aplicación	5
1.3.1 Sensores aplicados al cuerpo humano	5
1.3.2 Sensores de gases	7
1.3.2.1 Principales sensores de gases inorgánicos	7
1.3.2.2 Principios de op. en sens. de gases de óxidos metálicos	9
1.3.2.3 Sensores basados en materiales orgánicos	10
1.4 Internet de las cosas	12
1.5 Electrónica Orgánica	13
1.6 Nanoestructuras de Carbono	16
2 Técnicas de caracterización	23
2.1 Microscopía óptica	24
2.2 Microscopía electrónica	25
2.3 Espectroscopía Raman	28
2.4 XPS	30
2.5 EDS	31
3 Resultados y discusión	33
3.1 Síntesis de nanoestructuras	33
3.2 Caracterización	35
4 Sensores de gases	55
4.1 Funcionamiento del sensor	55
4.2 Dispersión y microscopía óptica	57
4.3 Fabricación de dispositivos	60
4.5 Resultados de sensado	61
5 Conclusiones y perspectivas	65
Apéndice A	67
Apéndice B	72
Referencias	77

Resumen

Dopaje con nitrógeno y funcionalización in-situ de nanolistones grafiticos y su aplicación en sensores de etanol.

PALABRAS CLAVE: SENSOR, CARBONO, GRAFENO, CVD.

La detección y medición digital de propiedades físicas y moleculares es hoy en día una de las necesidades esenciales para la implementación del Internet de las cosas, cuya meta principal es la integración de los dispositivos electrónicos en la vida cotidiana. La electrónica orgánica se acopla perfectamente a este concepto por contar con características naturalmente viables para este tipo de aplicaciones. Las nanoestructuras de carbono, están generando una alta expectativa en la elaboración de sistemas electrónicos complejos, principalmente debido a su simple fabricación que permite el control de sus escalas nanométricas a través de las condiciones experimentales de síntesis. En este trabajo se sintetizaron nanolistones grafiticos usando la metodología de deposición química de vapores asistida por aerosol (AA-CVD). Tres diferentes precursores de nitrógeno se utilizaron variando dos porcentajes de concentración (Piridina, pirazina y pirrol a 1% y 2% respectivamente), permitiendo diferentes dopajes de átomos de nitrógeno en la red de grafito. Imágenes de SEM demostraron una alta cantidad de nanolistones con poco material amorfo y los espectros de XPS se comprueba la existencia de nitrógeno enlazado con el carbono presente en los nanolistones, espectroscopía Raman indicó que las muestras con mejor nivel de grafitización son las elaboradas con pirazina. Algunas de las muestras obtenidas en la síntesis fueron empleadas para la fabricación de sensores de electrodos interdigitados. Un parámetro importante para el los sensores es la dispersión de las muestras sobre la superficie del electrodo y esto se observó usando microscopía óptica. Estos electrodos fueron expuestos al interior de una cámara con una concentración conocida de vapores de alcohol y el cambio de resistencia se midió a través de una interfaz de comunicación con Arduino.

Abstract

Nitrogen doping and in-situ functionalization of graphene nanoribbons and its application as ethanol sensors.

KEY WORDS: SENSOR, CARBON, GRAPHENE, CVD.

Nowadays, detection and digital measurement of physical and molecular properties is becoming an essential part for the implementation of the so-called Internet of Things, which principal approach is to fully integrate the electronic devices in the daily life. Organic electronics is one of the best candidates to this approach because of its natural characteristics. Carbon nanostructures are creating a high expectative around its use in complex electronic systems, mainly due to its simple fabrication, which allows controlling its nanometric scale via the experimental parameters and synthesis conditions. In this work, graphene nanoribbons were synthesized by using the aerosol assisted chemical vapor deposition method (AA-CVD). Three different nitrogen precursors were used and two different concentrations (pyridine, pyrazine and pyrrole at 1% and 2% respectively), allowing different N-doping onto the graphite lattice. SEM measurements demonstrated a high presence of carbon nanoribbons and the XPS spectra showed the presence of nitrogen atoms bonded to the carbon atoms in the nanoribbons. Raman spectroscopy indicated that the samples with the highest level of graphitization were those synthesized with pyrazine. Some of the synthesized samples were used for the fabrication of interdigitated electrodes sensors. An important parameter for the gas sensor was the nanostructure dispersions on the electrode and this was observed using optical microscopy. These electrodes were exposed to a chamber filled with a known concentration of ethanol vapor and the resistance changes were measured using an Arduino interface.

Capítulo 1: Introducción

El monitoreo de información, a través de la captación de una manifestación de energía y transformarla a una señal medible y luego procesarla para ser mostrada o utilizada en otros procesos, es en esencia, la labor de los sensores como dispositivos integrados. Estos sistemas facilitan y mejoran la interacción de los sistemas electrónicos con el ambiente externo, así lo sugiere el concepto del Internet de las cosas bajo la idea de implementar redes de sensores, procesadores y actuadores para tener una imagen en tiempo real de las señales físicas y usarlas en diversas aplicaciones. Nuevos materiales para su uso en dispositivos electrónicos han sido sintetizados muchos de ellos basados en la química del carbono, de esta forma se pretende mejorar el costo de manufactura y su impacto ambiental. Diversas metodologías existen para la síntesis de nanoestructuras de carbono, que si se controlan adecuadamente los parámetros experimentales, es posible controlar sus propiedades para lograr su óptima aplicación en dispositivos acoplados a sistemas más complejos.

1.1 Sensores

Los sensores actúan como interfaces que reciben y traducen información provenientes de los dominios físicos, químicos o biológicos. Un sensor esta conformado principalmente por tres elementos: un detector, un transductor y un procesador de la información (Fig. 1). En general, el detector es lo que determina qué tipo de sensor se tiene, puesto que éste es el encargado de interactuar con lo que se desea medir. Por ejemplo, en el caso de sensores moleculares el detector es llamado proceso de captura y reconocimiento.

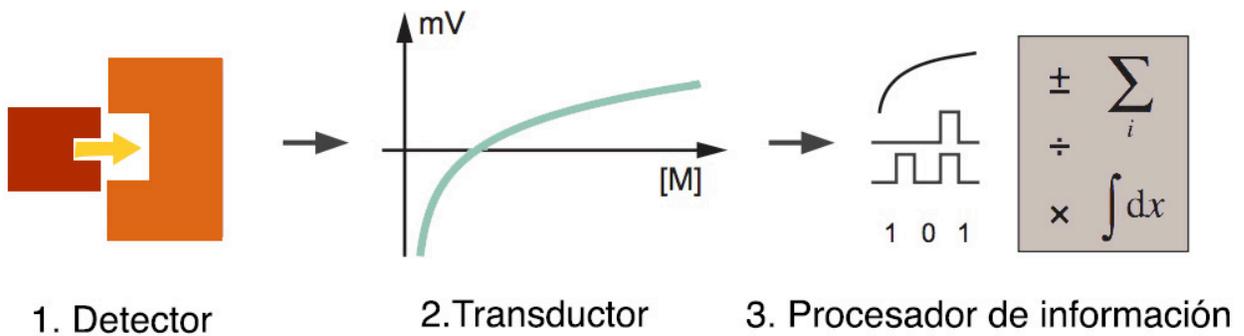


Figura 1.1. Elementos principales que componen un sistema de sensado [1].

1.1.1 Elementos principales de un sistema de sensado:

a) Detector.

La interacción de lo que se desea medir induce un efecto de sensado debido a un cambio físico, químico o biológico gracias a la interacción entre lo que se mide y el detector. Tal evento dispara una señal, lo suficientemente robusta para que no se vea enmascarada por el ruido. En esta etapa, en general, la selectividad a un determinado tipo de molécula o especie química es llevada a cabo. Las características deseadas para esta etapa incluyen:

- 1.- Observación del efecto de sensado con la molécula, especie química o la propiedad que queremos medir (selectividad).
- 2.- Obtención de un gran efecto en la señal de sensado con una pequeña cantidad de la especie química o con la propiedad física que se quiere medir (sensitividad).
- 3.- El efecto de sensado con una pequeña cantidad de la especie química o la propiedad física que se requiere medir (resolución).
- 4.- El detector no se satura con una gran cantidad de la especie química interaccionando con él (rango dinámico).

b) Transductor

Un transductor es un dispositivo capaz de transformar o convertir una determinada manifestación de energía de entrada en otra diferente a la salida, pero de valores muy pequeños en términos relativos con respecto a un generador.

La propiedad de transducción se refiere a la conversión del evento de detección hacia una señal mensurable. En general, los transductores son sensores físicos que convierten el efecto de sensado hacia una señal eléctrica medible. Alta sensibilidad, buena resolución, y un gran rango dinámico son características deseables para los transductores.

- Sensitividad del transductor

Es el nivel de entrada mínima requerida para generar una salida que supera un determinado nivel umbral, el cual es típicamente definido con el nivel de ruido y un cociente señal-ruido especificado. La sensibilidad de un transductor está limitado, usualmente, por el ruido que acompaña las señales de salida. Es importante para definir la sensibilidad establecer una relación entre la sensibilidad, responsividad y el ruido del sistema del sensado. Consideremos un dispositivo modelo el cual transduce un cambio de una cantidad física, química o biológica M hacia un voltaje V .

- Responsividad

Definimos la responsividad de un transductor como la proporción media de la señal de salida a la señal de entrada. Si un cambio de voltaje promedio de ΔV es observada para un cambio promedio ΔM en la cantidad, la responsividad R_{SP} del sensor llega a ser:

$$R_{sp} = \frac{V}{M} \quad (1.1)$$

c) Procesador de Información

La señal de los transductores tiene que ser medida o grabada, e interpretado como la cantidad de la especie química medida o la intensidad de la propiedad medida. En muchos casos, las medidas pueden ser simples y directas. Un alto nivel de procesamiento de señal puede ser necesario para recuperar datos significativos, en algunos casos donde la señal sea débil. En los sistemas de sensado moderno, esta parte es principalmente realizada por procesadores digitales, o por computadora[1].

1.2 Clasificación de sensores según su tipo y aplicaciones

1.2.1 Sensores aplicados al cuerpo humano

Hace aproximadamente una década, el área de investigación sobre la tecnología en circuitos de sensores inalámbricos (WSN) y sus aplicaciones dieron origen a la introducción de redes de sensores del cuerpo (BSNs): un tipo particular de WSN aplicado al monitoreo del cuerpo humano (Fig. 1.2). De lo señalado previamente, vemos que es necesaria una buena conexión a Internet de los sensores inalámbricos, lo cual está relacionado con el así llamado Internet de las cosas (*IoT*), que los sensores fabricados deben tener flexibilidad mecánica, relacionado con la electrónica orgánica, y en casos de introducirse al cuerpo humano, ser biocompatibles. Debido a su definición, BSN promete cambios disruptivos en algunos aspectos de nuestra vida cotidiana. Al nivel tecnológico, un BSN portátil está conformado por sensores fisiológicos portátiles inalámbricos aplicados al cuerpo humano (por medio de electrodos en la piel, correas elásticas, o aun mejor, usando tela inteligente) para posibilitar un monitoreo de bajo costo, continuo y en tiempo real no invasivo. Las posibles aplicaciones de BSN incluirían la prevención, la detección temprana y el monitoreo de enfermedades cardiovasculares, neurodegenerativas y otras enfermedades crónicas.

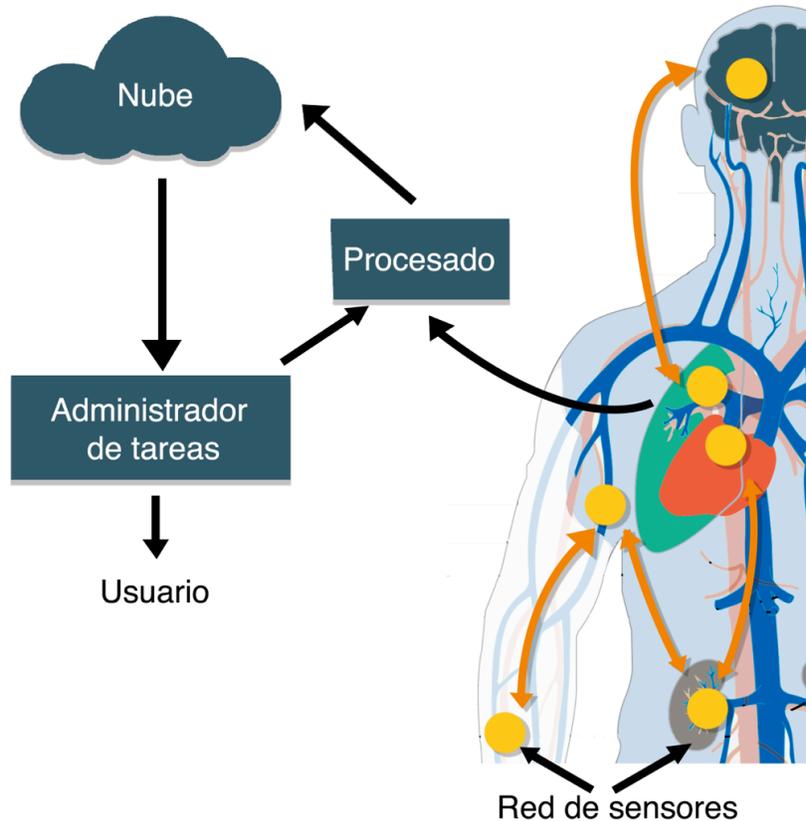


Figura 1.2. Ejemplo esquemático de red de sensores inalámbricos aplicados al cuerpo humano[2]

Algunos beneficios claves de esta tecnología son la posibilidad a monitorear de forma continua señales vitales y fisiológicas sin obstruir el confort usuario/paciente en realizar sus actividades cotidianas. A su vez, en los últimos años, su difusión se incrementó enormemente con la introducción en masa de dispositivos portátiles inteligentes (particularmente relojes y pulseras inteligentes) que son capaces de capturar algunos parámetros tales como aceleraciones en el cuerpo, electrocardiogramas, velocidad de las pulsaciones y la bioimpedancia[3].

1.2.2 Sensores de Gases

Para ser usado en forma practica, un sensor de gases debería de cumplir con muchos requerimientos los cuales dependen sobre el propósito, la localización y condiciones de operación del sensor. Entre los requerimientos que son

primariamente importantes son aquellos relacionados con la eficiencia del sensado (por ejemplo, sensibilidad, selectividad y velocidad de respuesta) y aquellos relacionados con la fiabilidad (por ejemplo, estabilidad y los gases interfiriendo). Todos estos están conectados con los materiales usados para el sensado, tal que la selección y procesamiento de los materiales para el sensado (diseño del material) son claves en la investigación y desarrollo de los sensores de gases. Es bien sabido que el diseño de materiales es fundamental para sensores nuevos e innovadores y de esta forma para la innovación en la tecnología de sensores de gases[4].

Además, los sensores de gases tienen una amplia aplicación en monitoreo ambiental, control de procesos industriales, implementaciones de energía limpia y diagnóstico médico, y, en consecuencia, han sido de gran interés en investigación en años recientes. La habilidad de los sensores de gases de trabajar a temperatura ambiente es especialmente importante porque esto se resume en bajo consumo de energía eléctrica y no requiere un calentador para operaciones en altas temperaturas, lo cual simplifica la fabricación de los sensores y reduce el costo de operación. Hasta ahora, algunas clases de detectores de gases a temperatura ambiente han sido fabricados con distintos materiales de sensado[5].

1.2.2.1 Principales sensores de gases inorgánicos.

- **Sensores de gases micro calorimétrico (pelistores):** Estos sensores queman gases combustibles que se encuentran en el aire que los rodea sobre la superficie de una pequeña bola o película de un metal activo catalíticamente [6]. El catalizador, por ejemplo Pt, Pd o Rh, es mantenido a una temperatura entre 500-600 °C. El calor de la combustión en la presencia de un gas es balanceado por una reducción en la potencia de calentamiento. El consumo de energía sirve como la señal indicando la concentración de gases inflamables. Este tipo de sensor es el estándar usado hoy en día para la detección de explosivos en plantas, porque este muestra una alta precisión y estabilidad a largo plazo en comparación con

aquellos basados en materiales oxidados (mas baratos), los cuales son los mas comunes en aplicaciones en el hogar para el mismo propósito.

- **Celda de gas electroquímica:** Estos sensores detectan la concentración de un gas oxidando o reduciendo el gas en un electrodo y midiendo la corriente resultante del proceso. Algunos ejemplos de materiales usados para el electrodo son platino para detección de CO, oro para NO₂ y carbón activado para la detección de SO₂. La corriente iónica (por ejemplo, H⁺, O⁻, Cl⁻, F⁻) a través del electrolito al contra electrodo sirve como la señal en celdas tipo amperométrica. En celdas potenciométricas la diferencia de potencial generada entre los electrodos por presiones parciales distintas sobre ambos lados de la celda sirve como la señal.
- **Sensores sensitivos de masa:** Estos sensores detectan un cambio de peso de una capa adsorbida por el uso de una micro balanza de cuarzo o un substrato de onda acústica superficial. Los recubrimientos son a menudo los mismos como en cromatografía de gases[7].
- **Sensores de gases basados en transistores de emisión de campo (FET):** Estos dispositivos que consisten de un FET con la compuerta metalizada expuesta a la atmosfera que los rodea. Gases de hidrógeno o aquellos conteniendo hidrógeno se disocian o se descomponen sobre la superficie; el protón (H⁺) se difunde a la interfase metal-aislante e influye en la carga existente en el semiconductor, por lo tanto cambiando la corriente fuente-sumidero. Metalizaciones comunes de la compuerta son Pt o Pd. La temperatura de operación esta limitada alrededor de 200 °C sobre FET en silicio, a alrededor de 300 °C en FET con barreras especiales y alrededor de 600 °C para carburo de silicio[8].

1.2.3 Principios de operación en sensores de gases de óxidos metálicos.

Óxidos de semiconductor homogéneo operando en temperaturas elevadas (entre 500 y 700 °C), sirven como sensores de oxígeno resistivos. En este rango de

temperatura la concentración de vacancias de oxígeno en el bulbo está en equilibrio termodinámico con la presión de oxígeno del exterior. La resistencia en el bulbo es usada como la señal.

A temperaturas por debajo de los 500 °C las moléculas adsorbidas pueden formar enlaces iónicos y transferir carga eléctrica hacia los granos semiconductores de una capa sensitiva. Para estas capas policristalinas el transporte de la corriente a través de capas de deflexión de Schottky en las fronteras entre granos vecinos dominan en la resistencia del sensor. El cambio en la conductividad en función de las especies del reducido quimi-adsorbido de un solo grano de los óxidos de metales de transición fue calculado con respecto al tamaño del grano por Yamazoe y colaboradores [9]. Para granos de óxidos de metales de transición con un gran proceso de sinterización, la parte interior de los granos, los cuales presentan portadores de carga más grande que la capa de deflexión, puede intersectar y construir caminos conductivos. La capa sensitiva al gas del sensor puede ser observada como un agregado grande de granos, el cual está localizado entre dos electrodos. Tanto como cada uno de los granos contribuya a la conductividad de la capa, el tamaño y la forma del circuito conductor no cambia y la sensibilidad solamente depende sobre el cambio en la conductividad en cada grado del óxido metálico. De esta forma, la morfología da origen a un prefactor constante de la conductividad y la muestra como un todo puede ser descrita de forma aproximada por un solo grano promedio del óxido metálico. La situación cambia cuando algunos granos conmutan entre un estado aislante y un estado conductor. Algunos granos no contribuyen y de esta forma solamente parte de la muestra será conductora. El tamaño y la forma de la parte conductora dependerá sobre la morfología de la muestra y por supuesto de la concentración del gas. Es posible que un grano este exhausto de portadores de carga libre, cuando su diámetro se encuentra abajo de un diámetro crítico, el cual además depende de la morfología local de la muestra [10].

1.2.4 Sensores de gases basados en materiales orgánicos

Sensores de gases portátiles basados principalmente en materiales orgánicos tienen muchas ventajas, incluyendo excelente cobertura, flexibilidad, durabilidad, son livianos, y bajo costo, tienen gran potencial de aplicaciones de *IoT*, y electrónica portátil de la siguiente generación. Algunos autores han fabricado sensores de gases portátiles envolviendo hojas de óxido de grafeno reducido (rGO) auto ensamblados electrostáticamente envueltos alrededor de hilos. Este tipo de fibra resultante exhibió durabilidad química, estabilidad mecánica y una alta respuesta al gas NO_2 . Otros tipos de sensores de gases basados en hilos, los cuales son fabricados usando una mezcla de un polímero y nanotubos de carbono de muchas capas (MWCNTs), los cuales pueden ser aplicados para detectar NH_3 . Otros investigadores han además fabricado sensores de gases portátiles para la seguridad humana y monitoreo de la salud.

De lo anterior, observamos que diversas nanoestructuras de carbono ya sean solas o en mezcla con polímeros han sido utilizadas en la fabricación de sensores de gases portátiles y flexibles. Nanotubos de carbono (CNT) han sido estudiados de forma muy activa en años muy recientes, debido a sus atractivas propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas, estructurales y ópticas. El comportamiento de sensado de los nanotubos se origina de la adsorción de gas o moléculas de vapores orgánicos hacia la superficie de los CNTs por atracción del tipo van der Waals, lo cual da origen a fuertes cambios en la conductividad eléctrica. Las uniones CNT/CNT son de estas formas modificadas por la presencia de las moléculas del analito, lo cual forma capas no conductoras entre los CNTs. Consecuentemente, la conducción de tunelamiento se incrementa en detrimento de la conducción Óhmica, incrementando la resistencia macroscópicas de los transductores. La alta área superficial, trayectoria conductiva, estructura porosa, y fuerte interacción con moléculas adsorbidas hacen que CNTs sean candidatos adecuados para la fabricación de sensores de gases para la detección de compuestos orgánicos volátiles[5].

1.3 El Internet de las cosas (IoT)

El Internet de las cosas (IoT) es un nuevo esquema que esta ganando rápidamente tracción en el escenario de telecomunicaciones inalámbricas modernas. La idea básica de este concepto es la presencia omnipresente en nuestro alrededor de una variedad de cosas u objetos – tales como etiquetas de identificación utilizando radiofrecuencia (RFID), sensores, actuadores, teléfonos móviles, etc., los cuales a través de esquemas de direcciones IP únicas, son capaces de interactuar una con otras y cooperar con sus vecinos para alcanzar metas comunes. De forma no cuestionable, la fuerza principal de la idea de IoT es el alto impacto que esta tendrá sobre algunos aspectos de nuestra vida diaria y comportamiento de los usuarios potenciales. Desde el punto de vista de un usuario privado, los efectos más obvios de la introducción será visible tanto en el campo de trabajo así como en el campo domestico. Bajo este contexto, domótica, es decir los sistemas de automatización de una vivienda, vida asistida, e-salud, aprendizaje mejorados son escenarios de aplicaciones posibles en los cuales los nuevos paradigmas jugaran un rol principal en un futuro cercano. Similarmente, desde la perspectiva de los usuarios de negocios, las consecuencias mas visibles serán en áreas tales como automatización de manufactura industrial, logística, manejos de negocios/procesos, transporte inteligente de gente y mercancías[11]. La idea es el uso de sensores que sean capaces de detectar una propiedad tal como la fecha de caducidad de un alimento o de una señal biomédica y que sea capaz de enviar esta información a las personas responsables de atender estos requerimientos, hacen del IoT y de los sensores una herramienta indispensable en un futuro próximo.

1.4 Electrónica basada en materiales de carbono

La electrónica orgánica esta empezando a hacer avances significativos en el mundo comercial y, si este campo continua progresando a su ritmo actual, la electrónica basada en películas delgadas de materiales orgánicos pronto llegará a ser un pilar en nuestra existencia tecnológica. La existencia de productos tecnológicos basados en películas delgadas orgánicas se encuentra ya en el

mercado, principalmente en pantallas de diversas aplicaciones móviles. En el futuro se esperan promesas mucho más importantes de este tipo de tecnologías, con una generación enteramente nueva de dispositivos electrónicos orgánicos de costo muy bajo, ligeros y flexibles, los cuales se espera realicen funciones que generalmente son realizadas por componentes, mucho más caros, basados en materiales semiconductores convencionales como el silicio. El interés en nuestro día en la electrónica orgánica surge de la habilidad o capacidad de depositar películas delgadas orgánicas sobre una gran variedad de sustratos de bajo costo tales como vidrio y plástico y la relativa facilidad del procesamiento de los compuestos orgánicos.

Los nuevos paradigmas de la tecnología están siendo dirigidos hacia la investigación de películas delgadas orgánicas para la creación de dispositivos, fundamentalmente debido a la fiabilidad y eficiencia de los componentes orgánicos, los cuales, en algunos casos, ya se han aproximado o excedido los requerimientos de una aplicación particular, y en la habilidad de manufacturar productos a muy bajos costos. Aunque el costo de los materiales orgánicos usados en muchos dispositivos de películas orgánicas es relativamente bajo, en electrónica, el costo de los materiales raramente determina el valor del producto final, donde los costos de fabricación y el embalaje típicamente dominan. De aquí, la aplicación exitosa de materiales orgánicos dependerá de su potencial en la fabricación innovadora de dispositivos sobre sustratos de gran área y bajo costo de producción.

Esto sugiere que tecnologías de fabricación de dispositivos semiconductores convencionales basados en silicio necesitan ser adaptados para manejar los sustratos de áreas grandes abarcados por circuitos macro electrónicos orgánicos, y a ser compatibles con las propiedades físicas y químicas de estos compuestos fascinantes. Además, sólidos basados sobre compuestos orgánicos son ligados típicamente por fuerzas débiles del tipo van der Waals que decrecen como $1/R^6$, donde R es el espaciado intermolecular. Esto en contraste con semiconductores inorgánicos donde los compuestos en el bulto son

ligados de forma covalente, cuyas fuerzas entre los componentes caen como $1/R^2$. De aquí que los materiales orgánicos son suaves y frágiles, mientras que los semiconductores inorgánicos son duros, quebradizos, y relativamente robustos cuando son expuestos a agentes ambientales adversos tales como la humedad y reactivos corrosivos así como plasmas usados durante la fabricación de los dispositivos. La aparente fragilidad de los materiales orgánicos ha además abierto la puerta a métodos de fabricación innovadores que son mucho más simples de implementar en gran escala que aquellos que son posibles para semiconductores inorgánicos. Muchos procesos involucran la impresión directa o mediante procesos de inyección de tinta[12].

La ventaja de la flexibilidad, la elasticidad y la curvatura la podemos observar en los seres vivos, los cuales tienen estas propiedades mientras que las obleas de silicio naturalmente no poseen. Una tecnología electrónica que supera esta diferencia fundamental en mecánica y en la forma hará posible aplicaciones que son imposibles de fabricar con los circuitos integrados planos y duros que existen hoy. Ejemplos de aplicaciones posibles van desde implementos quirúrgicos y diagnósticos que se pueden integrar de forma natural en el cuerpo humano para proveer capacidades terapéuticas avanzadas. Piel sensoriales para robots, monitores de salud, dispositivos de comunicación portátiles, y otros sistemas que requieren ser ligeros. El establecimiento de los fundamentos de este futuro en la electrónica representa una dirección emergente en investigación.

Trabajo hacia formas electrónicas en sustratos no convencionales desde el punto de vista mecánico, iniciaron hace aproximadamente 25 años con transistores poliméricos fabricados sobre hojas de plástico plegables y los cuales harían posibles pantallas tipo papel. Dos ideas simples se encuentran en la estrategia basadas sobre estructuras, las cuales son aplicables tanto a materiales orgánicos como inorgánicos. La primera explota un resultado elemental en mecánica: cualquier material en forma lo suficientemente delgada es flexible, en virtud de que las deformaciones de doblamiento decrecen linealmente con el grosor. Por ejemplo, las obleas de silicio son quebradizas pero nanolistas,

alambres o membranas de silicio son flexibles. Aun mas, listones de 100 nm experimentan picos de deformación de solamente 0.0005% bajo un radio de curvatura de 1 cm, el cual se encuentra abajo del límite de fractura de 1%. Adicionalmente, se puede configurar tales estructuras hacia formas ondulatorias y ligarlas entre ellas a substratos elastoméricos dando origen a sistemas que no solamente pueden flexionarse pero que además pueden estirarse y comprimirse con una mecánica similar a la del acordeón. Como se ve, este esquema es principalmente aplicable a inorgánicos, donde los materiales orgánicos como los polímeros presentan de forma natural la flexibilidad aun en escalas macros (Fig. 1.3).

Otra posibilidad es la búsqueda de nuevos materiales que provean una ruta alternativa a la electrónica estirable. Los enfoques mas exitosos usan conductores elásticos como interconexiones eléctricas entre dispositivos activos que son rígidos o solamente pueden ligeramente doblarse. Este sería un enfoque híbrido donde las conexiones eléctricas están conformadas por materiales orgánicos mientras que la parte activa estaría conformada con materiales inorgánicos. Aunque los cauchos conductivos basados en elastómeros rellenos con partículas de negro de humo han sido conocidos desde antes, la resistencia eléctrica y su dependencia sobre el estiramiento, son demasiado grandes para ser de útiles. En un enfoque más reciente y mas prometedor, los nanotubos de una sola capa (SWNTs) sirven como dopantes en matrices de caucho. Los SWNTs individuales forman una alfombra entrelazada en los geles fabricados, con la capacidad a reconfigurarse en respuesta a una deformación rápida aplicada de tal manera que crean los caminos de alta conductividad para el transporte de carga, Estos materiales pueden ser impresos sobre hojas de polidimetilsiloxano (PDMS) para producir líneas conductoras elásticas con elongación en un rango del 100%[13].

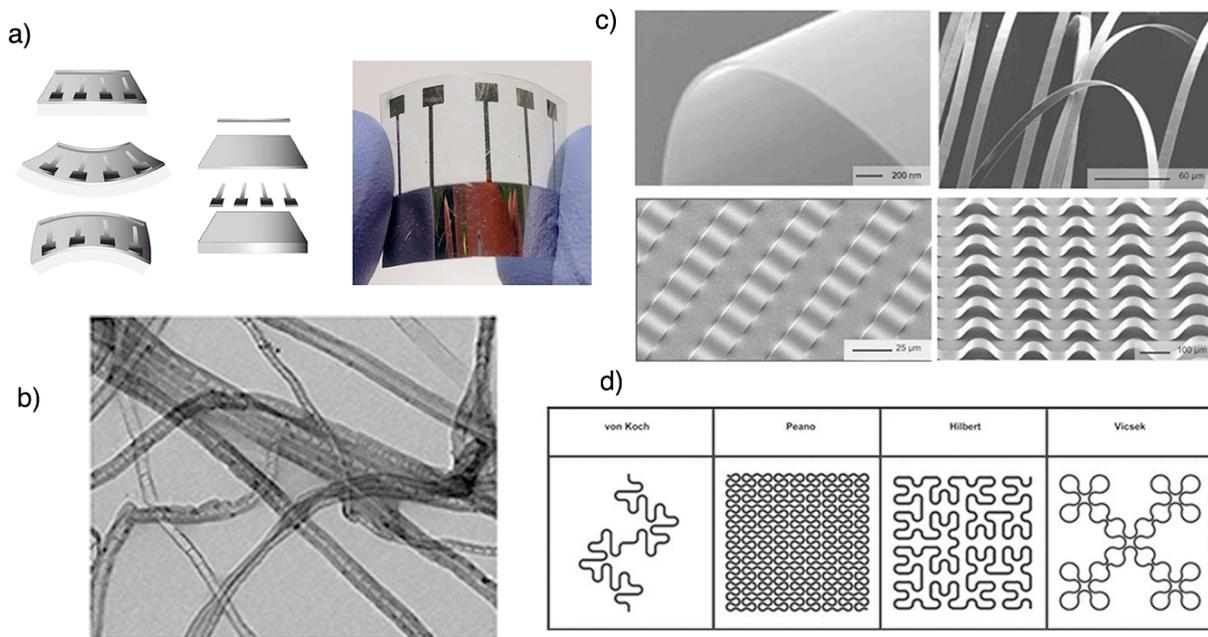


Figura 1.3. Principales enfoques para la elaboración de dispositivos electrónicos flexibles, (a) Memorias orgánicas regrabables basadas en compositos de PEDOT/PSS y (b) nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (imagen de microscopía electrónica de transmisión, TEM) [14]; c) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de diferentes geometrías de silicio para lograr flexibilidad en dispositivos[15]–[18]; d) conceptos de diseños fractales para la fabricación de dispositivos estirables basados en semiconductores inorgánicos[19].

1.5 Nanoestructuras de Carbono

El carbono se conoce por formar alótopos en estado sólido de diferentes estructuras y propiedades gracias a su característica de hibridación que forma la estructura diamante con la hibridación sp^3 o grafito sp^2 ; mezclas de estas hibridaciones forman estructuras como carbón amorfo, fulerenos y nanodiamantes.

El diamante es una forma estable del carbono, aunque no la mas estable, que se conforma de una red cúbica con constante de red de 3.57 Å y enlaces C-C de 1.54 Å. En contraste, el grafito es la forma termodinámicamente más estable del carbono a temperatura ambiente y consiste en capas (láminas) bidimensionales que consisten en patrones hexagonales con enlaces sp^2 y el enlace carbono-carbono es de 1.42 Å. Estas capas individuales de un solo átomo

de grosor, denominadas como grafeno, interaccionan entre ellas a través de fuerzas de van der Waals con un espacio entre las laminas 2D de 3.35 Å, dando origen al cristal de grafito. Esta débil interacción entre capas de grafeno permite que el grafito pueda ser exfoliado por técnicas mecánicas o químicas para obtener hojas de grosor monoatómico. El grafeno es considerado como el bloque constructor del que se conforman otras estructuras y nanomateriales de carbono con una hibridación sp^2 entre los átomos de carbono. Esta lamina puede ser enrollada o envuelta para formar nanotubos o mezclar hexágonos y pentágonos de átomos de carbono para generar fulerenos (Fig. 1.4).

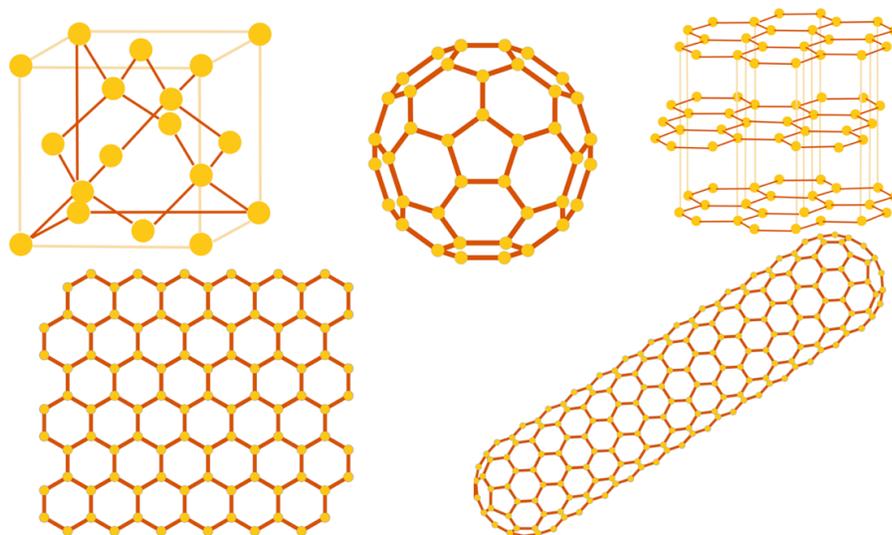


Figura 1.4. Formas alótropas del carbono, de izquierda a derecha superior: celda de diamante, fullereno (C60), grafito. Inferior: Grafeno y nanotubo de carbono respectivamente

De forma rigurosa, el grafeno es únicamente una lámina 2D de átomos de carbono con ancho de un solo átomo, aunque algunas de sus propiedades físicas, químicas y electrónicas reportadas para este tipo de estructura se mantienen hasta diez de estas monocapas. Sin embargo, el estudio teórico a partir de grafeno con tres o más capas, se complica debido a la presencia de portadores de carga. En fines prácticos esto se reduce a la existencia del término llamado grafeno de pocas capas, donde el número de láminas que componen este material es menor a diez monocapas. Independientemente de ello, el grafeno es la mejor representación de una superficie de dos caras, sin bulto en medio de ellas. La

física de la superficie del grafeno ya ha sido estudiada desde su descubrimiento por Novoselov en 2004[20], mientras que los resultados de su naturaleza química son más recientes en términos de desarrollo; lo que se ha logrado hasta ahora sobre esta interacción química es que al igual que el grafito en su superficie, el grafeno es capaz de adsorber y desadsorber átomos y moléculas como NH_3 , K y OH . Estos adsorbatos débilmente incorporados suelen actuar como donadores o aceptores de electrones, esto genera un cambio en la concentración de portadores de carga [21]. Otros adsorbatos más fuertemente ligados (por ejemplo, OH^- o H^+) dan lugar a estados intermedios de la estructura de bandas, lo que ocasiona derivados con baja conductividad como son el óxido de grafeno y el "grafano" [22], a pesar de sus nombres, no se tratan de nuevos compuestos químicos, sino del mismo grafeno aleatoriamente decorado con adsorbatos. Bajo esta perspectiva de la ciencia de superficies, el grafeno aparenta ser similar al grafito a pesar de sus grandes diferencias, primero, cambios inducidos en las propiedades del grafeno son mucho más pronunciadas debido a la ausencia de la contribución del bulto que puede opacar las variaciones superficiales. Segundo, a diferencia del grafito, la superficie del grafeno no es plana presentando corrugaciones a escala nanométrica [23]. Estas curvaturas y discontinuidades en la superficie pueden cambiar e influenciar drásticamente la reactividad local. Tercero, en el caso del grafeno las especies reactivas pueden unirse a ambas caras de la superficie, lo cual alteraría los enlaces químicos que podrían ser inestables si solo una superficie fuera expuesta. Una alternativa a la perspectiva de la química de la superficie es considerar al grafeno como una molécula plana gigante. Como cualquier otra molécula, el grafeno puede participar en reacciones químicas. La diferencia importante es que en este caso, se asume implícitamente que los adsorbatos se adjuntan a la red periódica del carbono de manera estequiométrica, en lugar de ser aleatoriamente. Esto resulta en nuevos cristales bidimensionales con estructuras electrónicas diferentes y distintas propiedades ópticas, electrónicas y químicas. El primer ejemplo conocido es el grafano, un hidrocarburo en 2D con un átomo de hidrógeno unido en cada sitio de la red hexagonal. Muchos otros cristales basados en grafeno pueden ser logrados gracias a que es

probable que los adsorbatos se organicen en estructuras de arreglos periódicos. En lugar de doparse con hidrógeno atómico (como en el grafano), *F-*, *OH-*, y muchos otros grupos funcionales son candidatos viables en la búsqueda de nuevos cristales bidimensionales basados en grafeno[24].

Para hojas de grafeno finitas existen dos posibles configuraciones de los átomos a los extremos, armchair o zigzag de acuerdo a las direcciones axiales (Fig. 1.5). Para cada una, las propiedades electrónicas difieren entre si debido a que las contribuciones de los átomos en los bordes se vuelven importantes. A diferencia del grafito en bulto, en las hojas de grafeno finitas una gran proporción de átomos de carbono, con respecto al número total de átomos que conforman la estructura, residen en los bordes de la estructura. Un listón puede ser considerado entonces como una forma semi-infinita de una hoja de grafeno donde en una dirección tiene una longitud mucho mayor en comparación con la otra. Históricamente, algunos estudios teóricos se han realizado para la identificación de estas propiedades dependientes de la quiralidad en nanolistones.

Las propiedades electrónicas de un sistema nanométrico de carbono depende en gran medida de su tamaño y geometría. Esto se ha estudiado extensivamente en el caso de los nanotubos de carbono, los cuales son considerados como hojas de grafeno enrolladas en cilindros. Dicha dependencia de la geometría está influenciada por cada una de las posiciones de los átomos en la red de grafeno, este modelo es utilizado ampliamente para describir las propiedades de distintos materiales basados en carbono. Para los nanotubos de carbono de una sola capa, la dirección de enrollamiento implica diferentes condiciones de frontera en la función de onda lo que determina si el sistema tiene comportamiento semiconductor o metálico[25].

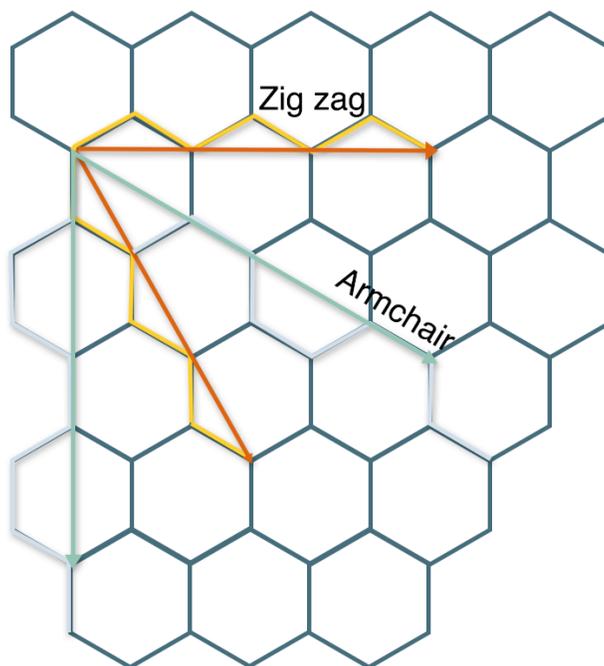


Figura 1.5. Vectores de quiralidad de una hoja de grafeno.

Antes de su descubrimiento, las capas monoatómicas del grafeno aparentaban no existir en estado libre, inclusive aun cuando fue aparentemente observado desde 1962 por Boehm[26]. Este alótropo del carbono fue considerado durante algunas décadas como material académico y se creía inestable con respecto a la formación de curvaturas como sucede con los nanotubos y fullerenos. No fue hasta el descubrimiento hecho por Novoselov y Geim en 2004 [20] que el modelo se volvió una realidad. Un obstáculo importante en el estudio de este material es que resulta complicado controlar las dimensiones y la estructura de los bordes (ya sean zigzag o armchair) de los cristales y como ambas características son cruciales para la determinación de las propiedades electrónicas, la implementación de métodos de síntesis que permitan controlar estos parámetros se vuelven más relevantes. La metodología utilizada por Novoselov consiste en la generación de laminas monoatómicas a partir de la exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), la cual es conocida coloquialmente como el método de la cinta Scotch. Esta técnica de producción es relativamente sencilla y es reproducible para cualquier laboratorio. Además de esta técnica para producir

grafeno y materiales afines, existen algunas otras tal como el crecimiento epitaxial de hojas de grafeno sobre sustratos de carburo de silicio así como la producción de películas a partir de deposición de vapores químicos (CVD). En la literatura se reportan muchas maneras de obtener nanoestructuras de carbono: arco eléctrico, ablación láser, deposición química de vapores (CVD), pirólisis asistida por aerosol, entre otras mencionadas en el apéndice A. Estas cuatro técnicas de crecimiento tienen por lo menos dos condiciones en común: (a) que se realizan a temperaturas relativamente altas (entre 800 a 6000 °C) y (b) utilizan fuentes de carbono. Sin embargo, a pesar de las similitudes entre éstos, tanto la morfología de las nanoestructuras como su producción se diferencian principalmente debido a las condiciones experimentales [27].

1.6 Nanolistones grafiticos

Listón es el término usado en las nanoestructuras de carbono para referirse a tiras delgadas y alongadas de grafeno o grafito de acuerdo al número de capas respectivamente, gradualmente pueden transformar sus propiedades de semiconductoras a semimetálicas conforme se incrementa su ancho, debido al confinamiento cuasi unidimensional de los portadores de carga en la superficie de la estructura. Esto representa una estructura basada en carbono particularmente interesante. Para algunas técnicas de fabricación se emplean metodologías litográficas, químicas, y sintéticas, pero con bajas cantidades de muestra. Durante este trabajo de tesis, la metodología se basó en el proceso de síntesis descrito por Campos-Delgado, donde es posible la fabricación en bulto de nanolistones a través de la deposición química de vapores.

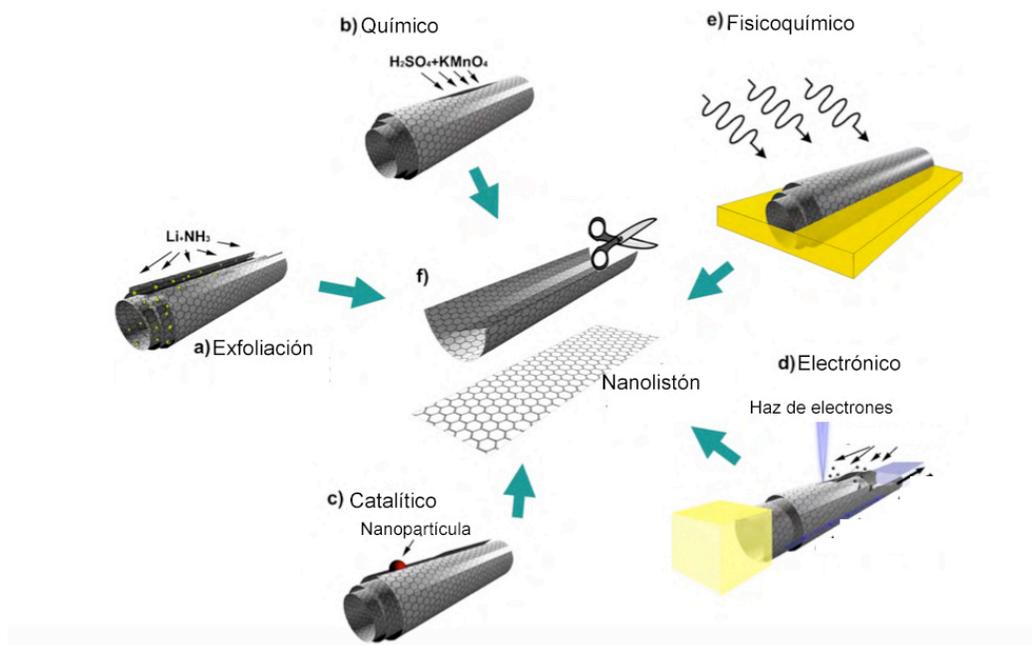


Figura 1.7. Esquema de un nanolistón y las diversas formas de ser obtenido a través del desenrollamiento de nanotubos de carbono: (a) exfoliación de nanotubos multicapa, que involucra tratamientos en NH_3 y Li; (b) ruta por medios químicos por medio de reacciones de ácidos que rompen los enlaces C-C; (c) método catalítico, en el cual partículas metálicas “cortan” el nanotubo longitudinalmente; (d) eléctrico, donde se hace pasar una corriente eléctrica a través del nanotubo, y (e) método fisicoquímico, embebiendo los nanotubos en una matriz polimérica seguido por un tratamiento de plasma de Ar. [28]

El dopaje del grafeno y nanolistones gráfficos resulta relevante porque, dependiendo de la localización de los dopantes y su concentración, las propiedades fisicoquímicas pueden ser controladas. En este contexto, Cervantes-Sodi y colaboradores[29] reportaron estudios teóricos relacionados al dopaje de nanolistones gráfficos con átomos de N, B y O. Se observó en este estudio que cuando se dopan los nanolistones, el dopaje sustitucional y en los bordes inducen diferentes propiedades electrónicas al sistema y en algunos casos, comportamiento semi-metálico. La energía de banda prohibida puede ser afinada y cuando los listones poseen nitrógeno sustitucional al 1.7 at%, éstos presentaron propiedades metálicas. Estudios similares han reportado los efectos del dopaje con nitrógeno en nanolistones. Roche y colaboradores[30] predijeron el transporte electrónico de nanolistones con diferentes niveles de dopante y

observaron que de a través de distintos materiales, niveles de banda prohibida diferentes pueden ser obtenidos. Por ello, los nanolistones grafiticos prometen ser excelentes candidatos en el diseño de dispositivos novedosos y más allá de ello, más trabajos teóricos y experimentales son necesarios, como bien, el estudio de su actividad química.

Las aplicaciones en electrónica que este tipo de material puede desempeñar, van desde la fabricación de transistores ultra rápidos capaces de operar a frecuencias de terahertz, su baja capacitancia es también importante en la elaboración de sensores químicos y biológicos. Sin embargo, debido al mayor número de bordes activos en los nanolistones, es de esperarse que las habilidades de sensado de nanolistones sea superior a la encontrada en hojas de grafeno. En resumen, al dopar o modificar los bordes de los nanolistones grafiticos, la energía de banda prohibida puede ser controlada, y con esto, se tienen importantes implicaciones en la elaboración de dispositivos rápidos, novedosos y excelentes capacidades de sensado.

1.7 Justificación

Hoy en día existe un enorme incremento en la demanda de sensores para la detección de diferentes especies químicas. Entre éstos, varios tipos de sensores basados en polímeros conjugados, nanotubos y compositos relacionados atraen la atención de la investigación debido a su bajo costo potencial.

Algunos de estos dispositivos muestran una respuesta eléctrica que es dependiente tanto de la adición de especies moleculares y de su concentración. Para estos dispositivos, la acción de sensado de los compositos se incrementa por el hecho de que el analito interactúa con al menos uno de los componentes del material, influenciando el transporte electrónico en el composito[31], [32].

1.8 Hipótesis

Los nanolistones grafiticos son morfologías del carbono que fueron sintetizadas en esta tesis (descritas en el Capítulo 3 y 4) y en otros trabajos bajo

diversas metodologías experimentales[33]. Estas estructuras tienen ciertas características de interés al tener dimensiones nanométricas ($<100\text{nm}$) y estar compuestas de carbono cuyos orbitales de electrones π , los cuales son los responsables del transporte de carga, muestran una alta densidad electrónica en capas exteriores (Figura 4.1). Por esta razón, adsorbatos moleculares pueden afectar en gran medida las propiedades de transporte electrónico y, además, considerando el alto índice de área superficial de este tipo de estructuras y en especial el aumento de la contribución de la superficie al tratarse de una estructura cuasi bidimensional. Estas propiedades aunadas a la estabilidad química de los nanoliones han motivado este trabajo a la investigación de los nanoliones y sus aplicaciones en sensores químicos.

La adición controlada de impurezas a materiales semiconductores es una estrategia común para ajustar sus propiedades eléctricas. El dopaje en nanoestructuras de carbono también se espera que influya en la interacción entre las nanoestructuras con adsorbatos moleculares. Entonces, los átomos dopantes generan disturbios en la periodicidad de la densidad electrónica y constituyen un sitio de interacción fisicoquímica con el ambiente molecular exterior. Como consecuencia, la influencia de especies químicas adsorbidas en las propiedades electrónicas de los nanoliones dopados puede ser significativamente diferente con respecto a su contraparte sin dopar, en algunos casos inclusive mejorando en su desempeño[34], [35].

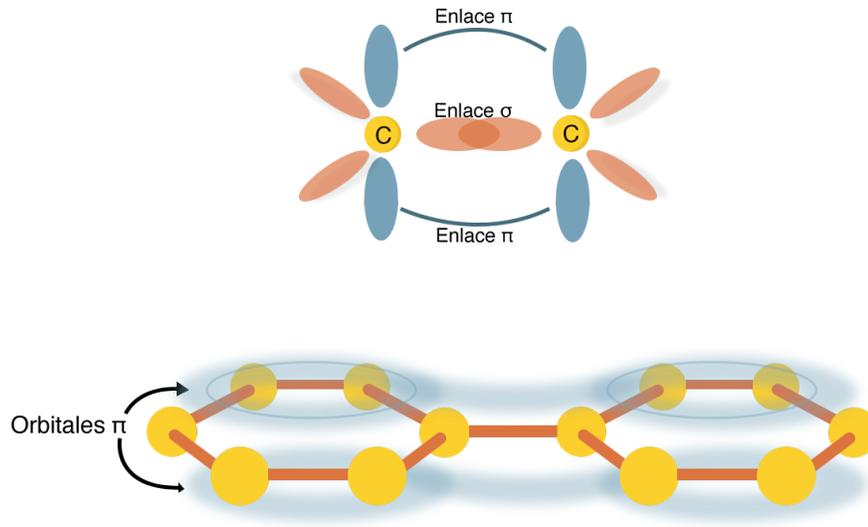


Figura 1.8.(Arriba) Enlaces y orbitales ocurridos en la hibridación de carbono sp_2 la unión de los orbitales P, dibujados en azul forman un enlace pi (π) y entre los orbitales tipo S forman un enlace Sigma (σ). (Abajo) Interpretación esquemática de la formación de la nube de electrones entre enlaces π .

Otra aproximación al comportamiento de sensado en nanoestructuras de carbono encuentra su origen en la adsorción moléculas de gases y compuestos volátiles por atracciones de van der Waals, los cuales crean grandes cambios en la conductividad eléctrica en la red de nanoestructuras, específicamente, las uniones entre las nanoestructuras se ven modificadas ante la presencia de las moléculas del analito, estas moléculas crean capas no conductoras entre las nanoestructuras, consecuentemente, la conducción por tunelamiento es incrementada, disminuyendo así la conducción óhmica, llevando a un incremento macroscópico en la resistencia del transductor. Trabajos recientes han demostrado que es posible modificar los espacios entre las uniones de ciertas nanoestructuras, tales como nanotubos, de esta manera también es posible variar parámetros como sensibilidad y selectividad del dispositivo controlando la capa activa de la superficie del material[36].

Otro tipo de nanoestructuras de carbono que se usan para la fabricación de sensores de gases son las micro esferas de carbono, las cuales pueden ser

sólidas o huecas. La aplicación de estas esferas de tamaño micrométrico de carbono en sensores [37] es un proceso muy simple, muy barato que provee alta sensibilidad con tiempos de respuestas muy corto y tiempos de recuperación muy corto. Uno de los problemas de las micro esferas de carbono, al igual que diversas estructuras gráficas, es que estas son hidrofóbicas y para su dispersión en agua es necesario el uso ya sea de un surfactante[38] o de su funcionalización con grupos oxígeno, lo cual trae como consecuencia una pérdida de su carácter sp^2 y de su conductividad. Otra técnica para su dispersión en agua es el uso de polímeros conteniendo un grupo polar tal como el alcohol polivinílico (PVA) o el polivinil pirrolidona (PVP), ambos de ellos polímeros aislantes, los cuales disminuyen la conductividad del sensor visto como un todo[39].

Bajo estas premisas, distintos tipos de dopaje con nitrógeno en la red de nanoliones gráficas, cambiará las capacidades de sensado de dicho material, utilizando precursores de nitrógeno durante la síntesis por la metodología CVD descrita por Campos-Delgado[40] y Ortiz-Medina[41] es posible obtener grandes cantidades de material y variando concentraciones y tipos de precursores podrá estudiarse este efecto en su capacidad de sensado.

1.9 Objetivos

Como objetivo general se plantea la síntesis de nanoliones gráficas cuyas propiedades electrónicas sean controlables por medio de los parámetros de síntesis utilizando tres diferentes precursores de nitrógeno: piridina, pirazina y pirrol.

Análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) permitirá el estudio de este nivel de dopaje y la existencia de grupos funcionales en la superficie del material.

Los objetivos específicos a lograr versan en:

- Encontrar condiciones ideales de síntesis medido de forma cualitativa en microscopía electrónica de barrido.

- Analizar las especies químicas que componen las muestras por medio de XPS y correlacionar con el nivel de grafiticidad analizándolas en espectroscopía Raman.
- Observar la calidad de la suspensión de la muestra en un medio líquido para su futura deposición sobre colectores de corriente que compondrán el sensor.
- Estudiar la respuesta eléctrica de los sensores al ser expuestos a un medio de vapores de etanol.

Capítulo 2: Metodología experimental

La síntesis de las nanoestructuras analizadas y aplicadas en sensores, en este trabajo, fue llevada a cabo utilizando el sistema tradicional de deposición química de vapores asistida por aerosol (AA-CVD) y caracterizadas por las técnicas cuyos principios son mencionados en el apéndice B, a excepción de la microscopía óptica, la cual se utilizó para obtener los resultados que se presentan en el capítulo 4. En este capítulo, se enumeran los detalles experimentales referentes a la síntesis de las muestras realizadas en este trabajo y los parámetros experimentales de su caracterización.

2.1 Síntesis de nanolistones de grafiticos

En la metodología de síntesis de AA-CVD, se crea un aerosol de soluciones que se pirolizan en presencia de un gas inerte, cuya función es acarrear la solución a lo largo de un tubo de cuarzo dentro de un horno. En este trabajo, el gas acarreador fue Argón y el flujo utilizado fue de 0.18 L/min. Los experimentos involucraron la pirólisis de una solución de etanol (C_2H_5OH) como fuente principal de carbón, con tiofeno (C_4H_4S , al 0.1 % v/v) como la fuente del átomos de S y necesarios para la obtención de los nanolistones, ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$, 1% wt/vol.) como catalizador, y diferentes concentraciones de piridina, pirazina y pirrol, las cuales son usadas principalmente como fuentes de los átomos de N para el dopaje en las hojas grafénicas. Este método es similar al descrito experimentalmente por Ortiz-Medina y colaboradores[41], el cual a su vez se fundamentó en un trabajo previo del mismo grupo[40] donde se sintetizaron nanolistones grafiticos prístinos, es decir se omitió el uso de una fuente de nitrógeno en el proceso de síntesis. De esta forma, antes de sintetizar los nanolistones grafiticos dopados con átomos de N se reprodujeron los nanolistones grafiticos prístinos. Además, se estudió en forma más detallada el rol jugado por los átomos de S presentes en el tiofeno en la morfología de las nanoestructuras sintetizadas. Los resultados obtenidos en estos experimentos se presentan en el apéndice C.

Las soluciones se prepararon de la siguiente manera: primero se disolvieron 110.0 mg de ferroceno en 11.0 ml de etanol con agitación manual durante un par de segundos. A esta solución en seguida se le agregó 10.0 μl de tiofeno y después la cantidad correspondiente al porcentaje de piridina, pirazina y pirrol. Esta mezcla final fue disuelta en baño ultrasónico a 42 kHz durante 20 minutos. Las proporciones de piridina, pirazina y pirrol utilizadas fueron al 1 y 2% wt/vol. (90 y 180 μl respectivamente).

El arreglo experimental utilizado para la síntesis de las nanoestructuras de carbono consta de un tubo de cuarzo conectado en un extremo a un capilar que pulveriza la solución e ingresa el flujo de argón al sistema. Al otro extremo del tubo de cuarzo se conecta un tubo condensador de gases y a éste se acopla una trampa de acetona. El tubo se coloca dentro de un horno mientras todo el sistema a su vez se encuentra al interior de una campana de extracción. El horno tubular usado para la síntesis de las nanoestructuras posee tres zonas de temperatura controlable y medible a través de un termopar, cada termopar se encuentra al interior del horno a una separación de 20 cm, indicando el centro de las zonas de calentamiento mostradas en la Fig. 3.1 y que funcionan de referencia para la obtención del material posteriormente.

Previo a la síntesis, solo la primera zona del horno tubular fue calentada a una temperatura de 950 °C. Una vez que se alcanzó la temperatura en esa zona, se esperó un tiempo aproximado de 20 minutos para que la temperatura se estabilizara al interior del horno. El aerosol es entonces producido haciendo pasar la solución con un ritmo constante a lo largo del tubo de cuarzo, manteniendo el flujo de argón a 0.18 l/min. Estas condiciones se mantienen durante 30 minutos, después de esto, el paso de la mezcla se cierra y el flujo de argón es disminuido a 0.10 l/min y se deja que el horno se enfríe hasta alcanzar la temperatura ambiente.

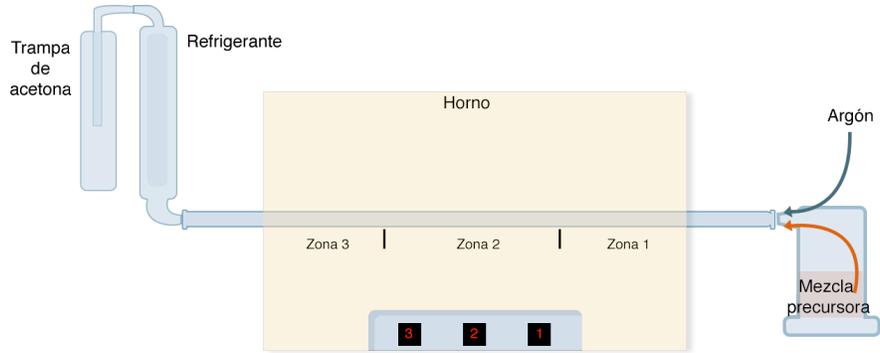


Figura 2.1. Diagrama del arreglo experimental utilizado para la síntesis de nanoestructuras de carbono por medio del método de deposición química de vapores asistida por aerosol.

Una vez que el sistema ha alcanzado la temperatura ambiente, el tubo de cuarzo se desconecta del sistema de síntesis y se extrae cuidadosamente del horno. El material, en forma de hojuelas grisáceas depositadas al centro de la zona 1 del horno tubular, es obtenido raspando las paredes del tubo de cuarzo.

2.2 Caracterización de nanolistones grafiticos

La preparación de las muestras para el análisis SEM consistió en hacer una dispersión de 400 μl de etanol y una pequeña hojuela de cada una de las muestras sintetizadas fue disuelta individualmente en un vial conteniendo el etanol. Las fracciones de material disuelto no fueron pesadas debido a que su masa se encontró por debajo del límite de medición de la báscula analítica. Esta pequeña cantidad de material fue suficiente para tornar la solución de etanol completamente negra. Se añadió una gota de la solución obtenida directamente sobre los pines porta muestras. Se dejó secar los porta muestras a temperatura ambiente hasta que no quedaran residuos de alcohol líquido a simple vista. Las muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico SEM FEI FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 bajo condiciones de alto vacío y a un voltaje de 5 kV, en el caso de imágenes obtenidas con electrones secundarios y electrones retro dispersados, y un voltaje de 18-20 kV, para los análisis de EDS.

Mediciones de espectroscopía Raman fueron llevadas a cabo con un espectrómetro InVía microRaman de la marca RENISHAW, empleando una línea

de láser de 514 nm y al 5% de su potencia (2.5 mW). El objetivo usado para enfocar el haz de luz monocromática del láser fue una lente con un aumento de 100x y el tiempo de exposición durante el análisis fue de 10 segundos. Estos parámetros pueden parecer insustanciales, pero en determinados casos la potencia del láser puede erosionar la muestra y en otros caso inducir un cambio de fase termodinámica de las nanoestructuras bajo estudio[42]. Para obtener un resultado que represente de forma mas realista a la muestra, la medición Raman fue realizada en tres puntos diferentes de la muestra.

Se realizaron mediciones de espectroscopía de electrones foto-emitidos por rayos X (XPS) usando el espectrómetro XPS PHI 5000 VersaProbe II. Este análisis se llevó a cabo de la siguiente manera: las seis muestras fueron colocadas en el porta muestras del equipo utilizando cinta de cobre de doble cara. Sobre ésta se colocaron cuidadosamente, con ayuda de una pinza, pequeñas hojuelas conteniendo las nanoestructuras de apenas unos cuantos milímetros de largo. El porta muestras fue entonces introducido a la cámara de vacío donde se realizaron los análisis. Primero se inició con el análisis de espectros de exploración (survey), los cuales se realizaron en dos diferentes puntos de cada muestra usando un haz de excitación de rayos X de 100 μm de diámetros, lo cual permitió caracterizar la homogeneidad de éstas.

Capítulo 3: Síntesis y caracterización de las nanoestructuras de carbono

3.2 Caracterización de nanoestructuras

Las muestras obtenidas tras la síntesis fueron analizadas bajo las técnicas mencionadas en el apéndice b, y antes de realizar dichas caracterizaciones a las muestras sintetizadas, a éstas se les realizaron pruebas de solubilidad. Estas pruebas de solubilidad son importantes para identificar el disolvente bajo el cual las muestras se disolverán homogéneamente [43] y permitirán generar una película homogénea de nanoestructuras en el electrodo del sensor[44]. Para realizar las pruebas de solubilidad, inicialmente se realizó una solución con de 2 ml de alcohol etílico (C_2H_6O) y 1 mg de los polvos obtenidos en la síntesis del material correspondientes al 1% de concentración de precursor de nitrógeno (piridina, pirazina y pirrol). Las suspensiones se agitaron manualmente unos segundos y, después, fueron sometidas al baño ultrasónico durante cinco minutos. Justo después de la agitación ultrasónica, las tres mezclas tenían apariencias similares de un líquido oscuro y se dejaron reposar en los intervalos de tiempo mostrados en la Fig. 3.2. Las nanoestructuras en las suspensiones resultaron tener buena solubilidad, a excepción de la muestra obtenida con pirrol que como en la Fig. 3.2 se aprecia, existe un decantamiento evidente de las nanoestructuras de carbono al paso de una semana y, aun más, después de un mes de reposo.

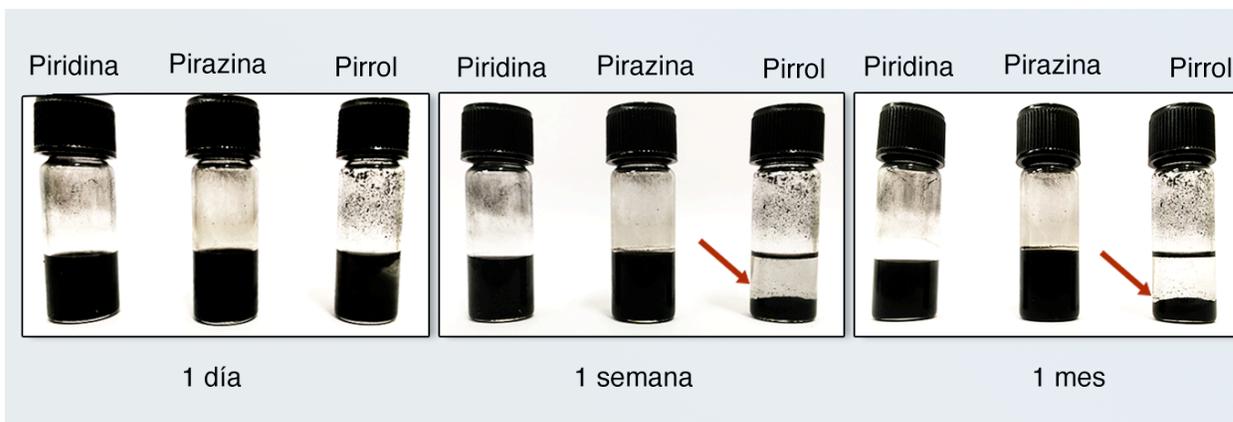


Figura 3.2. Imágenes de las mezclas hechas a partir de etanol y el material obtenido donde cualitativamente se observa la dispersión tras tres diferentes tiempos transcurridos.

Las muestras sintetizadas se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido. Todas las muestras en general presentan características morfológicas similares entre sí. Las imágenes SEM correspondientes a la síntesis con piridina al 1% indican la presencia de listones (Figs. 3.3 a y b) y nanotubos (Fig. 3.3 c). A pesar de que estas micrografías son representaciones bidimensionales, es posible distinguir las puntas huecas de algunos nanotubos (Figura 3.3 c). El análisis EDS de esta muestra nos dio información acerca de su composición elemental. Ésta se conforma de 94% de carbono y 6% de oxígeno en porcentaje atómico. Nótese que a pesar de que el ferroceno fue usado como catalizador, en general fue difícil identificar la presencia de Fe en las nanoestructuras sintetizadas. Además, tampoco se encontró la presencia de átomos de S, lo cual puede deberse a que este se usa en cantidades extremadamente pequeñas, lo cual podría dificultarse su identificación. En el caso del átomo de N, su dificultad en su identificación está relacionada mas que nada con la técnica EDS, debido a que el N es vecino del C en la tabla periódica.

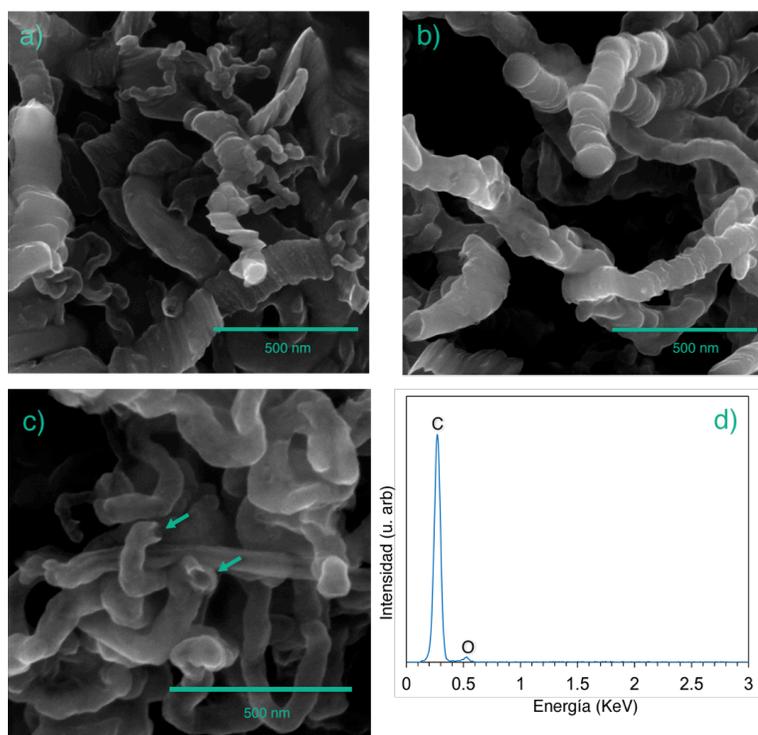


Figura 3.3. Resultados de análisis en microscopía electrónica de barrido de la muestra obtenida de la síntesis con contenido de piridina al 1%. (a), (b) Imágenes SEM a 100 000 aumentos y (c) indicando las puntas de nanotubos. (d) Espectro de EDS de la muestra.

La morfología de las nanoestructuras obtenidas del experimento de piridina al 2% muestran un aumento en la formación de listones y un notorio incremento en la cantidad de hierro depositado en la muestra (Fig. 3.4 b) se presenta la imagen de electrones retro dispersados correspondientes a la misma zona de análisis de la Fig. 3.4 a. Las secciones brillantes de Fig. 3.4 b provienen de los elementos más pesados. En la muestra, que en estos casos son nanopartículas de hierro, o nanoestructuras conteniéndolo, provenientes de la descomposición del ferroceno. Para obtener una mejor idea acerca de las nanopartículas de hierro existente en la muestra, en Fig. 3.4 c se realizó una superposición de la imagen de electrones retro dispersados sobre la de electrones secundarios sobre la muestra para resaltar la presencia de elementos más pesados en color rojo. El análisis EDS muestra que estas zonas brillantes en (b) y rojas en (c) representan zonas donde se deposita el hierro proveniente del ferroceno usado en el proceso de la síntesis,

92.50%, 7.1% y 0.4% fueron los porcentajes atómicos de C, O y Fe respectivamente obtenidos para esta muestra.

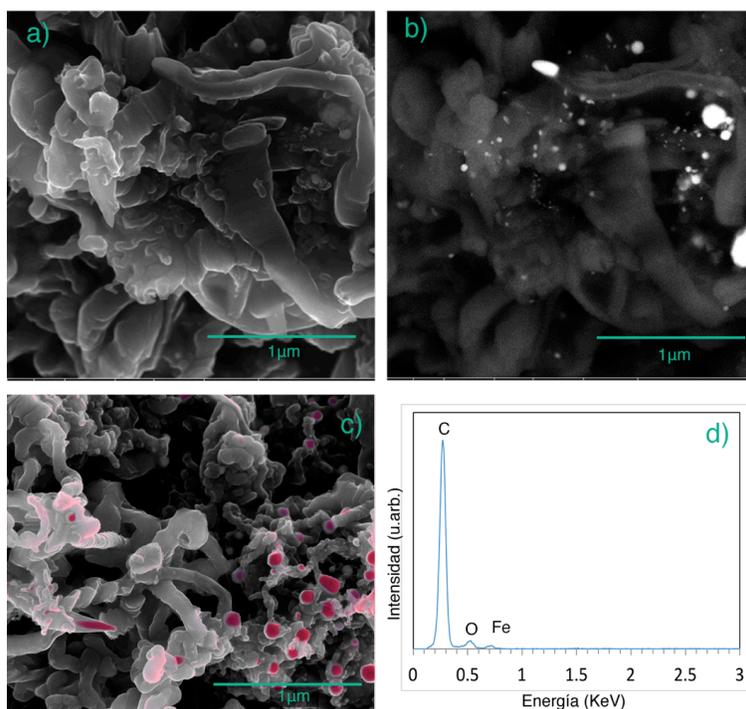


Figura 3.4. Resultados de muestra de piridina al 2%. (a) Imagen de electrones secundarios, (b) imagen de electrones retro dispersados de la zona en (a). (c) Superposición de imagen de electrones retro dispersados sobre electrones secundarios. (d) Espectro de EDS de la muestra.

Las imágenes SEM de la muestra de pirazina al 1% (Figura 3.5 a, b y c) demuestran la presencia de material en forma de listones y material amorfo, el EDS nos dice que la composición es mayormente de carbono y oxígeno en proporciones similares que la muestra piridina 1%. Los porcentajes atómicos de 94.7% de carbono y 5.3% de oxígeno fueron obtenidos usando EDS para esta muestra sintetizada con pirazina al 1%.

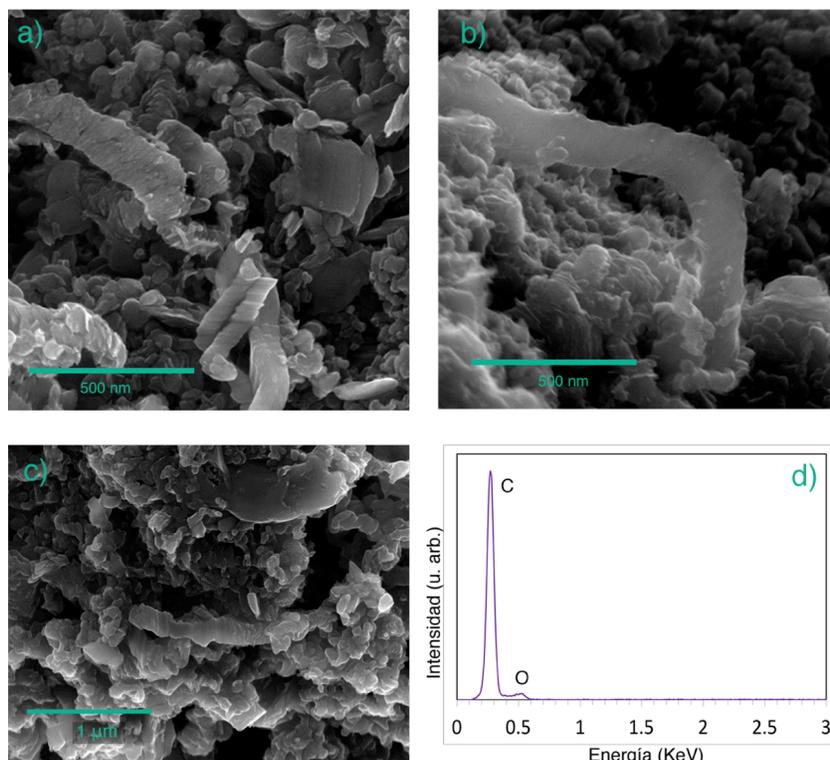


Figura 3.5. Resultados de análisis en microscopía electrónica de barrido de la muestra obtenida de la síntesis con contenido de pirazina al 1%. (a), (b) y (c) Imágenes SEM a 100 000 aumentos (d) Espectro de EDS de la muestra.

Los resultados del análisis SEM obtenidos para la muestra de pirazina al 2% indican el crecimiento de material cuya corrugación en la superficie de la estructura es característica de nanolistas, su ancho es entre 100 a 200 nm y de largo, algunos micrómetros (Figs. 3.6 a y c). En algunos listones se aprecia una ligera transparencia debido al haz de electrones traspasando la muestra (Fig. 3.6 b), esto sugiere que los listones de la muestra son relativamente delgados y lo suficiente para que parte del haz de electrones pase a través de ellos. En la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizada en la muestra se observa que la muestra se compone mayormente de carbono en un 97% y 3% de oxígeno en porcentaje atómico (Figura 3.6 d).

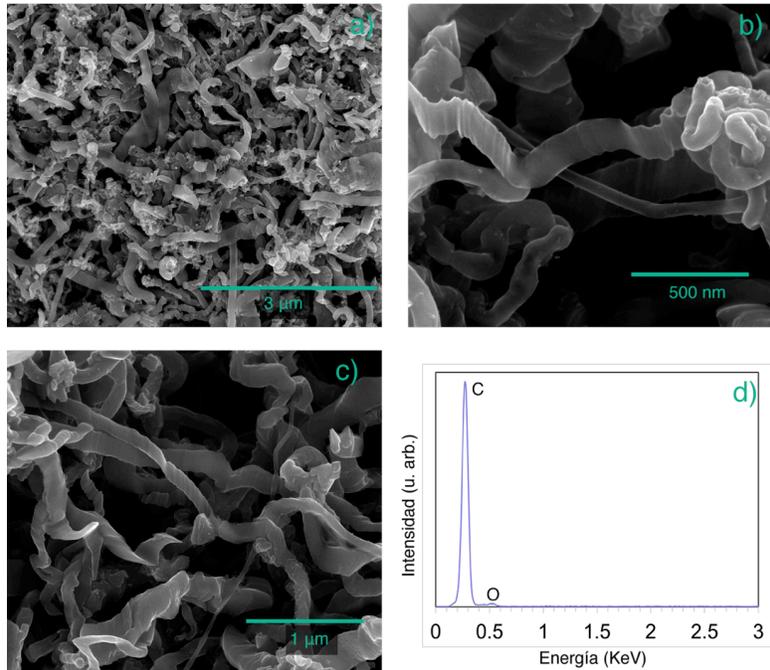


Figura 3.6. Resultados de análisis en microscopía electrónica de barrido de la muestra con contenido de pirazina al 2%. (a), (b) y (c) Imágenes SEM a 20 000, 80 000 y 40 000 aumentos respectivamente. (d) Espectro de EDS de la muestra.

Al capturar imágenes del experimento de pirrol al 1%, las imágenes muestran una aglomeración de estructuras semejantes a listones (Fig. 3.7). Esto era de esperarse desde las pruebas cualitativas de solubilidad en etanol, es decir, las nanoestructuras a pesar de ser sometidas al baño ultrasónico interactúan entre si dando lugar a partículas más grandes compuestas de las nanoestructuras que después se asientan en el líquido. Este efecto resultó en una menor definición de las imágenes SEM a bajas magnificaciones (Fig. 3.7 b), donde es difícil identificar que la muestra está compuesta de nanolistones. Este comportamiento en ocasiones es característico de la acumulación de carga eléctrica en muestras que no son buenas conductoras de electrones, así cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, electrones se quedan atrapados en ella. A altas magnificaciones (Figs. 3.7 a y c) observamos que las estructuras sintetizadas son nanolistones de carbono los cuales deben de tener pocas capas puesto que se observan que son transparentes. El análisis EDS, por otro lado, también muestra un cambio significativo de este experimento con respecto a las otras muestras al observar un

incremento del pico correspondiente al oxígeno en el espectro, dando un resultado de 93 At% y 7 At% de carbono y oxígeno, respectivamente.

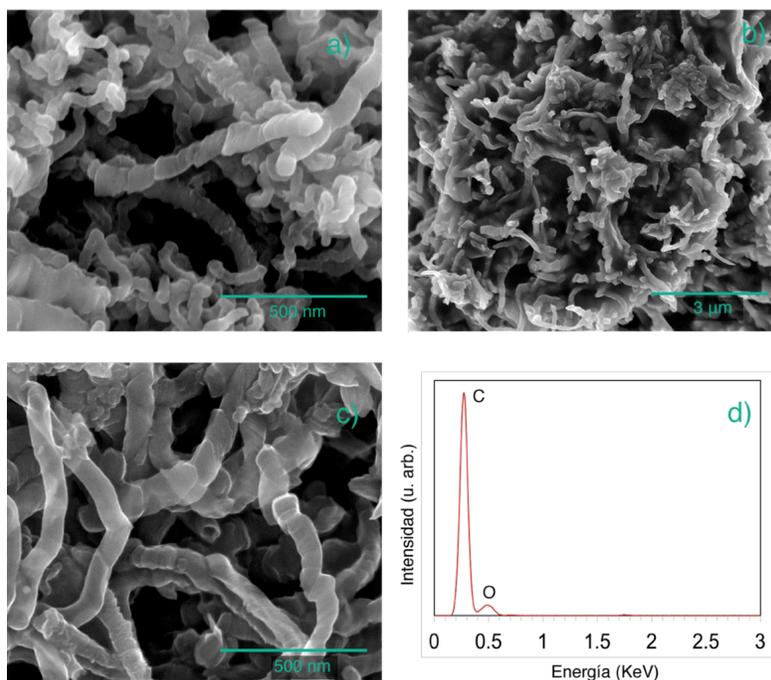


Figura 3.7. Resultados microscopía electrónica de barrido de la muestra pirrol al 1%. (a), (b) y (c) Imágenes SEM de las nanoestructuras (d) Espectro de EDS de la muestra.

Respecto a los resultados obtenidos de las imágenes de SEM en la muestra de pirrol al 1%, se probó con otro disolvente para preparar la muestra y analizarla de nuevo en el microscopio. Para ello se utilizó la misma cantidad en volumen de isopropanol y las mismas condiciones de agitación. Los resultados en la Fig. 3.8, demuestran una evidente mejora en la dispersión en las nanoestructuras. A una mayor magnificación (Fig. 3.8 b), se aprecian estructuras de tipo listón y algunas estructuras que parecen ser nanotubos de carbono, aunque no se detectaron partículas de hierros las cuales son necesarias para la síntesis de nanotubos de carbono. Lo mas probable es que estas nanoestructuras sean nanolistones presentando rizados de hojas de grafeno.

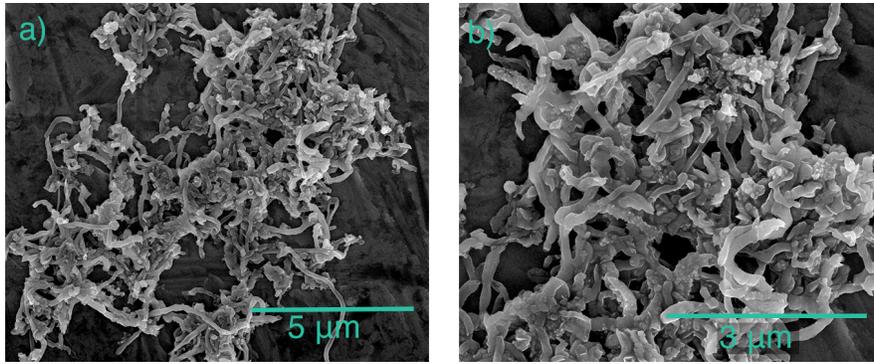


Figura 3.8. Imágenes SEM de la muestra pirrol 1% disuelta en isopropanol.

La última muestra corresponde al experimento realizado con pirrol al 2% (Fig. 3.9). Esta muestra, a diferencia de la síntesis al 1% de pirrol, exhibe la presencia de los nanolistones de carbono en las imágenes SEM, en bajas magnificaciones, aun cuando la muestra presenta una baja solubilidad en etanol (ver Fig. 3.2). Esto es, debido a que la morfología de las nanoestructuras cambia ligeramente habiendo material aparentemente amorfo, el cual se encuentra en mayor cantidad, y estructuras del tipo de nanolistones de carbono. El análisis de EDS no presenta cambios importantes en la composición elemental, con respecto a la muestra de pirrol 1% (Fig. 3.7), obteniéndose un 93.3 % atómico de carbono y 6.7 % atómico de oxígeno.

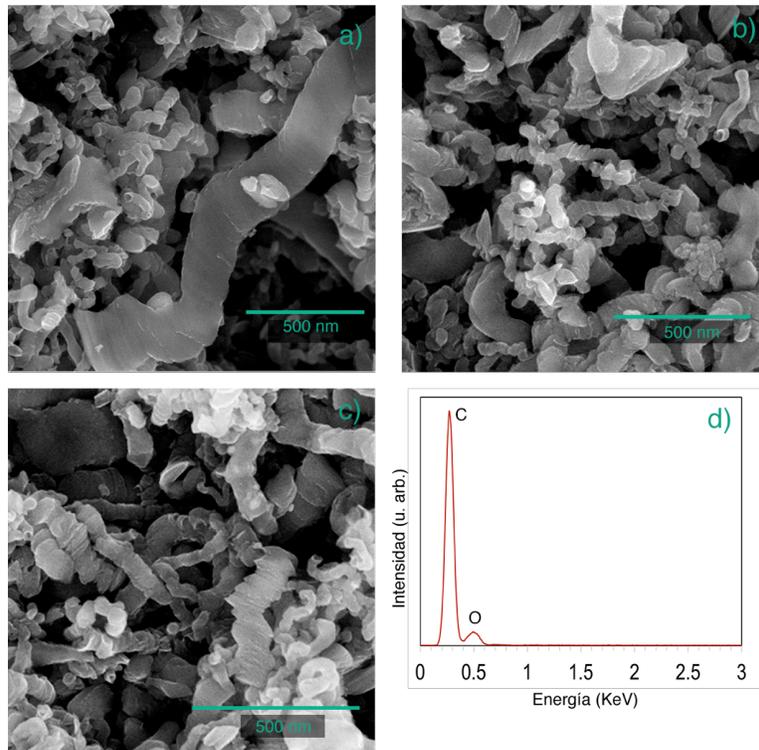


Figura 3.9. Resultados microscopía electrónica de barrido de la muestra pirrol 2%. (a), (b) y (c) Imágenes SEM de las nanoestructuras (d) Espectro de EDS de la misma muestra.

Los resultados de los análisis Raman muestran las bandas características de la estructura de carbono con un determinado grado de grafitización (Fig. 3.10). Las bandas D y G, relacionadas con el desorden y la grafiticidad, respectivamente, son encontradas en las posiciones aproximadas de ~ 1350 y ~ 1600 cm^{-1} . La banda 2D en ~ 2600 cm^{-1} y la banda D+G en ~ 2900 cm^{-1} son también propias de estos materiales y están relacionadas con las bandas D y G mencionadas previamente[45]. Características particulares obtenidas de los espectros Raman de cada muestra se enumeran a continuación:

- Piridina 1%: Entre 100 a 300 cm^{-1} aparentemente aparecen bandas que podrían corresponder al denominado modo de respiración radial presente en nanotubos de pocas capas [46]. Un análisis más detallado es necesario para discernir su naturaleza sin descartar también que esto se puede deber

a la presencia de una fase de óxido de hierro[47]. Sin embargo, en los análisis de SEM no se encontró la existencia de éste.

- Piridina 2%: Mientras en las muestras de SEM de esta muestra si se encontró la presencia del hierro, las bandas Raman asociadas con óxidos de hierro que se observan entre 100 y 300 cm^{-1} no aparecen en los espectro Raman de estas muestras. Esto parece indicar que esta fase de hierro se encuentra encapsulada por capas de carbono, y debido a la baja potencia del láser, no es posible distinguir esta característica. Otra explicación es que la cantidad de nanopartículas de hierro es tan escasa que durante las mediciones de los espectros Raman no fueron detectadas.
- Pirazina 1%: El incremento de la banda resonante 2D en esta muestra parece indicar un aumento del desorden en la estructura grafitica, debido al probable aumento de carbón amorfo, lo cual se correlaciona con las imágenes de microscopía electrónica de barrido donde se observa pocos nanolistones de carbono. Sin embargo, es difícil asegurar a partir de las imágenes SEM que una gran cantidad de las nanoestructuras sintetizadas, sean amorfas,
- Pirazina 2%: La intensidad del pico G (atribuido al nivel de grafitización) es notablemente mayor en comparación de la banda D (que representa los defectos en la muestra), lo cual indica, un buen nivel de grafiticidad en la muestra. Adicionalmente, las imágenes SEM muestra que la mayoría de las nanoestructuras sintetizadas son nanolistones de grafeno.
- Pirrol 1%: Los picos entre 100 y 300 cm^{-1} observados en la muestra de Piridina al 1% se observan débilmente en estos espectros Raman. Esto puede deberse a la presencia de algunas nanopartículas de óxidos de hierro en la muestra. Las imágenes SEM muestran que la mayoría de nanoestructuras sintetizadas son nanolistones de carbono.
- Pirrol 2%: En el espectro Raman de esta muestra se observa una forma de línea similar al experimento Pirrol 1%, el aumento del porcentaje de fuentes de nitrógeno mejoró la grafiticidad de las muestras con respecto a los otros experimentos.

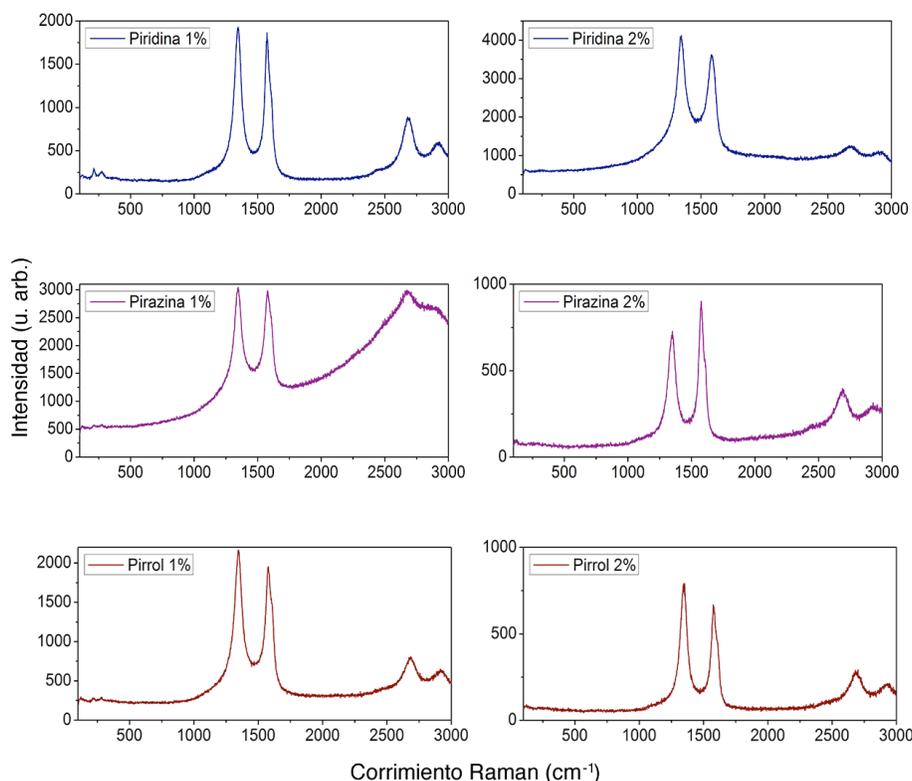


Figura 3.10. Espectros Raman de los experimentos: (a) Piridina 1%, (b) Piridina 2%, (c) Pirazina 1%, (d) Pirazina 2%, (e) Pirrol 1%, (f) Pirrol 2%.

Con la finalidad de caracterizar los enlaces químicos entre los átomos que conforman las muestras y determinar las proporciones atómicas de estos sobre sus superficies, se realizaron mediciones de espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS) usando el espectrómetro XPS PHI 5000 VersaProbe II.

De los resultados previos usando espectroscopia EDS, se confirmó que los elementos principales que conforman la muestra son principalmente carbono y oxígeno, cuyos picos característicos (C1s y O1s) resaltan en los espectros survey en todas las muestras. Los valores calculados para los porcentajes atómicos de los espectros survey fueron obtenidos por medio del software CasaXPS. En los espectros survey XPS se observó que algunas muestras presentan un pico alrededor de los ~ 700 eV, el cual corresponde a la presencia de Fe2p. Sin embargo, el pico correspondiente a este elemento (Fe2p) no es completamente evidente a excepción de la muestra de piridina al 2% (Fig. 3.10 b), en acuerdo con

lo obtenido por espectroscopia EDS en esta muestra (Fig. 3.4 c). Después de la obtención de los espectros survey, se realizaron análisis de alta resolución en las energías de enlace correspondientes a los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, a pesar de que estos últimos presentaron niveles de muy baja concentración en los espectros de inspección. La espectroscopia XPS de alta resolución permitió identificar la naturaleza química de los enlaces de los átomos que conforman la muestra. En particular, en el caso de los enlaces de los átomos de hidrógenos con los átomos que los rodean, permite identificar el efecto de átomos de N como dopante electrónico, bajo ciertas configuraciones, lo cual permite controlar el ancho del gap semiconductor de estas nanoestructuras para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos[20]. Para identificar los diversos ambientes químicos en los que se encuentran los átomos que conforman la muestra, hemos realizado la medición de los espectros XPS en alta resolución, así como su deconvolución. Estos espectros XPS de alta resolución son presentados desde la Figuras 3.11 hasta la 3.17. En todas las muestras se observó la presencia de enlaces químicos entre el carbono y el oxígeno, principalmente C=O y C-OH, lo que implica una exitosa funcionalización de las superficies y bordes de los nanoliones proveniente del uso de alcoholes en el proceso de síntesis de las nanoestructuras. Esto está en buen acuerdo con los experimentos de solubilidad de las muestras, presentados en la Fig. 3.2. Como ha sido demostrado en trabajos anteriores [48]. Los picos principales que se presentan en el espectro C1s en todas las muestras corresponden a los enlaces C=C y C-C, los cuales están entre ~284 y ~286 eV. El pico C=C, al ser el más sobresaliente, se utilizó como punto de referencia para la calibración de energía de los espectros XPS de alta resolución de O1s y N1s. En los espectros de alta resolución de N1s para la mayoría de las muestras se observan que existe una porción de enlaces del tipo óxido de nitrógeno (N-O). Además, se obtienen las diferentes configuraciones del nitrógeno como dopante en la red de grafeno, es decir los enlaces N-piridínico, N-pirrólico y N-cuaternario o grafítico. Nótese, además, que los resultados XPS de alta resolución de la muestra elaborada con piridina al 2% (Figura 3.13 b) indican un incremento notable en la presencia de hierro. A pesar de que no se realizó alta

resolución al pico Fe2p, es posible identificar su estado químico a través del espectro O1s que presenta un notable pico proveniente del óxido de hierro en ~530 eV. El análisis de los picos N1s y O1s en la muestra de piridina 2% sugiere que en este experimento no hay óxidos de nitrógeno. Esto podría deberse a la tendencia del hierro a oxidarse más fácilmente, dejando poco oxígeno libre para la posible generación del enlace N-O; inclusive la funcionalización por grupos oxigenados de las superficies y bordes de los nanolistones se ve afectada por este fenómeno. Otro cambio importante, con respecto al resto de las muestras, se observa en la Fig. 3.15, que corresponde al experimento de pirazina al 2%. En el espectro survey (Fig. 3.11 d) se observó un pequeño pico Fe2p, aunque no tan importante como se presenta en el experimento de piridina al 2% (Fig. 3.11 b). Al realizar y deconvolucionar el espectro de alta resolución al pico C1s (Fig. 3.15 a), aparece una muy pequeña contribución del carburo de hierro a este espectro. La baja concentración de esta especie química en los espectros podría indicarnos el porqué en esta muestra no se observó el hierro en los análisis anteriores de Raman ni de SEM. Además, es importante recalcar que esta muestra es la que presenta una mayor cantidad de nanolistones grafiticos, así como mejor definición de estas estructuras. Una posible explicación de la existencia del carburo de hierro en estas muestras es la posible síntesis de algunos nanotubos de carbono, o estructuras encapsulando partículas metálicas. Sin embargo, los resultados obtenidos por microscopía SEM así como con los espectros EDS no se logró corroborar esta posibilidad.

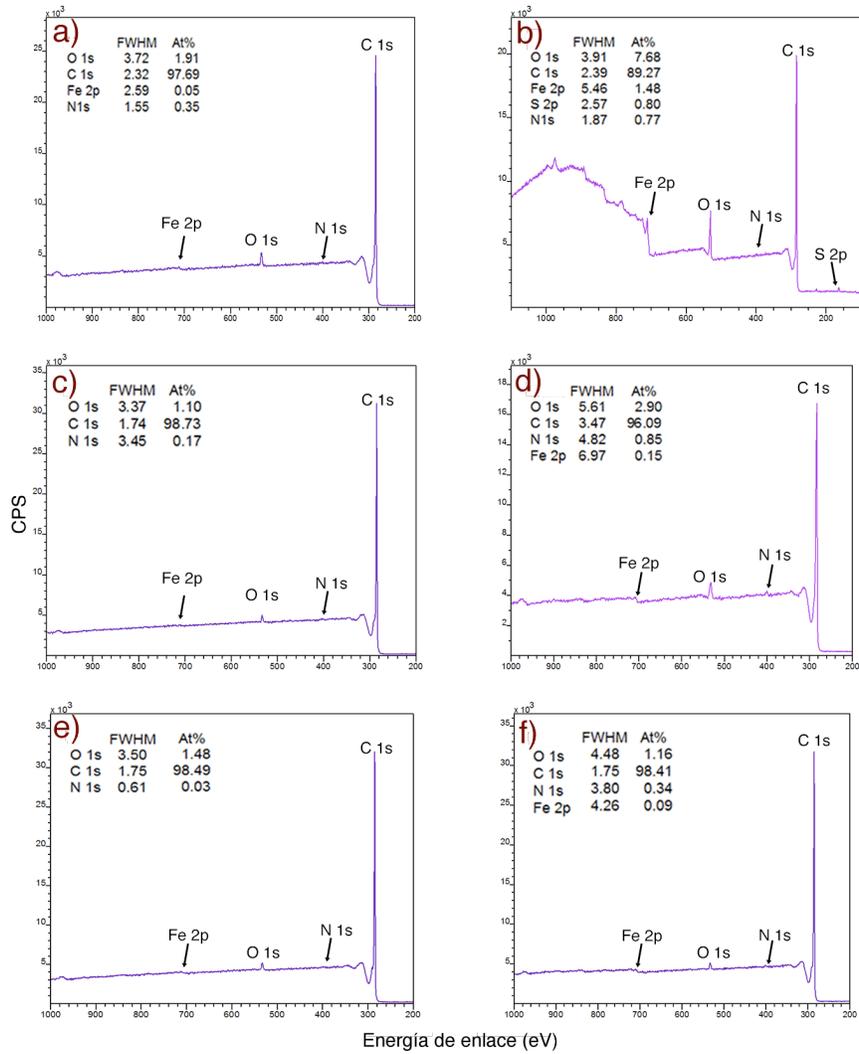


Figura 3.11. Espectros de exploración XPS y sus respectivos porcentajes atómicos, (a) Piridina 1%, (b) Piridina 2%, (c) Pirazina 1%, (d) Pirazina 2%, (e) Pirrol 1%, (f) Pirrol 2%.

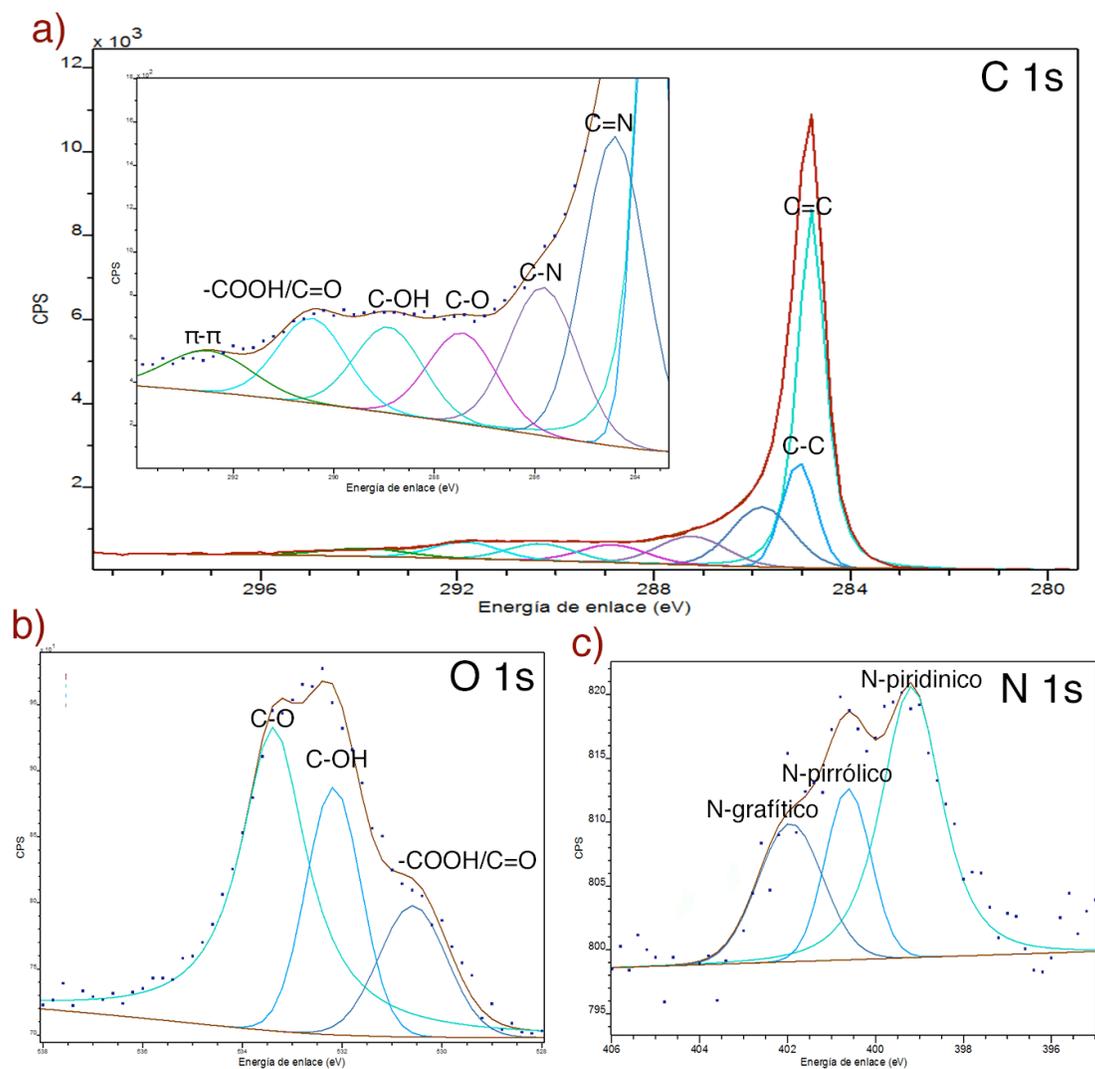


Figura 3.12. Espectros de alta resolución de los picos (a) C1s, (b) O1s y (c) N1s, del experimento piridina al 1%.

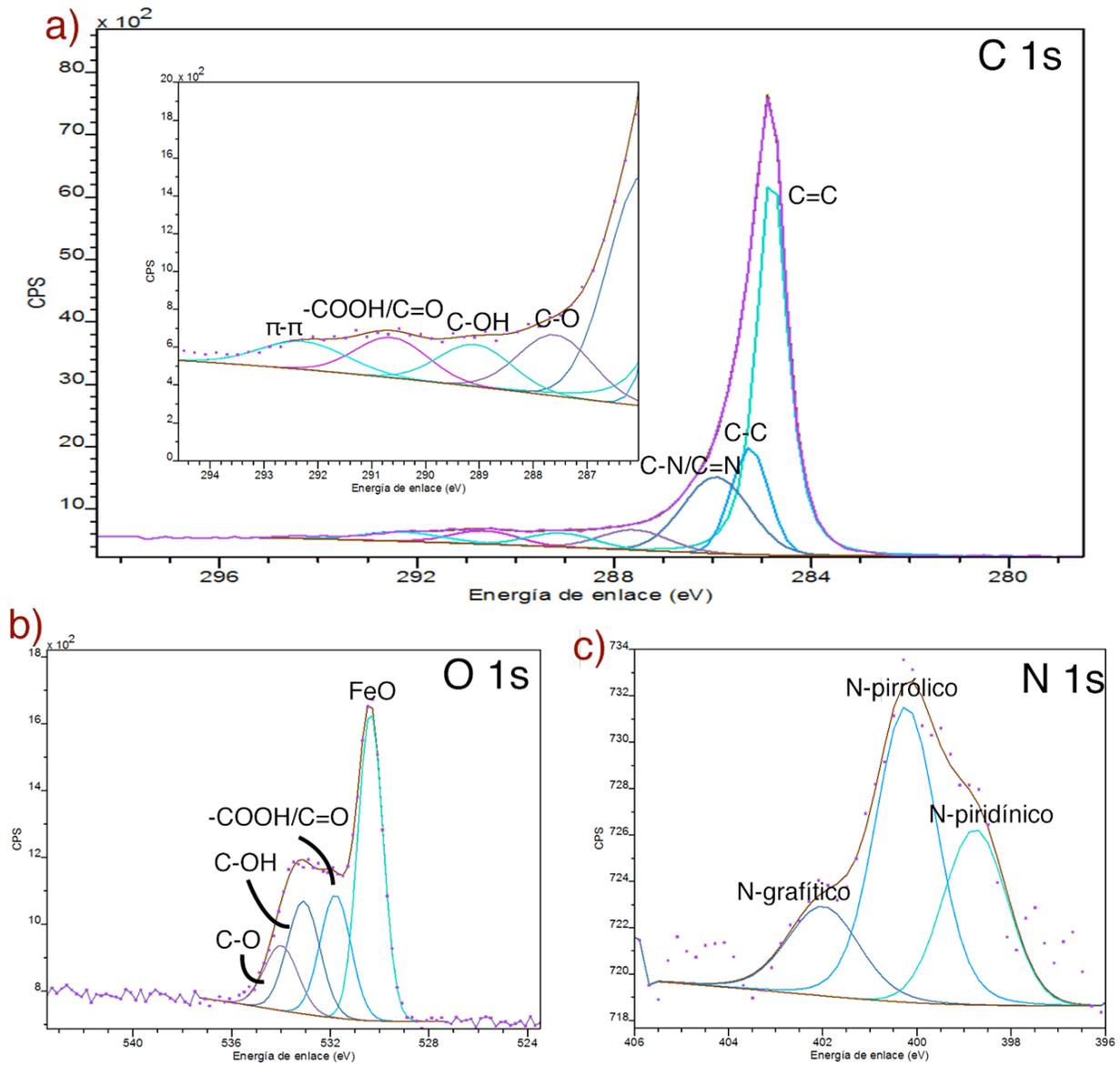


Figura 3.13. Espectros de alta resolución de los picos del experimento piridina al 2% (a) C1s, (b) O1s y (c) N1s

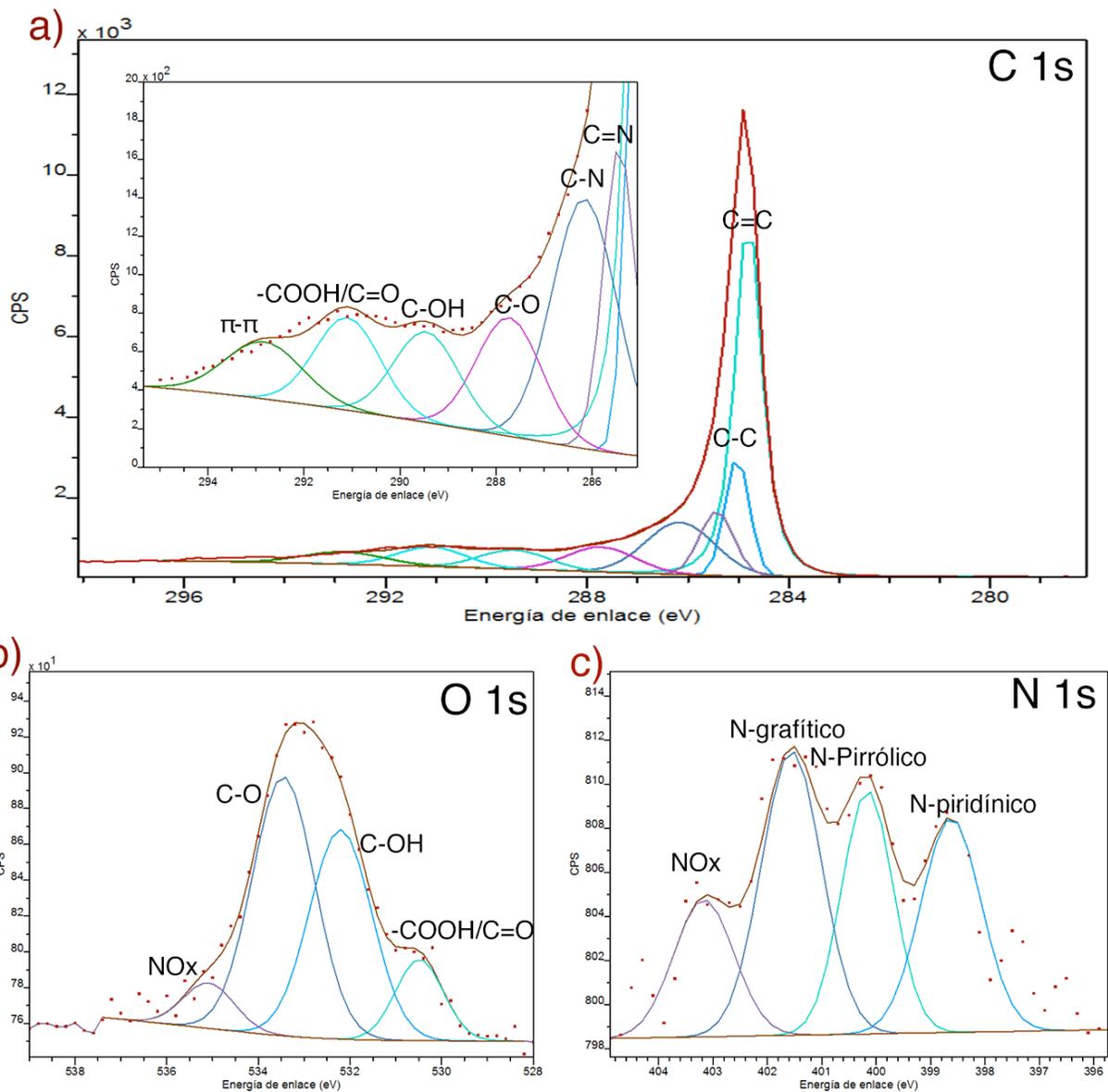


Figura 3.14. Espectros de alta resolución de los picos (a) C1s, (b) O1s y (c) N1s, del experimento pirazina al 1%.

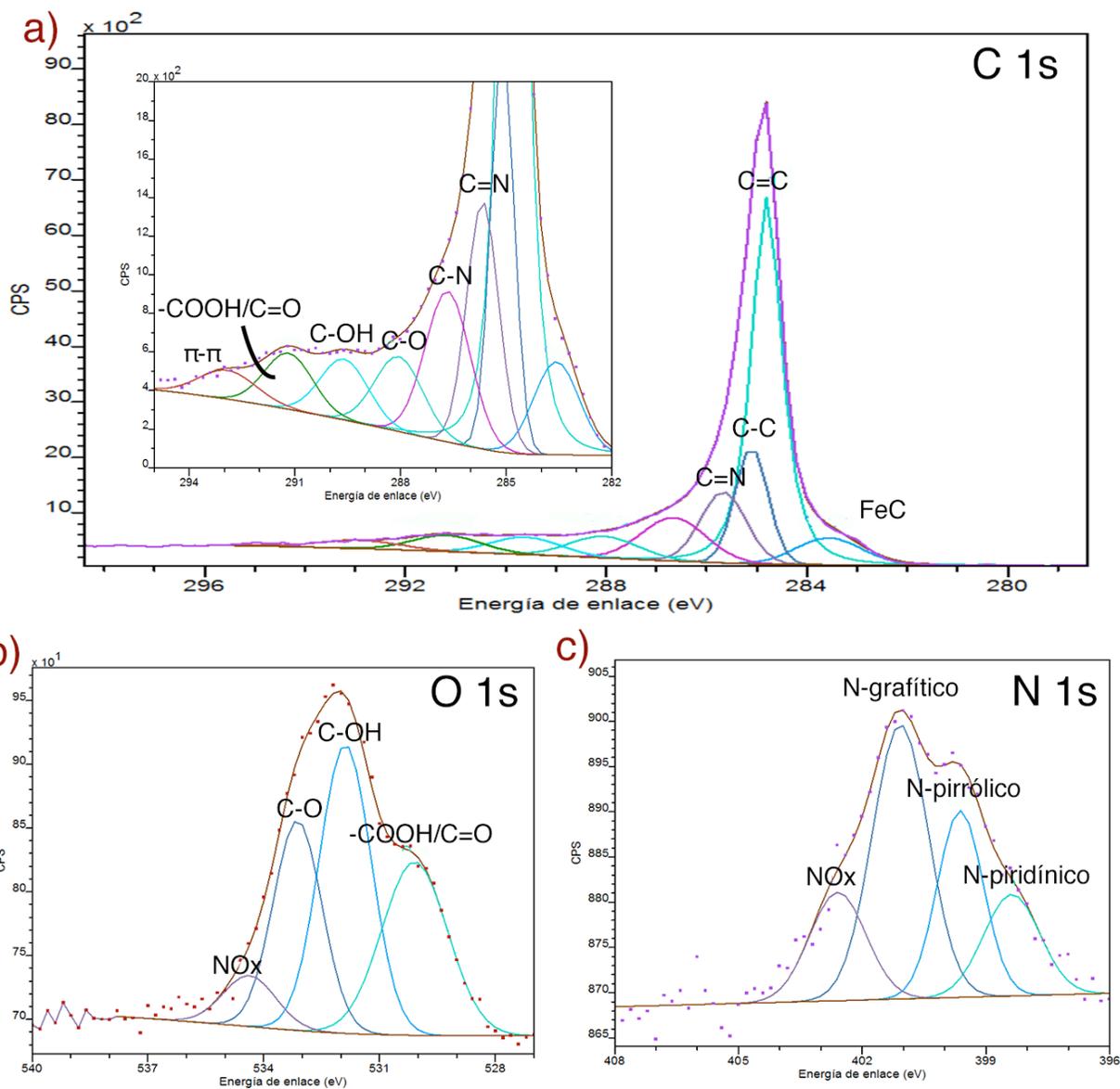


Figura 3.15. Espectros de alta resolución de los picos (a) C1s, (b) O1s y (c) N1s, del experimento pirazina al 2%.

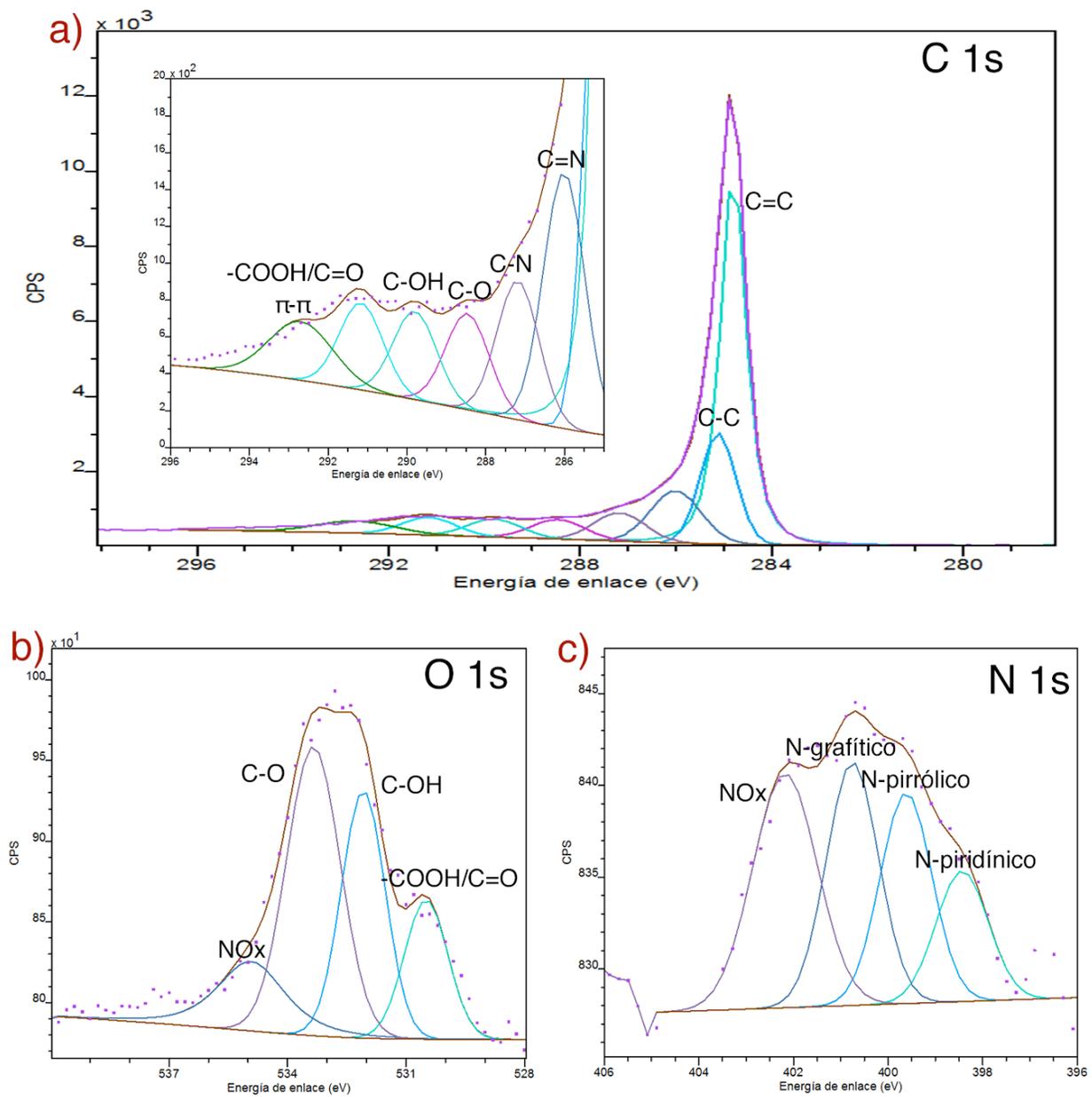


Figura 3.16. Espectros de alta resolución de los picos (a) C1s, (b) O1s y (c) N1s, del experimento pirrol al 1%.

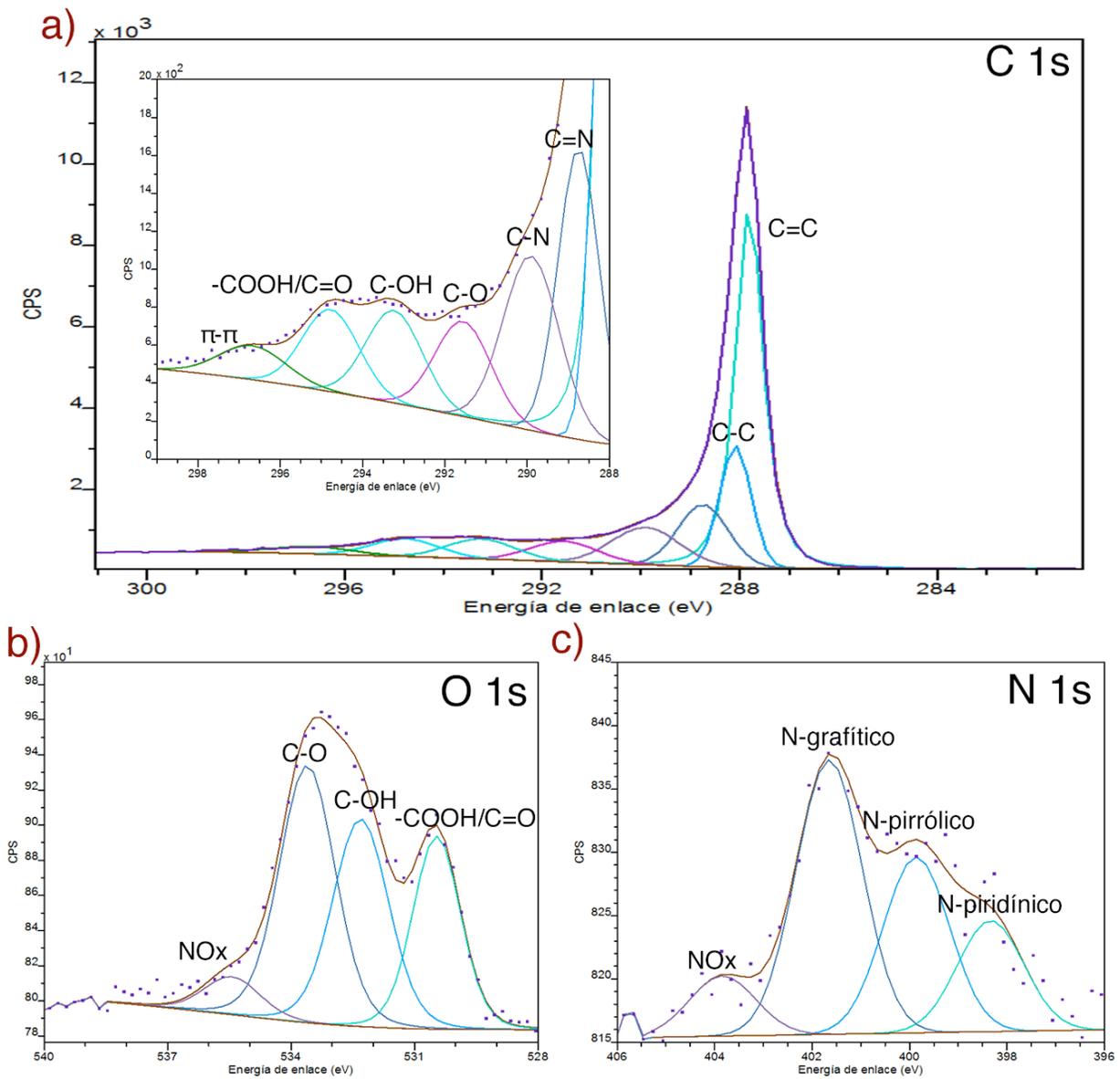


Figura 3.17. Espectros de alta resolución de los picos (a) C1s, (b) O1s y (c) N1s, del experimento pirrol al 2%.

Capítulo 4: Fabricación de los sensores de gases

En este capítulo se resumen brevemente algunas aproximaciones del funcionamiento de sensores basados en nanoestructuras de carbono así como la aplicación de los nanolistones sintetizados y caracterizados en este trabajo para la elaboración de sensores, la metodología de fabricación, dispersión del material sobre la superficie del electrodo y su respuesta eléctrica en la detección de vapores de alcohol.

4.2 Dispersión y microscopía óptica

Como ya se discutió en el capítulo 3, la presencia de grupos oxigenados encontrados por XPS corresponde a una funcionalización en la superficie de los nanolistones. Macroscópicamente esto generaría una buena dispersión del material en una suspensión y para esto se realizó una prueba sencilla para observar la dispersión del material montado sobre una placa de cobre en su aplicación como sensor. Para esto se realizaron soluciones con 2 ml de alcohol etílico (C_2H_6O) y 1 mg de los polvos obtenidos en la síntesis del material al 1% de precursor de nitrógeno (piridina, pirazina y pirrol).

Las suspensiones se agitaron manualmente unos segundos y, después, fueron sometidas a baño ultrasónico durante cinco minutos. En seguida de haber terminado el ciclo de agitación ultrasónica se depositaron 40 μ l de la suspensión sobre una placa fenólica recubierta de cobre, la cual previamente se limpió secuencialmente en agua desionizada con jabón alcalino, acetona, e isopropanol sumergido en baño ultrasónico por 5 minutos en cada paso. Las placas con el material depositado se dejaron secar a temperatura ambiente por una hora y se obtuvieron imágenes de microscopía óptica a 5x en campo claro y 50x en configuración de campo oscuro para obtener un mejor contraste de la muestra depositada contra la placa de cobre. De las imágenes adquiridas (Fig. 4.2), se observa que para las tres muestras, que se forman cúmulos de material de diversos tamaños, sin embargo, resulta notorio que la muestra de pirrol aparenta una mejor dispersión en baja magnificación e incluso al incrementar los aumentos a 50x, los tamaños de las acumulaciones de material son evidentemente más

pequeñas a diferencia de lo observado en las otras dos muestras (piridina y pirazina) esto resulta contrastante con la prueba de solubilidad mencionada en el Capítulo 3, esto puede deberse a que existen partículas muy grandes en la suspensión que se decantan inmediatamente en la solución, y dejando libremente las partículas más pequeñas, además, de acuerdo a lo observado en SEM, las acumulaciones de material quedan inmersos en un residuo que pudiera ser sobrante del alcohol, esto generaría un cambio en las interacciones entre los nanolistones, lo cual ocasionaría que se fuesen apilando entre sí.

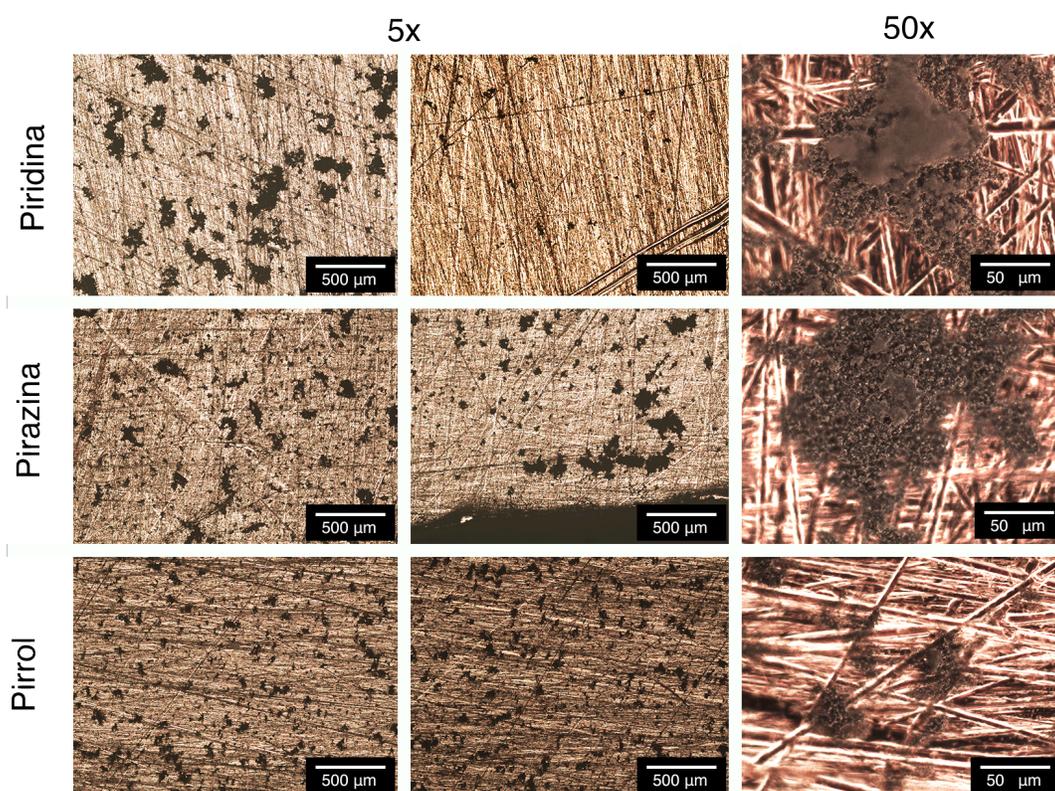


Figura 4.2. Imágenes de microscopía óptica de las placas de cobre con material depositado a 5x en campo claro y 50x en campo oscuro.

Tras observar estos resultados las mezclas fueron sometidas a un tratamiento de agitación más riguroso, utilizando una sonda ultrasónica de 20 kHz a 10 Watts de potencia (equivalente al 2% de su potencia total) durante dos minutos para cada muestra, es de esperarse que este tratamiento induzca una mejor dispersión del material en el alcohol. Sin embargo, también existe la

probabilidad de que destruya las nanoestructuras, es por ello que a la muestra de pirazina al 1%, que en general había mostrado buena formación de nanolistones en el Capítulo 3, se capturaron imágenes de SEM antes y después de ser tratado en la sonda ultrasónica. Los resultados muestran un importante cambio en la estructura del material a pesar de la baja potencia utilizada en la sonda ultrasónica. Aparentemente los nanolistones por el efecto de agitación solamente se partieron en fracciones más pequeñas, mientras algunos otros listones se mantuvieron íntegros (Fig. 4.3).

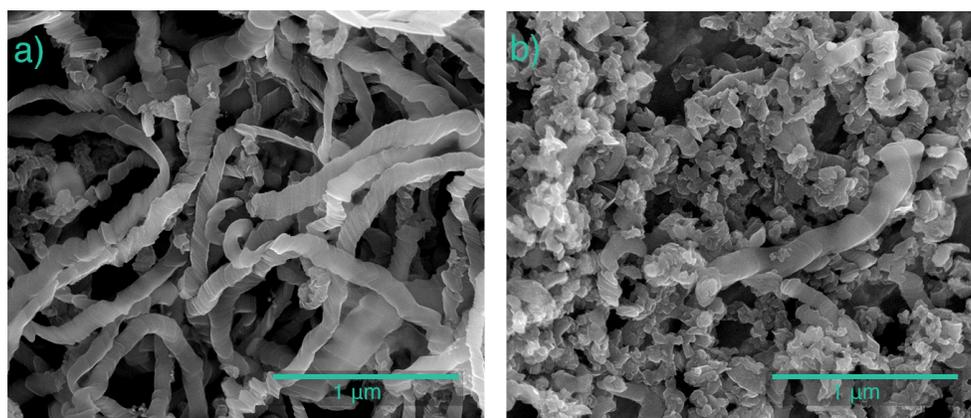


Figura 4.3. Micrografías SEM de las nanoestructuras obtenidas del experimento de pirazina al 1%. (a) Material agitado en baño ultrasónico. (b) Material expuesto a sonda ultrasónica durante 2 minutos.

Las muestras agitadas con sonda ultrasónica fueron inmediatamente depositadas de la misma forma mencionada anteriormente sobre las placas de cobre y se llevaron al microscopio óptico para ser analizadas.

En el microscopio óptico se observó que aun a bajas magnificaciones, las tres muestras presentaron una evidente mejoría en cuanto a la homogeneidad en los tamaños de los cúmulos y la dispersión de los mismos también se vio mejorada a simple vista. A mayores magnificaciones, se corrobora que efectivamente las acumulaciones de material son más pequeñas en general. Un cambio importante se aprecia en la muestra de pirrol, la cual inicialmente aparentaba una buena dispersión además de que los apilamientos de material eran relativamente pequeños. No obstante, al ser tratada con la punta ultrasónica

y depositada sobre la capa de cobre, se logra observar a 50x en configuración de campo oscuro, algunos puntos en la placa que pareciera material aislado, es decir que no se acumuló y así se depositó en la placa (Fig. 4.4).

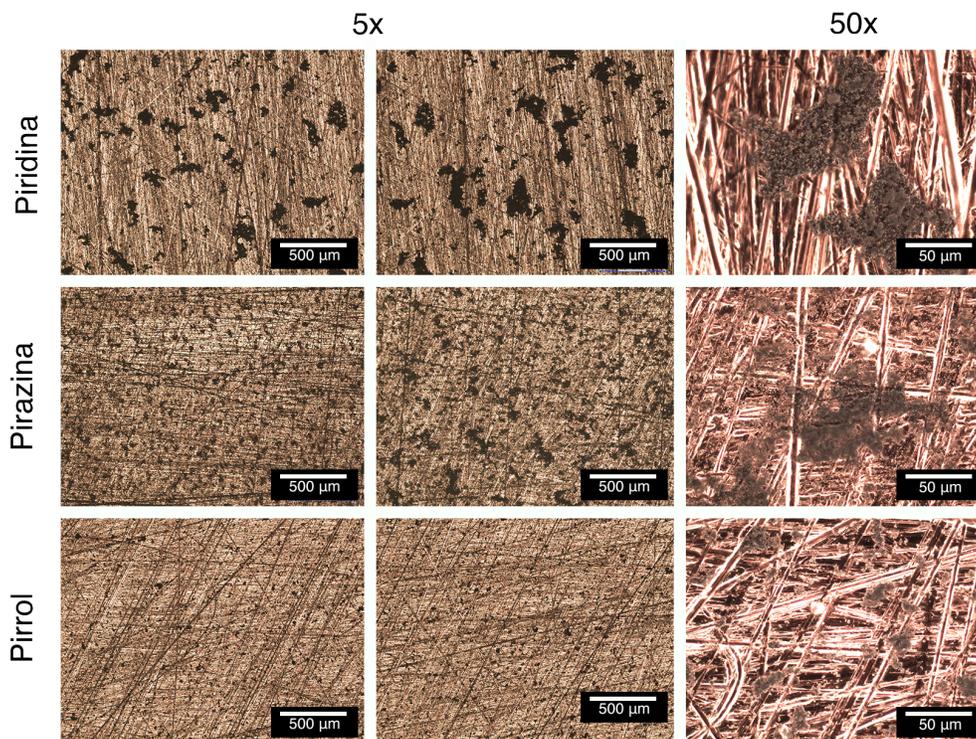


Figura 4.4. Imágenes de microscopía óptica de los materiales obtenidos en la síntesis al 1% de precursores de nitrógeno (piridina pirazina y pirrol) dispersados con sonda ultrasónica y depositados sobre una placa de cobre a 5x en campo claro y 50x en campo oscuro.

4.3 Fabricación de dispositivos

Electrodos interdigitados, compuestos de 8 pares líneas de cobre de un grosor aproximado de $\sim 500 \mu\text{m}$ y una separación de 1 mm entre ellos, sobre una placa de fibra de vidrio fueron elaborados por medio de control numérico (CNC). Nuevas suspensiones de material fueron realizadas en soluciones de dos miligramos de nanoliones por mililitro de alcohol etílico y fueron agitadas en baño ultrasónico durante un tiempo de cinco minutos. Con una micropipeta se vertieron $40 \mu\text{l}$ de la suspensión sobre las líneas de cobre en los electrodos, creando una parte activa de sensado que es la interfaz entre los nanoliones que crean una conexión microscópica con las líneas conductoras de cobre; se dejó secar a temperatura

ambiente hasta que no quedaran restos líquidos de alcohol. La parte activa del sensor (el material depositado sobre los electrodos de cobre) fue colocada en una cámara sellada de policloruro de vinilo (PVC) que integra un mecanismo de tapa giratoria el cual permite que sea intercambiada la posición del sensor entre la exposición directa al interior de la cámara y el exterior de la misma. Dentro de la cámara se coloca el alcohol a sensar haciendo uso del volumen total interno de la cámara para calcular las partes por millón (PPM) de analito y aire restante dentro.

En el interior de la cámara se colocó un ventilador para homogeneizar y evaporar la mezcla interna de alcohol con aire. Las mediciones de resistencia de los sensores se llevaron a cabo con un circuito divisor de voltaje conectado a una placa Arduino UNO y este a su vez a una computadora por medio de USB para visualizar los cambios en la resistencia del detector. En el Apéndice D se presentan más a detalle las especificaciones electrónicas del circuito divisor de voltaje y los programas realizados para medir la resistencia con la placa Arduino UNO y para visualizar los datos con el programa LabVIEW.

4.4 Resultados de sensado

Mediciones eléctricas de los materiales basados en nanolistones grafiticos dopados con concentración inicial de precursores de nitrógeno al 1% para el sensado de concentración de ~130 PPM de alcohol etílico a temperatura ambiente se muestran en las Figuras 4.5 a 4.7.

Los sensores fueron caracterizados de forma individual en la cámara de gases tomando mediciones antes de ser expuestos a los vapores. Estos inicialmente mostraron variaciones en su resistencia debido al paso de la corriente, la cual carga parcialmente las nanoestructuras hasta llegar a una saturación después de unos minutos. Cada material mostró diferentes tiempos de regulación de esta carga, lo cual también fue observado durante la caracterización en microscopía electrónica de barrido. En la literatura, el porcentaje de respuesta (Res) se define usualmente como:

$$Res = \left(\frac{\Delta R}{R_0} \times 100 \right) \quad (3.1)$$

Donde R_0 es la resistencia inicial y ΔR corresponde al cambio de resistencia inicial hasta que se logra el equilibrio.

Una vez que la variación de la resistencia no fuera tan cambiante (aproximadamente 500 segundos), se hizo girar la tapa de la cámara para exponer la parte activa del detector a los vapores internos, registrando así la lectura de la resistencia a través del arreglo descrito en el Apéndice B.

De los experimentos realizados, el sensor con material activo de piridina al 1% fue el que mostró mayor resistencia del orden de MOhms. A estos altos niveles de resistencia, con las limitaciones de lectura analógica de datos del Arduino no fue posible obtener a mayor detalle las variaciones de resistencia, por lo que aparenta ser una señal limpia, existe un sesgo en la lectura de los datos. Sin embargo, es notorio en la gráfica de la Figura 4.5 el cambio de resistencia inicial de 0 a 500 segundos hasta que se logra un equilibrio transcurridos 3500 segundos aproximadamente.

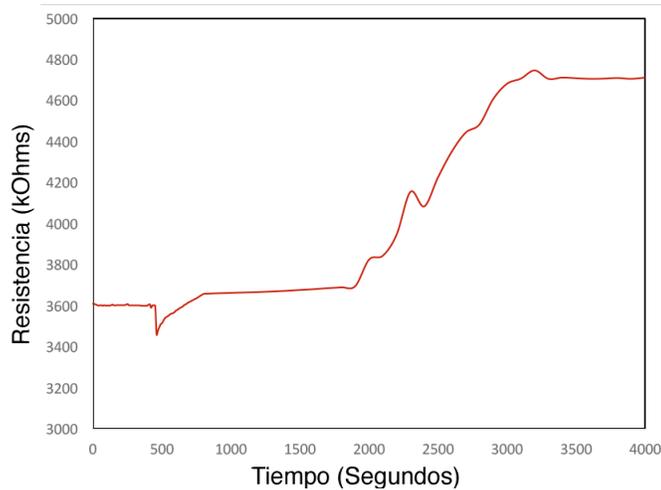


Figura 4.5. Medición de resistencia contra el tiempo de exposición al etanol; correspondiente al sensor realizado con Piridina al 1%.

El promedio de R_0 para este experimento de piridina al 1%, resultó de 3.601 MOhms y $\Delta R=1.105$ MOhms, dando como resultado un porcentaje de respuesta de Res=30%

El experimento llevado a cabo con material activo de pirazina al 1%, logró tener mucha menor resistencia, lo cual se traduce en una mejora en la sensibilidad del instrumento a captar señales. Obteniendo como resultado $R_0=5.292$ Ohms, $\Delta R=1.382$ Ohms y Res=26%

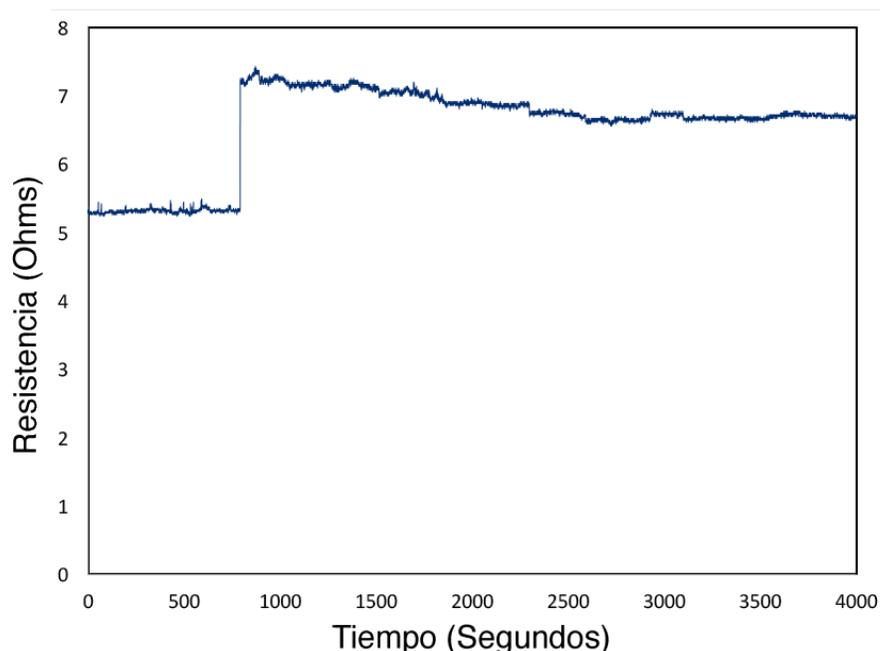


Figura 4.6. Resultado de la medición de resistencia del detector elaborado a partir de la muestra pirazina al 1%.

El sensor elaborado con pirrol al 1%, tomó más tiempo en alcanzar equilibrio en la resistencia, probablemente esto sea debido a lo discutido anteriormente, donde el tamaño de las partículas no es completamente homogéneo, creando espacios donde pudiera almacenarse carga impidiendo así que los electrones viajen libremente a través del material.

Como resultados de esta medición se obtuvo una resistencia inicial $R_0=282.2$ Ohms, cambio de resistencia $\Delta R=8.700$ Ohms y respuesta Res=3%.

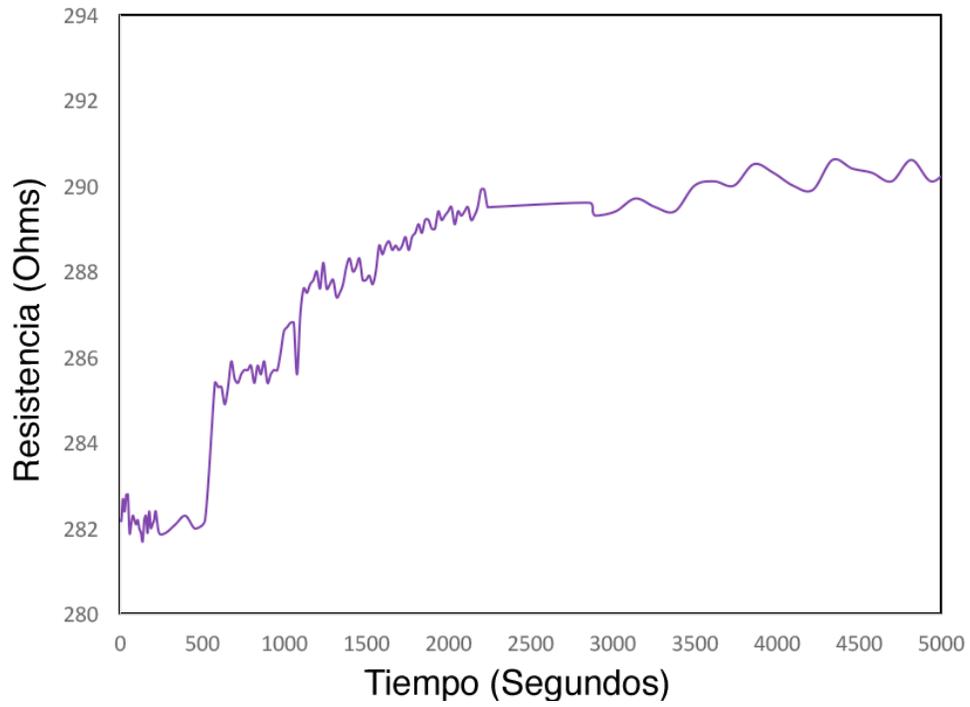


Figura 4.7. Medición de resistencia contra el tiempo de exposición al etanol; correspondiente al sensor de Pirrol al 1%.

Capítulo 5: Conclusiones y perspectivas

La síntesis de nanolistones grafénicos fue reproducida y se logró realizar un dopaje de los estos materiales a partir diferentes precursores de nitrógeno en un solo paso experimental de crecimiento de las nanoestructuras, a través del método de deposición química de vapores asistido por aerosol, una metodología sencilla a temperaturas relativamente bajas y bajo costo en comparación de otras técnicas de síntesis de nanoestructuras de carbono.

Análisis por medio de microscopía electrónica de barrido reveló que el material sintetizado se conformaba mayormente de nanolistones en la mayoría de las muestras y mostró la presencia de hierro acumulado de la síntesis para algunas muestras y los resultados de EDS lo confirmaron.

El análisis de espectroscopía Raman indicó la presencia de materiales basados en carbono con distintos niveles de cristalinidad a través de las bandas D, G y 2D. Dando lugar también a la posible existencia de nanotubos de una sola capa u otro fenómeno digno de ser investigado en trabajo a futuro.

Los análisis de XPS confirmaron la exitosa adición de nitrógeno, aunque en pocas cantidades, en el material, dando lugar a una forma de controlar las propiedades electrónicas del material para distintas aplicaciones.

La morfología del material recolectado de la síntesis consistió de hojuelas grisáceas que al ser diluidas en alcoholes muestran una buena dispersión excepto para el caso de Pirrol al 1%, el cual después de ser observado en el microscopio óptico, indica una pobre homogenización de las partículas en suspensión, lo cual pudo ser confirmado en SEM debido a la carga generada sobre la muestra lo cual impedía obtener una buena resolución de imagen.

Los elementos de sensado, fueron diseñados y fabricados durante la elaboración de esta tesis, logrando crear un desarrollo experimental flexible que permitirá realizar pruebas en trabajos futuros relacionados a la detección de vapores dentro del laboratorio.

Resultados de las mediciones de sensado brindan un enfoque parcial sobre la capacidad de los listones grafénicos en la detección de especies químicas que dan pie a continuar con los análisis de diversas pruebas con compuestos que resultan de interés para el desarrollo de nuevos dispositivos de detección.

Estudios más profundos son necesarios para tener una caracterización completa del desempeño de los nanolistones como material de detección, es decir, establecer rangos más amplios en partes por millón a detectar, así como diversas mezclas de gases para conocer a fondo la sensibilidad, rango de respuesta y selectividad de los sensores.

Referencias

- [1] J. X. J. Zhang and K. Hoshino, "Introduction to Molecular Sensors," *Mol. Sensors Nanodevices*, pp. 1–42, 2014.
- [2] and E. C. Ian F. Akyildiz, Weilian Su, Yogesh Sankarasubramaniam, "A Survey on Sensor Networks," *Ieee Wirel. Commun.*, no. February, pp. 104–111, 2010.
- [3] R. Gravina, P. Alinia, H. Ghasemzadeh, and G. Fortino, "Multi-sensor fusion in body sensor networks: State-of-the-art and research challenges," *Inf. Fusion*, vol. 35, pp. 68–80, 2017.
- [4] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 2–14, 2005.
- [5] Z. Gao *et al.*, "Fiber gas sensor-integrated smart face mask for room-temperature distinguishing of target gases," *Nano Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 511–519, 2018.
- [6] H. Debéda, D. Rebière, J. Pistré, and F. Ménill, "Thick film pellistor array with a neural network post-treatment," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 27, no. 1–3, pp. 297–300, 1995.
- [7] R. Lucklum and P. Hauptmann, "The quartz crystal microbalance: mass sensit," *Sensors Actuators B*, vol. 70, pp. 30–36, 2000.
- [8] P. Tobias *et al.*, "Response of metal-insulator-silicon carbide sensors to different components in exhaust gases," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 47, no. 1–3, pp. 125–130, 1998.
- [9] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 147–155, 1991.
- [10] D. Kohl, "Function and applications of gas sensors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 19, p. R125, 2001.
- [11] L. Atzori, A. Iera, and G. Morabito, "The Internet of Things: A survey," *Comput. Networks*, vol. 54, no. 15, pp. 2787–2805, 2010.
- [12] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature*, vol. 428, p. 911, Apr. 2004.

- [13] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, "Materials and Mechanics for Stretchable Electronics," *Science (80-.)*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–1607, 2010.
- [14] I. Rosales-Gallegos, J. A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, "Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 45, pp. 159–168, 2017.
- [15] Z. Yan, K. Nan, and J. A. Rogers, "Synthesis, Assembly, and Applications of Semiconductor Nanomembranes," *Silicon Nanomembranes Fundam. Sci. Appl.*, vol. 477, no. 7362, pp. 3–35, 2016.
- [16] A. J. Baca *et al.*, "Printable single-crystal silicon micro/nanoscale ribbons, platelets and bars generated from bulk wafers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3051–3062, 2007.
- [17] D.-Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, and J. A. Rogers, "A Stretchable Form of Single-Crystal," *Science (80-.)*, vol. 311, no. January, pp. 208–212, 2006.
- [18] Y. Sun, W. M. Choi, H. Jiang, Y. Y. Huang, and J. A. Rogers, "Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 3, pp. 201–207, 2006.
- [19] J. A. Fan *et al.*, "Fractal design concepts for stretchable electronics," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, 2014.
- [20] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [21] F. Schedin *et al.*, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 652, Jul. 2007.
- [22] D. C. Elias *et al.*, "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane," *Science (80-.)*, vol. 323, no. 5914, pp. 610–613, 2009.
- [23] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M. F. Crommie, "Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene," *Nat. Phys.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, 2009.
- [24] A. K. Geim, "Graphene : Status and Prospects," vol. 1530, no. 2009, pp.

1530–1534, 2014.

- [25] L. Brey and H. A. Fertig, “Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 23, pp. 2–6, 2006.
- [26] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann, “Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien,” *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, vol. 316, no. 3–4, pp. 119–127, 1962.
- [27] V. Choudhary, B. P. Singh, and R. B. Mathur, “Carbon Nanotubes and Their Composites,” *Synth. Appl. Carbon Nanotub. Their Compos.*, no. May, 2013.
- [28] M. Terrones *et al.*, “Graphene and graphite nanoribbons : Morphology , properties , synthesis , defects and applications,” 2010.
- [29] F. Cervantes-Sodi, G. Csányi, S. Piscanec, and A. C. Ferrari, “Electronic properties of chemically modified graphene ribbons,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 245, no. 10, pp. 2068–2071, 2008.
- [30] B. Biel, X. Blase, F. Triozon, and S. Roche, “Anomalous doping effects on charge transport in graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 9, pp. 1–4, 2009.
- [31] J. Kong *et al.*, “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors Nanotube Molecular Chemical Sensors Wires as,” vol. 287, no. 5453, pp. 622–625, 2012.
- [32] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, “Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 2000, pp. 1801–1805, 2000.
- [33] D. V. Kosynkin *et al.*, “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876, 2009.
- [34] M. W. C. C. Greenshields *et al.*, “Composites of polyvinyl alcohol and carbon (coils, undoped and nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes) as ethanol, methanol and toluene vapor sensors,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 11, pp. 10211–10218, 2011.
- [35] L. S. Panchakarla *et al.*, “Synthesis, structure, and properties of boron- and

- nitrogen-doped graphene,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 46, pp. 4726–4730, 2009.
- [36] S. Chatterjee, M. Castro, and J. F. Feller, “Tailoring selectivity of sprayed carbon nanotube sensors (CNT) towards volatile organic compounds (VOC) with surfactants,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 220, pp. 840–849, 2015.
- [37] W. S. Machado, P. L. Athayde, M. A. Mamo, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, “Hydrostatic pressure sensor based on carbon sphere – polyvinyl alcohol composites,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 11, pp. 1736–1739, 2010.
- [38] S. Dölle, B. D. Lechner, J. H. Park, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, and G. Scalia, “Utilizing the Krafft phenomenon to generate ideal micelle-free surfactant-stabilized nanoparticle suspensions,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 13, pp. 3254–3257, 2012.
- [39] B. K. Mutuma *et al.*, “Hollow carbon spheres and a hollow carbon sphere/polyvinylpyrrolidone composite as ammonia sensors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 6, pp. 2539–2549, 2017.
- [40] J. Campos-Delgado *et al.*, “Bulk Production of a New Form of sp^2 Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 9, pp. 2773–2778, Sep. 2008.
- [41] J. Ortiz-Medina *et al.*, “Nitrogen-doped graphitic nanoribbons: Synthesis, characterization, and transport,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 30, pp. 3755–3762, 2013.
- [42] M. Reyes-Reyes, J. A. Vila-Nio, R. López-Sandoval, and H. G. Silva-Pereyra, “Thermal stability of magnetite hexagonal nanoflakes coated with carbon layers,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 13, 2016.
- [43] A. Gizzatov, A. Dimiev, Y. MacKeyev, J. M. Tour, and L. J. Wilson, “Highly water soluble multi-layer graphene nanoribbons and related honey-comb carbon nanostructures,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 45, pp. 5602–5604, 2012.
- [44] J. W. Grate and M. H. Abraham, “Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays,”

- Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 85–111, 1991.
- [45] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007.
- [46] R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, and V. N. Popov, “Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 16, pp. 2–5, 2005.
- [47] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, 1997.
- [48] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, “Effects of varying the content of alcohol in the reaction mixture on the graphitization of MWCNTs and their surface functionalization,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 17, pp. 9783–9792, 2012.
- [49] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 358, no. 6383, pp. 220–222, 1992.
- [50] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, no. 1–2, pp. 49–54, 1995.
- [51] B. Bin Xia, W. Lenggono, and K. Okuyama, “Novel Route to Nanoparticle Synthesis,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 20, pp. 1579–1582, 2001.
- [52] “Characterization (materials science).” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Characterization_\(materials_science\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Characterization_(materials_science)).
- [53] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998.
- [54] “Optical microscope.” [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Optical_microscope.
- [55] “Scanning electron microscope.” .
- [56] “Raman scattering.” [Online]. Available:

https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_scattering.

[57] “Raman spectroscopy.” [Online]. Available:

https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy.

[58] “XPS.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/X-](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy)

[ray_photoelectron_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy).

[59] “EDS.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-](https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy)

[ray_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy).

Apéndice A: Técnicas de síntesis de nanoestructuras de carbono

El método de descarga de arco eléctrico, inicialmente se utilizó para producir fullerenos del tipo C60 y es la manera más común y, quizás, la más sencilla para sintetizar nanotubos de carbono. En este método dos barras de carbono (ánodo y cátodo) son colocadas en extremos de una cámara separados por una distancia aproximada de 1 mm. La cámara es sellada y llenada con un gas inerte, helio o argón, a baja presión. Algunas investigaciones muestran que también es viable sintetizar nanotubos de carbono usando esta misma técnica en presencia de nitrógeno líquido. Una corriente eléctrica directa de 50 a 100 A entre los electrodos de grafito y con aproximadamente una diferencia de potencial 20 volts entre ellos crea las condiciones para generar una alta temperatura de descarga entre los electrodos (~4000 K). La descarga vaporiza el ánodo y forma un depósito de nanoestructuras en el cátodo. La síntesis de nanotubos de carbono de varias capas a gran escala con la variante de la técnica de arco eléctrico fue reportada por primera vez por Ebbesenand y Ajayan en 1992 [49]. Un potencial de 18 V fue aplicado entre los electrodos en una atmósfera de helio con presión de ~500 Torr.

En el método de ablación por láser, un láser pulsado vaporiza un blanco de grafito que contiene pequeñas cantidades de catalizador, en general un metal de transición como el hierro, cobalto o níquel. El blanco de grafito es colocado dentro de un horno a una temperatura aproximada de 1200 °C en una atmósfera inerte, helio o argón. Las nanoestructuras crecen en una superficie de cobre enfriada por agua en un extremo del horno [50].

Para el método CVD, se utiliza un sustrato metálico, como oro, cobalto o níquel o una combinación de ambos. El tamaño de las nanoestructuras de carbono formadas, a través del crecimiento controlado, está relacionado con el tamaño de partículas de metal depositada sobre el sustrato. Para la formación de el nanotubo el sustrato es calentado usando un horno a una temperatura aproximada de 700 °C antes de la deposición de los vapores químicos. Para la síntesis de los nanotubos de carbono, se mezclan dos gases en un reactor, uno de ellos como gas de arrastre y proceso (tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno, etc.) y otro gas utilizado como fuente de carbono (por ejemplo, acetileno, etileno, etanol, metano, etc.). Los nanotubos crecen en el extremo donde se encuentra el catalizador metálico. El gas que contiene carbono se descompone sobre la superficie de las partículas metálicas catalíticas, donde se forman los nanotubos. Es posible que las partículas catalíticas permanezcan sobre las puntas de los nanotubos durante el crecimiento, o también pueden seguir sobre la base del nanotubo, dependiendo esto de la afinidad entre las partículas catalíticas y el sustrato. Un método sencillo y rápido, que es una variante de la metodología CVD, para la obtención continua, controlable y escalable de no únicamente nanoestructuras de carbono sino partículas de tamaños nanométricos en general es la descomposición de aerosol. En la descomposición de aerosoles, una solución de materiales precursores se pulveriza e introduce a un tubo de reacción, la introducción de solventes en estado líquido incrementan la formación de material y los procesos de cristalización. Esta metodología también se conoce como "spray pirólisis" y el material precursor es acarreado por un gas dentro de una zona a temperatura controlada donde rápidamente se calienta y se descompone para formar un polvo [51].

Apéndice B: Técnicas de caracterización

La caracterización de los materiales se refiere a la amplia generalización del proceso en el cual la estructura y propiedades de un material son medidas y sondeadas. Es un proceso fundamental en la ciencia de los materiales, sin el cual no habría un entendimiento claro acerca de la estructura y morfología de los diversos materiales, así como las diversas propiedades físicas, químicas, eléctricas y electrónicas de los materiales. Este proceso permite el uso de estos materiales en dispositivos por diseño. Algunos de los enfoques específicos de la caracterización de materiales se limitan a estudiar las propiedades estructurales y morfológicas al nivel microscópico de los materiales, mientras otros ayudan a establecer propiedades macroscópicas en los procesos de análisis de los materiales, incluyendo técnicas tales como pruebas mecánicas, ópticas y térmicas. De lo anterior observamos que la escala aplicable de estas técnicas de caracterización difieren, dependiendo de la propiedad que se desea observar, desde intervalos de ángstrom, para el estudio de átomos individuales y enlaces químicos, hasta centímetros, en la observación de estructuras de grano en algunos metales [52].

Durante el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo diversas síntesis de materiales nanométricos basados en carbono, para su posible aplicación en sensores. De aquí emana la necesidad de conocer sus propiedades físicas, químicas y electrónicas, su composición y sus características. En específico, la caracterización de nanotubos y otras nanoestructuras de carbono tiene la finalidad de identificar su morfología, sus dimensiones, su estructura, su composición química y sus diversas propiedades [53]. La investigación en nanociencias utiliza diversas técnicas como herramientas estandarizadas para el estudio y caracterización de las muestras sintetizadas y, con ello, lograr una aplicación adecuada a las diversas necesidades ambientales, de salud y tecnológicas de la humanidad. Las técnicas de caracterización utilizadas para las muestras

sintetizadas en este trabajo de tesis se enumeran en la Tabla 2.1 y son descritas con mayor detalle en este capítulo.

	Herramienta	Parámetros
Microscópicas	Microscopía óptica	Cualificación de dispersión
	SEM	Morfología
Espectroscópicas	Raman	Identificación de enlaces químicos
	XPS	Composición química, estado de oxidación y composición elemental
	EDS	Composición química

Tabla B.1. Comparativo de herramientas de caracterización e información que brindan.

B.1 Microscopía óptica

El microscopio óptico es un instrumento que utiliza luz visible y un sistema de lentes para magnificar imágenes de objetos pequeños. Los microscopios ópticos son el diseño más antiguo de un microscopio, sus versiones más básicas pueden ser tan sencillas como una sola lente, mientras que algunos diseños complejos tratan de mejorar la resolución y el contraste de la muestra. La imagen de un microscopio óptico puede ser capturada por detectores fotosensibles para generar una micrografía. Usualmente en microscopios modernos, las capturas se logran gracias a sensores basados en semiconductores de óxidos metálicos complementarios (CMOS) o basados en dispositivos de carga acoplada (CCD) para obtener imágenes digitales.

Un microscopio compuesto utiliza una lente cerca del objeto a observar, denominada lente objetivo, para así colectar la luz, la cual enfoca una imagen real del objeto dentro del microscopio. Esta imagen es luego magnificada por una segunda lente, denominada ocular, o grupo de lentes, que da al observador una imagen invertida virtual del objeto (Fig. 2.1). El uso de la combinación de ocular y

objetivo permite mucha mayor magnificación y también permite distintas configuraciones de iluminación. Estas técnicas permiten modificar el camino óptico que toma la luz dentro del microscopio para crear imágenes de mayor contraste. Algunas de estas configuraciones de iluminación son usando luz polarizada o campo claro, entre otras.

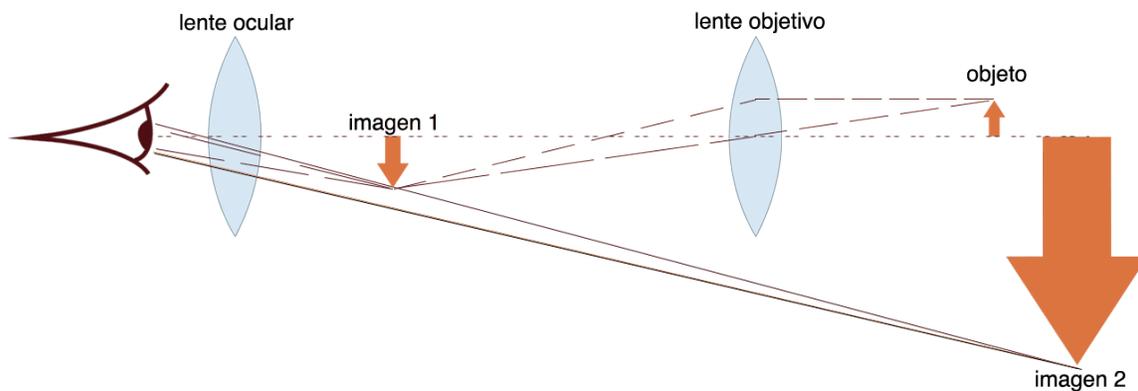


Figura B.1. Diagrama de un microscopio óptico compuesto con una lente cercana al objeto a observar para colectar la luz (objetivo) y se enfoca a una imagen real (imagen 1) del objeto dentro del microscopio. Esta imagen es luego magnificada por una segunda lente (ocular) que da al observador una imagen virtual aumentada del objeto (imagen 2).

La microscopía de campo claro es la más simple de todas las técnicas de iluminación usadas en la microscopía óptica. En campo claro, la iluminación es transmitida a través de la muestra, por ejemplo iluminando por debajo de ésta y observado por encima, por medio de luz blanca. Una atenuación luminosa es causada en la luz transmitida en áreas densas de la muestra. Una variante de esta técnica de iluminación es la microscopía de luz polarizada. La configuración más sencilla incluye la iluminación de la muestra con luz polarizada y/o la luz directamente transmitida por la muestra se bloquea parcialmente con un polarizador orientado a 90 grados de la iluminación [54].

B.2 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es un tipo de microscopía que usa un haz de electrones altamente energizados para iluminar un espécimen (muestra) y crear una imagen de gran magnificación. Los microscopios electrónicos tienen mayor

capacidad de resolución de imagen y magnificaciones, hasta más de dos millones de veces, que los microscopios ópticos. Los pasos básicos involucrados en todos los tipos de microscopios electrónicos son:

1. Formación de una corriente de electrones por una fuente de electrones y la aceleración de estas partículas cargadas hacia el espécimen a observar por medio de una diferencia de potencial eléctrico.
2. La corriente de electrones es confinada y enfocada utilizando aperturas metálicas y lentes magnéticas, convirtiendo la corriente de electrones en un haz fino, enfocado y monocromático.
3. Este haz se enfoca a la muestra utilizando lentes magnéticas
4. Ocurren interacciones dentro de la muestra irradiada, afectando así el haz de electrones.
5. Estas interacciones y efectos son detectados y transformados a una imagen.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio que genera imágenes de una muestra a partir del barrido de un patrón de un haz de electrones con alta energía (Fig. 2.2). Los electrones interactúan con los átomos de la muestra sobre la superficie produciendo señales que contienen información de la superficie tales como la composición, morfología de las estructuras que se encuentren sobre la superficie, topografía de la superficie de las películas y otras propiedades de la muestra tales como conductividad eléctrica.

Los tipos de señales producidas por SEM incluyen electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos, luz visible en muestras fluorescentes y electrones transmitidos (Fig. 2.3). Todos estos tipos de señales requieren detectores especializados que usualmente no se encuentran todos presentes en un mismo equipo. Para imágenes generadas por SEM, las muestras deben ser eléctricamente conductoras, al menos en su superficie, y eléctricamente aterrizadas para prevenir la acumulación de carga electrostática en la superficie[55].

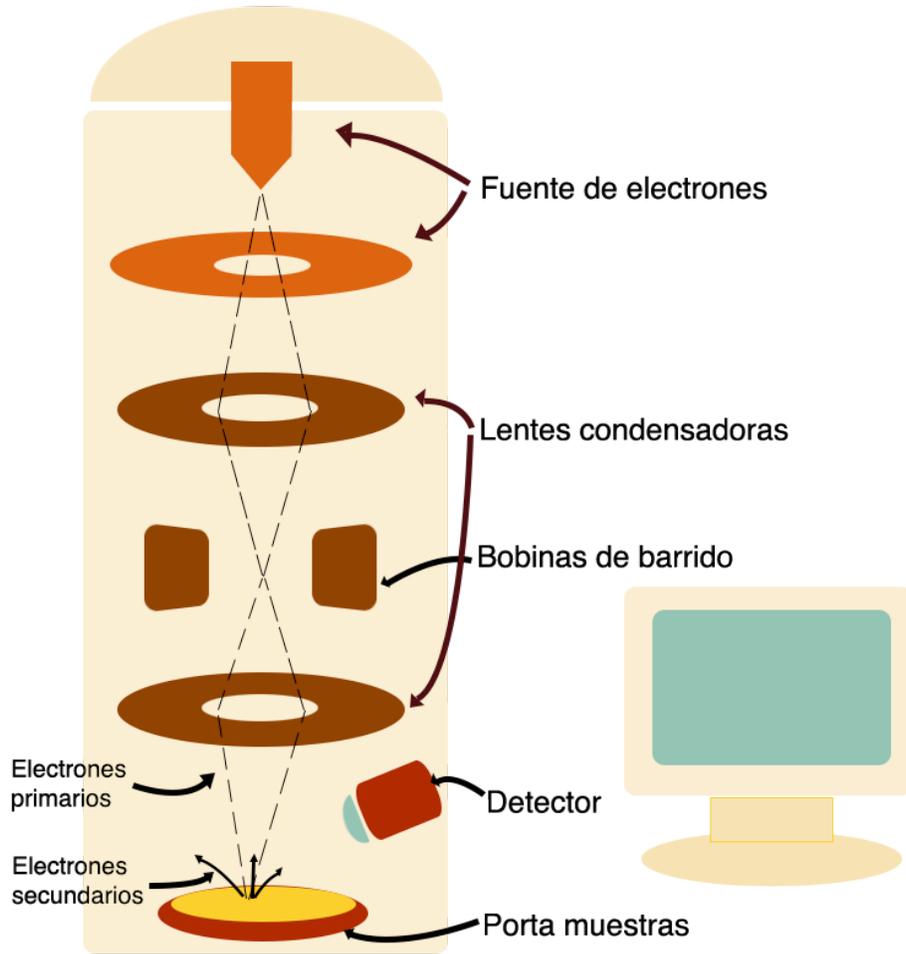


Figura B.2. Diagrama esquemático de funcionamiento y trayectoria de electrones dentro de un microscopio electrónico de barrido.

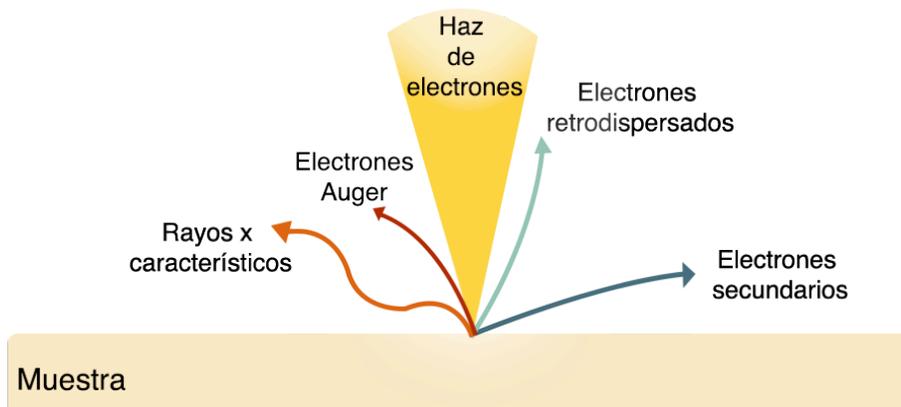


Figura B.3. Algunas interacciones del haz de electrones generado en un microscopio electrónico sobre la superficie de la muestra.

B.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman (nombrada en honor al físico hindú Sir C. V. Raman) es una técnica espectroscópica utilizada para observar los modos vibracionales, rotacionales y otros modos de baja frecuencia, es decir de baja energía, de un sistema. Esta herramienta de caracterización comúnmente se utiliza en física y química para identificar los enlaces atómicos en sólidos, líquidos, nanoestructuras o moléculas individuales, ya que para cada ambiente químico en que se encuentren los átomos existen modos vibracionales específicos, como una huella estructural. Por ejemplo, esta metodología permite identificar la estructura gráfica de las estructuras amorfas o de las tipo diamantes por diferencias en la energía excitación de los modos vibracionales de los átomos de carbono. La dispersión elástica de luz o dispersión Raman es el fenómeno que se utiliza en la espectroscopía Raman. Esta técnica consiste en excitar la muestra usando luz monocromática, usualmente de una fuente láser, la cual interacciona con vibraciones moleculares, fonones u otras excitaciones que existan en el sistema. Estas interacciones luz-materia dan como resultado que la energía de los fotones del láser disminuya (modo Stokes) o aumente (modo anti-Stokes). Este corrimiento de energía da información acerca de los modos vibracionales excitados en la muestra (Fig. 2.4). El efecto Raman se basa en la interacción entre la nube de electrones de una muestra y el campo eléctrico externo aplicado por una luz monocromática, la cual crea un momento dipolar inducido en la molécula. Para que los modos vibracionales sean observables utilizando la espectroscopia Raman es necesario que los modos excitados sean polarizables por un campo eléctrico externo. En general, se busca que la luz incidente utilizada no genere excitaciones de los niveles energéticos de molécula o del sistema bajo estudio para evitar la dispersión Rayleigh, en consecuencia, no puede haber transiciones reales entre los niveles energéticos del sistema bajo estudio[56].

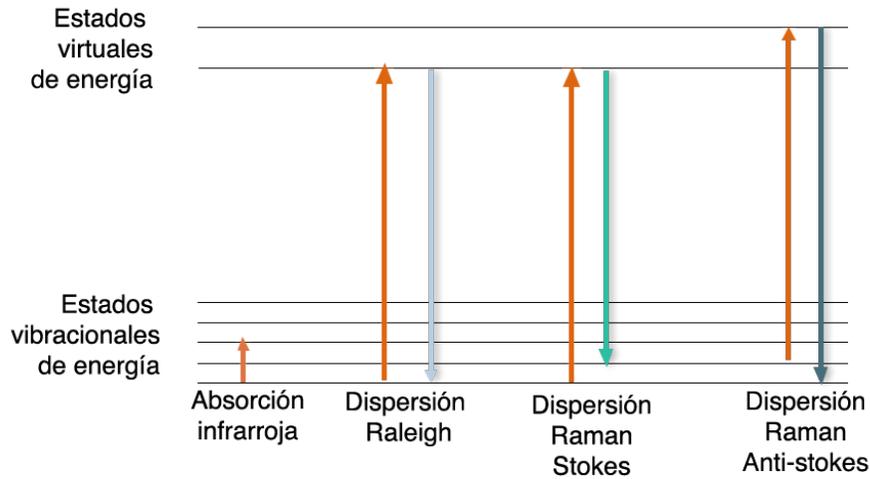


Figura B.4. Diagrama de nivel de energía de los estados implicados en la señal Raman.

Típicamente en esta metodología, una muestra es irradiada con una luz láser y la radiación electromagnética del punto iluminado es colectada por una lente y enviada a un monocromador. Radiación elásticamente dispersada a la longitud de onda correspondiente a la línea del láser usado es descartada, por medio de un filtro pasa banda, mientras el resto de la luz colectada es dispersada en un foto detector (Fig. 2.5)[57].

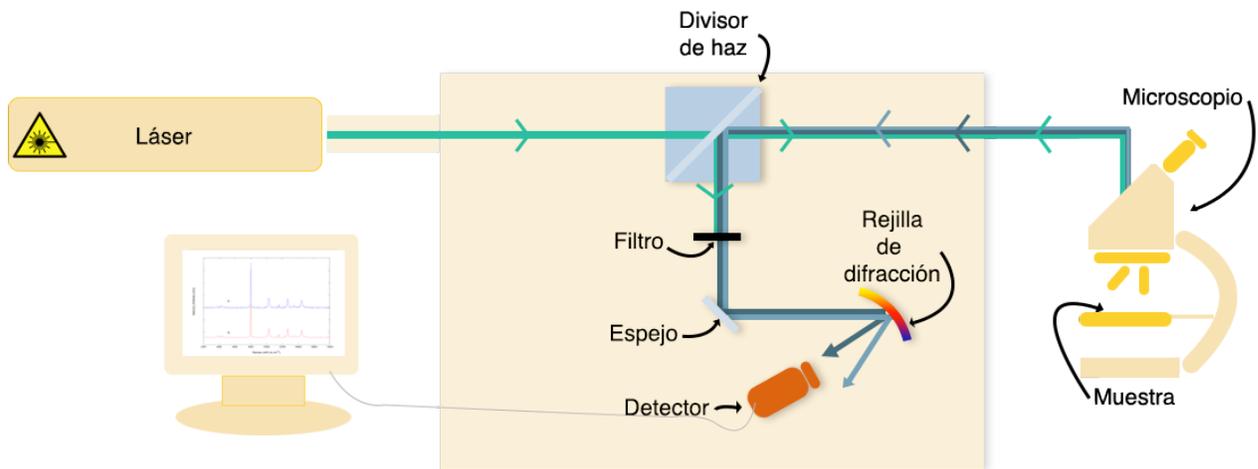


Figura B.5. Esquema de funcionamiento de un espectroscopio Raman.

B.4 XPS

La espectroscopía de electrones foto emitidos por rayos X (XPS) es una técnica analítica de superficie basada en el efecto fotoeléctrico. Cada átomo en la superficie tiene electrones en capas internas con una energía de enlace característica. Esta energía es igual, conceptualmente, a la energía de ionización de dicho electrón.

Cuando un haz de rayos X, en general monocromático, es dirigido hacia la superficie de la muestra, la energía de los fotones de rayos X es absorbida completamente por los electrones de las capas internas de los átomos superficiales de la muestra. Si la energía absorbida ($h\nu$) de los fotones de rayos X incidentes (usualmente provenientes de un blanco de magnesio o aluminio bombardeado por electrones acelerados por una diferencia de potencial eléctrico) por los átomos superficiales de la muestra, entre 0 y 10 nm, es lo suficientemente grande, estos electrones se liberarán del átomo y serán emitidos fuera de la superficie de la muestra donde serán separados por su energía a través de un analizador hemisférico y recolectados por un detector (Fig. 2.6). El electrón emitido por la absorción de la energía del fotón de rayos X con energía cinética E_k es denominado fotoelectrón. La energía de enlace, E_b está dada por la relación

$$E_b = h\nu - E_k \quad (2.1)$$

El electrón interno de un elemento tiene una energía de enlace única, lo cual la caracteriza como una huella dactilar. Gracias a ello es que todos los elementos a excepción del hidrógeno y helio pueden ser identificados midiendo la energía de enlace de sus electrones cercanos al núcleo.

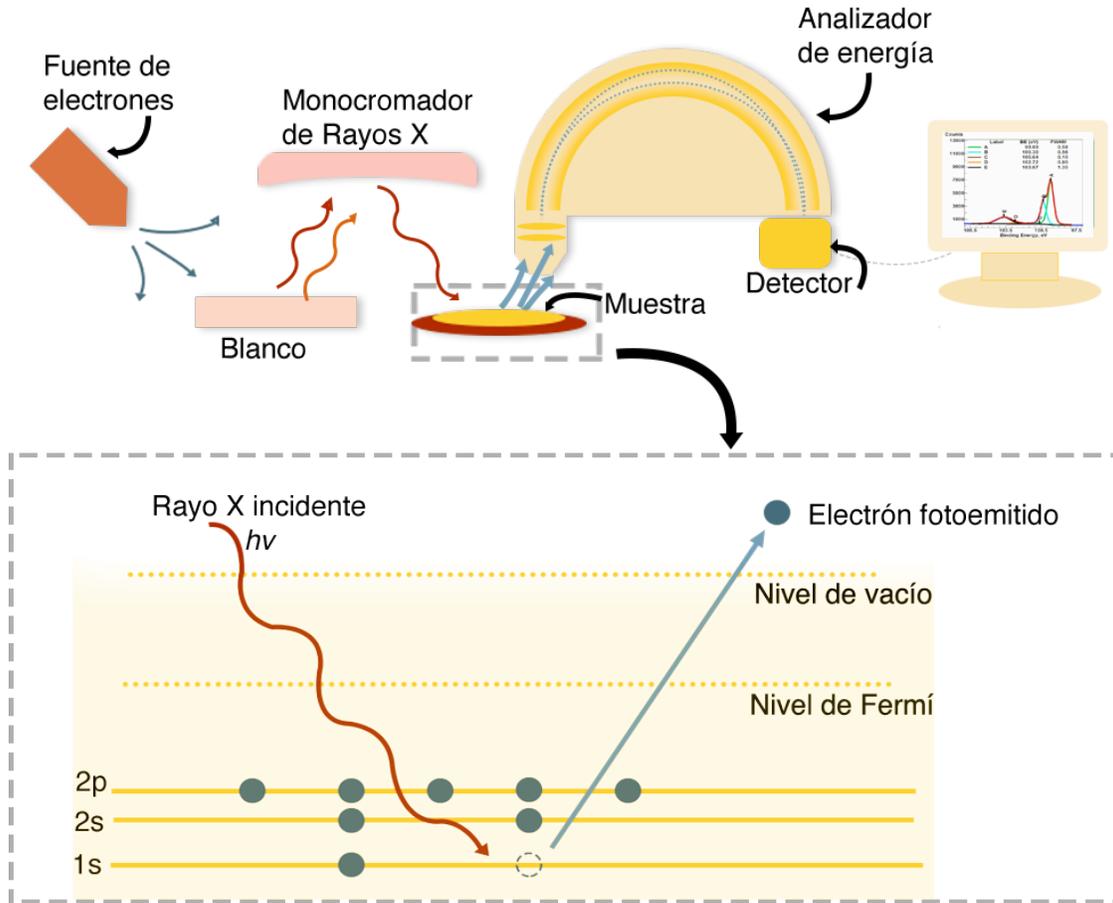


Figura B.6. Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS (arriba) y principio de funcionamiento del efecto fotoeléctrico (abajo).

Más allá de identificar los elementos, la energía de enlace del electrón está estrechamente ligada con el ambiente químico del átomo que lo contiene; el mismo átomo ligado a otro átomo conlleva a un cambio pequeño pero cuantificable en la energía de enlace del electrón. Como el número de fotoelectrones emitidos es directamente proporcional a la concentración atómica de ese elemento en la muestra, el XPS no solo es utilizado para la identificación de elementos sino para cuantificar la composición química de la muestra[58].

B.5 EDS

Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS, EDX o EDAXS) es una técnica analítica utilizada para identificar la composición elemental o caracterización química de un punto o un área en una muestra. El sistema de

análisis EDS funciona como una característica integrada en la mayoría de los microscopios electrónicos SEM (Figs. 2.2 y 2.3). Durante el análisis, la muestra es bombardeada por el haz de electrones generado por la fuente del microscopio electrónico, los electrones colisionan e interaccionan con los electrones de los átomos que componen la muestra causando que algunos dejen espacios sin ocupar de las bandas de energía correspondientes a los niveles electrónicos. Estos espacios vacíos son eventualmente ocupados por electrones de mayor energía, y para lograr esto, el exceso de energía del electrón se libera por medio de la emisión de fotones de rayos X. La cantidad de energía liberada por el electrón depende del estado de energía originario del electrón. Por ello, los electrones de cada elemento liberan cantidades específicas de energía durante este proceso. El número y la energía de los rayos X emitidos por el espécimen pueden ser entonces medidos por un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X[59].

Apéndice C

Experimentos descritos en este trabajo de tesis están basados primordialmente en la premisa de que es posible lograr un dopaje de nanolistones grafiticos a través del método de deposición química de vapores del tipo spray pirólisis[41] mencionado en el Capítulo 3. Algunas de las bondades de esta metodología experimental son entre otros el bajo costo, en relación a otros métodos, y la cantidad de parámetros que pueden ser variados y ajustados para obtener diversas morfologías y nanoestructuras[51].

En este apéndice se enumeran diversos procesos de síntesis que se realizaron antes de la síntesis de las nanoestructuras utilizadas en esta tesis. Estos experimentos fueron de gran utilidad tanto para comprobar la reproducibilidad de las nanoestructuras así como para tener una visión más amplia del proceso de síntesis y el rol jugado por los átomo de S del tiofeno en la morfología de las muestras.

Campos-Delgado y colaboradores publicaron una metodología experimental para la elaboración en bulto de nanolistones grafiticos a partir del método CVD asistido por aerosol[40] usando un generador ultrasónico de 0.8 MHz. En ese artículo se menciona el uso de dos hornos dispuestos en línea, ambos a una temperatura de 950°C, y como mezclas de reacción se usaron 0.266 ml de tiofeno, 280 ml de etanol y 2.8 g de ferroceno. Uno de los problemas al usar tales cantidades de mezcla de reacción, es que solamente se obtiene alto contenido de nanolistones con poco material amorfo para mezclas de reacción recién preparadas, no oxidadas. Además de que se usan solamente alrededor de 20 ml en los experimentos, por lo que el resto se desperdicia. Proporciones equivalentes fueron usadas en esta tesis, donde la mezcla de reacción fue establecida a 11 ml, consumiendo toda la disolución. Esta baja cantidad de material permitió realizar varios experimentos y así corroborar cuestiones de reproducibilidad en diferentes condiciones experimentales.

El primer proceso de síntesis se realizó bajo proporciones equivalentes a la de Campos-Delgado y el horno mencionado en el capítulo 3 (utilizado en todas las

síntesis) fue calentado en la zona 1 a 950 °C. El resultado experimental fue que al raspar el tubo alrededor de la zona 1, se obtuvieron hojuelas plateadas que fácilmente se desprendían de las paredes del tubo (Figura A1). Este tipo de morfología se observó en la mayoría de los experimentos. La caracterización en SEM mostró que se componen principalmente de nanolistones grafiticos.

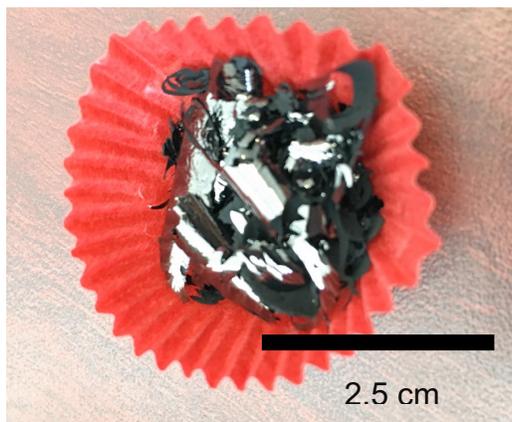


Figura C.1. Fotografía de la muestra de nanolistones prístinos obtenida tras la síntesis.

El único análisis realizado a esta muestra fue de microscopía electrónica de barrido para verificar su morfología. Las imágenes corroboran un buen crecimiento de nanolistones similares a los mencionadas por Campos-Delgado y colaboradores. Estas nanoestructuras presentan corrugaciones en la superficie y sus dimensiones van de algunas decenas de nanómetros a lo ancho y hasta algunas micras de largo (Fig. A2 a); mientras que en algunas micrografías se logra distinguir cierta transparencia de los listones, lo cual es indicio de que sus espesores son de dimensiones atómicas (Fig. A2 b).

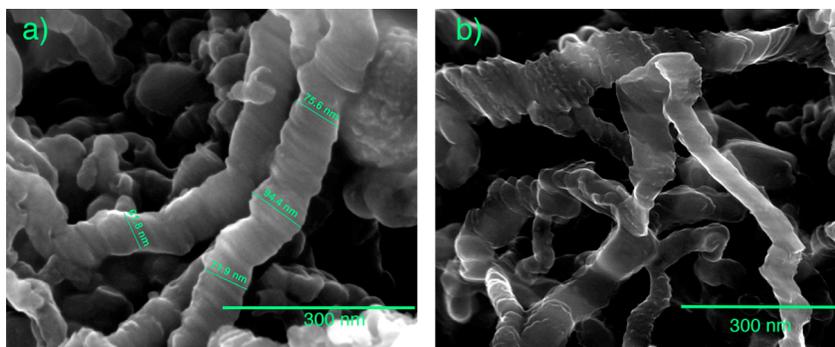


Figura C.2. Micrografías SEM de nanolistones prístinos: (a) escalas a lo ancho de los listones (b) listones que presentan transparencia, imagen tomada a 20 kV de aceleración de haz (a diferencia de 5 kV utilizados en el resto de las imágenes).

En la literatura se dice que el uso de tiofeno en la síntesis no sólo favorece el crecimiento de los nanolistones, sino que sin este compuesto, específicamente en bajas concentraciones, hay una ausencia de nanolistones en la muestra. Para comprobar esta hipótesis se realizaron variantes con las concentraciones de tiofeno: primero aumentando cinco veces la concentración de tiofeno (Tiof x5), después, diez veces la concentración original (Tiof x10) y por último se aumentó al doble la concentración tanto de tiofeno como el ferroceno (Tiof/Fecp₂ x2), estas muestras fueron también analizadas por SEM y Raman (Figs. A3 y A4 respectivamente).

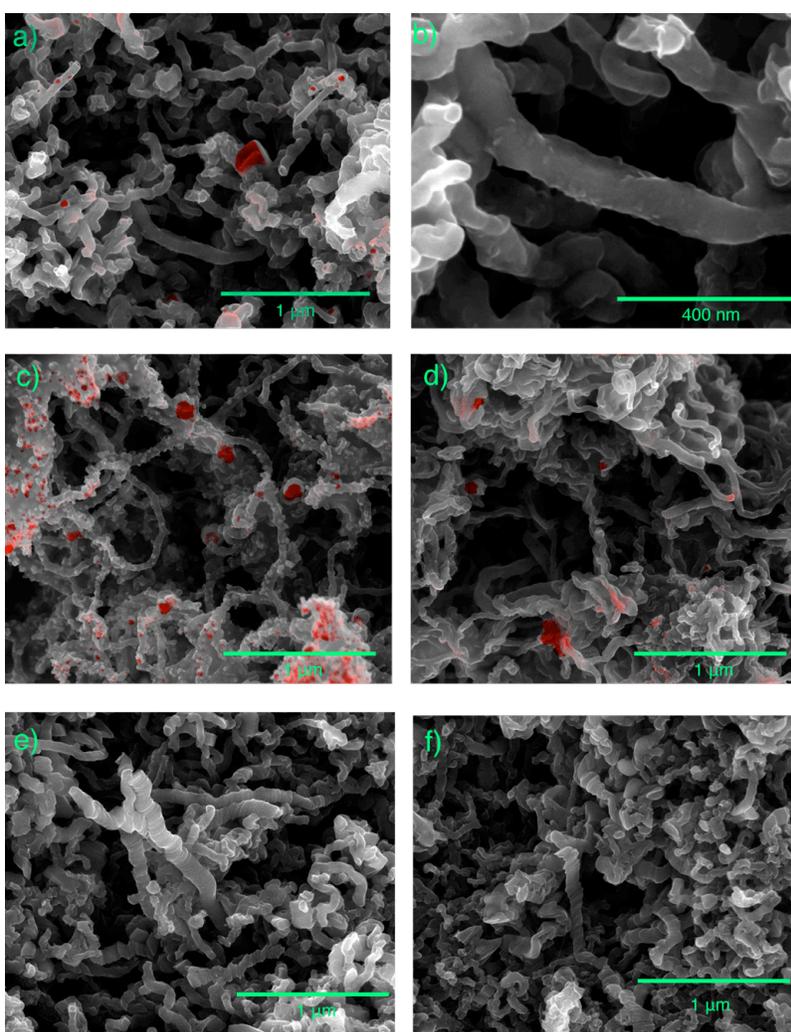


Figura C.3. Micrografías SEM de los materiales obtenidos de los experimentos al variar concentraciones de precursores: (a) y (b) Tiof x5, (c) y (d) Tiof x10, y (e) y (f) Tiof/Fecp₂ x2.

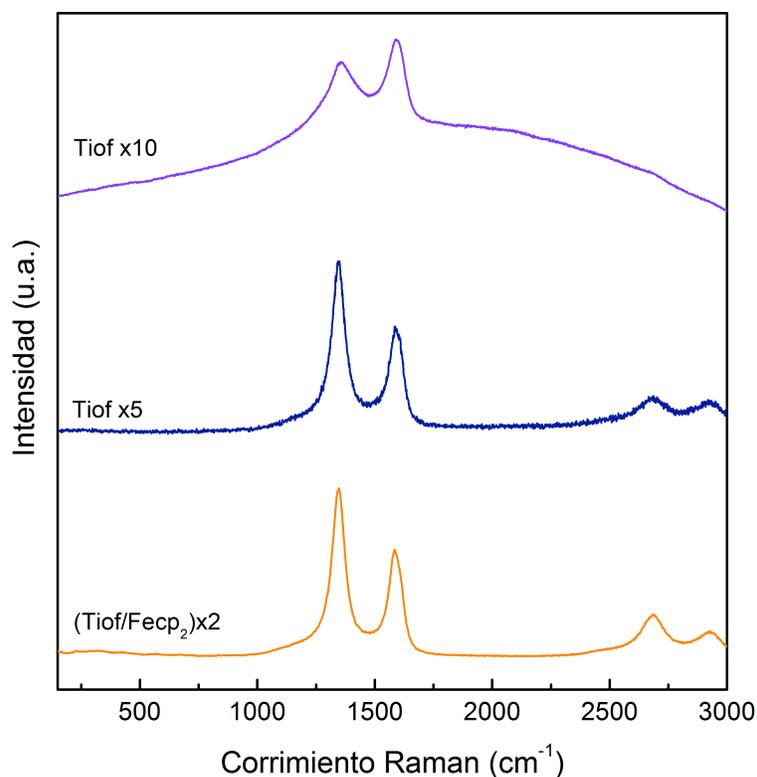


Figura C.4. Espectros Raman realizados a las muestras con variantes de precursores.

De los resultados de SEM realizados a las muestras, se logra apreciar en las imágenes que al aumentar cinco veces la cantidad de tiofeno las morfologías comienzan a variar. Dando lugar quizás a un incremento en el espesor de los nanolistones, a tal grado que éstas comienzan a presentar curvaturas, creando fibras o tubos. Estas curvaturas en las estructuras en principio provocan que la intensidad del espectro Raman disminuya, así como la definición de la banda resonante 2D debido a los enlaces de carbono continuos a lo largo y ancho de las fibras. En las micrografías SEM del experimento Tiof x10, se observa un decorado de hierro (partículas rojas en la imagen) sobre lo que pudieran parecer nanotubos. El espectro Raman de esta muestra aparentemente tuvo un efecto de fluorescencia. Este fenómeno se suele encontrar en muestras contaminadas o inmersas en una matriz. El espectro Raman de la muestra con cinco veces la cantidad de tiofeno (Tiof x5) no parece mostrar importantes cambios, probablemente esto se deba a que la cantidad de este compuesto es aun muy bajo como para generar los efectos observados en Tiof x10. La muestra Tiof/Fecp₂

x2 presenta resultados Raman y SEM semejantes a los resultados anteriores. Sin embargo, las morfologías preferentes de esta muestra son nanolistones, sin la presencia de hierro aparente ni nanotubos en primera instancia.

Otro experimento elaborado para probar el papel del tiofeno en la síntesis fue bajo las condiciones experimentales de los nanolistones con pirrol al 1% v/v pero la variante fue que la síntesis se llevó a cabo sin tiofeno. Solo se realizaron imágenes SEM que demuestran que evidentemente los listones no se forman y en su lugar, fibras decoradas de partículas de hierro predominan la muestra (Fig A5).

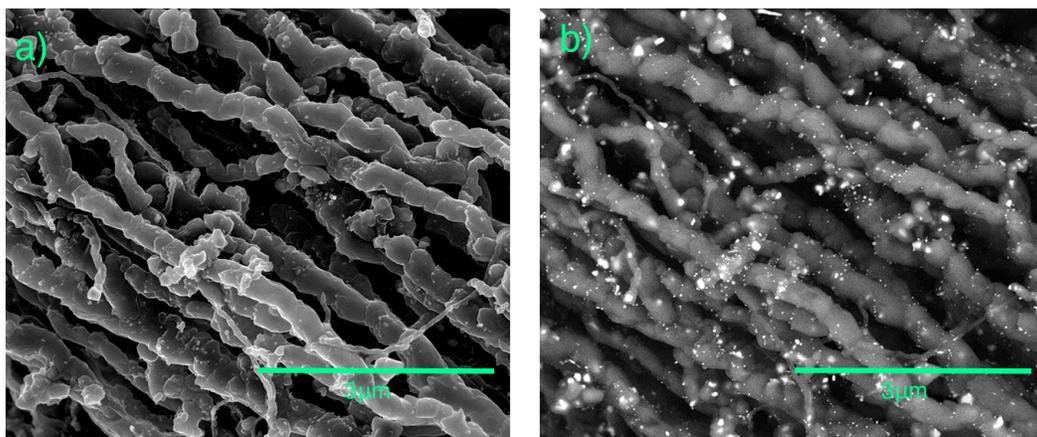


Figura A5. Imágenes SEM del experimento Pirrol 1% sin tiofeno en la síntesis: (a) micrografía de electrones secundarios y (b) micrografía de electrones retrodispersados en la misma zona que (a).

En conclusión, el uso de tiofeno en la síntesis no tan solo es importante por si sola para el correcto crecimiento de listones, sino su concentración con respecto al hierro es un parámetro importante para la generación de este tipo de morfologías, lo cual sugiere que en alguna etapa de la síntesis es probable que se generen enlaces Fe-S, aunque esto resultaría complicado de analizar debido a la baja concentración de tiofeno utilizada en la síntesis.

Apéndice D

La resistencia como factor de cambio ante la respuesta macroscópica de detección del sensor, fue medida a través de un circuito electrónico denominado divisor de voltaje, éste es un circuito pasivo (sin necesidad de potencia externa) lineal que produce una salida de voltaje (V_{out}) la cual es una fracción del voltaje de entrada (V_{in}). La división de voltaje es el resultado de distribuir el voltaje de entrada a través de los componentes del divisor.

En su caso más general, un divisor de voltaje es creado al conectar dos impedancias eléctricas en serie, como se muestra en la Fig. B1. El voltaje de entrada es aplicado entre las impedancias en serie Z_1 y Z_2 y la salida es el voltaje a través de Z_2 y tierra. Z_1 y Z_2 puede estar compuesto por cualquier combinación de elementos como resistores, inductores y capacitores. Un divisor resistivo es el caso en el que ambas impedancias, Z_1 y Z_2 , son puramente resistivas (Fig. B1 b).

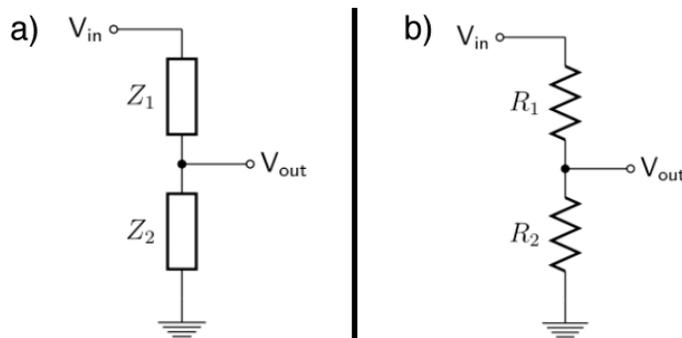


Figura B1. Esquema de conexión para un circuito divisor de voltaje (a) caso general con impedancias; (derecha) caso específico de componentes resistivos.

Si la corriente del cable de salida es cero, entonces la relación entre el voltaje de entrada, V_{in} , y el voltaje de salida, V_{out} , es:

$$V_{out} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{in} \quad (\text{B.1})$$

Si $R_1=R_2$, entonces

$$V_{out} = \frac{1}{2} V_{in} \quad (\text{B.2})$$

Resolviendo para R_1 :

$$R_1 = R_2 \frac{V_{in}}{V_{out}} - R_2 = R_2 \left(\frac{V_{in}}{V_{out}} - 1 \right) \quad (\text{B.3})$$

Ahora resuelta para R_2 :

$$R_2 = R_1 \frac{1}{\left(\frac{V_{in}}{V_{out}} - 1 \right)} \quad (\text{B.4})$$

En este caso cualquier relación V_{out}/V_{in} mayor a 1 no es posible. Esto quiere decir que utilizando resistencias únicamente no es posible tanto invertir el voltaje como incrementar el voltaje de salida a un valor mayor que el voltaje de entrada.

Estas mediciones de resistencia fueron llevadas a cabo por medio de la plataforma Arduino UNO, donde el voltaje de entrada al circuito divisor de voltaje corresponde a la salida de 5V incorporada en la tarjeta y el voltaje de salida del circuito, conectado a la entrada analógica A0 de la tarjeta Arduino. La tarjeta Arduino incorpora varios pines de entrada de voltaje analógico, conectados internamente a un convertidor analógico digital (CAD). El CAD de Arduino es un convertidor de diez bits, lo cual entrega un valor digital entre 0 a 1023. Se obtuvo este valor de lectura en una computadora a través de la función `analogRead()` (Fig. B2) para después ser interpretado por medio de las ecuaciones mencionadas para el divisor de voltaje. Consecuentemente si el voltaje de referencia es conocido (5V), es posible calcular el voltaje presente en la entrada analógica y la resistencia de respuesta del sensor (R_1) si se tiene un valor de resistencia conocida (R_2).

```

// Inicia la rutina:
void setup() {
  // Inicia la comunicación serial a 9600 bits por segundo:
  Serial.begin(9600);
}

// El ciclo de la rutina corre una y otra vez sin parar:
void loop() {
  // Lee la entrada analógica del pin A0:
  int sensorValue = analogRead(A0);
  // Envía el valor obtenido de la lectura al puerto serial USB:
  Serial.println(sensorValue);
  delay(1);      // Retraso entre lectura para crear estabilidad
}

```

Figura B2. Código en lenguaje de Arduino para la lectura de voltaje.

La segunda parte de la medición consta en hacer una interfase entre la tarjeta Arduino con la computadora y la conversión de los datos ya que la lectura del conversor analógico digital del Arduino envía una señal entre 0 a 1023 al puerto serial, es necesario tener este valor en unidades de volts para después hacer la conversión a Ohms con la siguiente ecuación y sustituida en la ecuación B.3.

$$V_{out} = \frac{A0 \times 5}{1023} \quad (B.5)$$

Estos pasos se logran haciendo uso del software de LabVIEW cuyo ambiente de programación gráfico permite la conexión con dispositivos de hardware a través de la interfase VISA, en la Figura B3, se enumeran los principales componentes del programa que permite la comunicación como se indican a continuación:

1. **VISA configure serial port VI.** Inicializa el puerto serial especificado por el nombre del dispositivo.
2. **Serial Instr.** Regresa el número de bytes disponibles en el puerto serial especificado y usado durante esa sesión.
3. **VISA Read.** Lee el número de bytes del dispositivo o interfase especificada por el nombre del dispositivo VISA y entrega los datos como una cadena de lectura.
4. **VISA Close.** Cierra la sesión del objeto especificado por el nombre del dispositivo VISA.

5. **String Subset, Decimal string to number.** Entrega la subcadena de una cadena de entrada comenzando desde el offset hasta una longitud específica y convierte los caracteres numéricos de una cadena a un decimal entero y lo entrega como un número.

6. **VoltsOhms subVI.** Convierte un valor dado de voltaje a Ohms en correspondencia con la ecuación B3.

7. **Wait (ms).** Espera el número especificado de milisegundos entre cada ciclo.

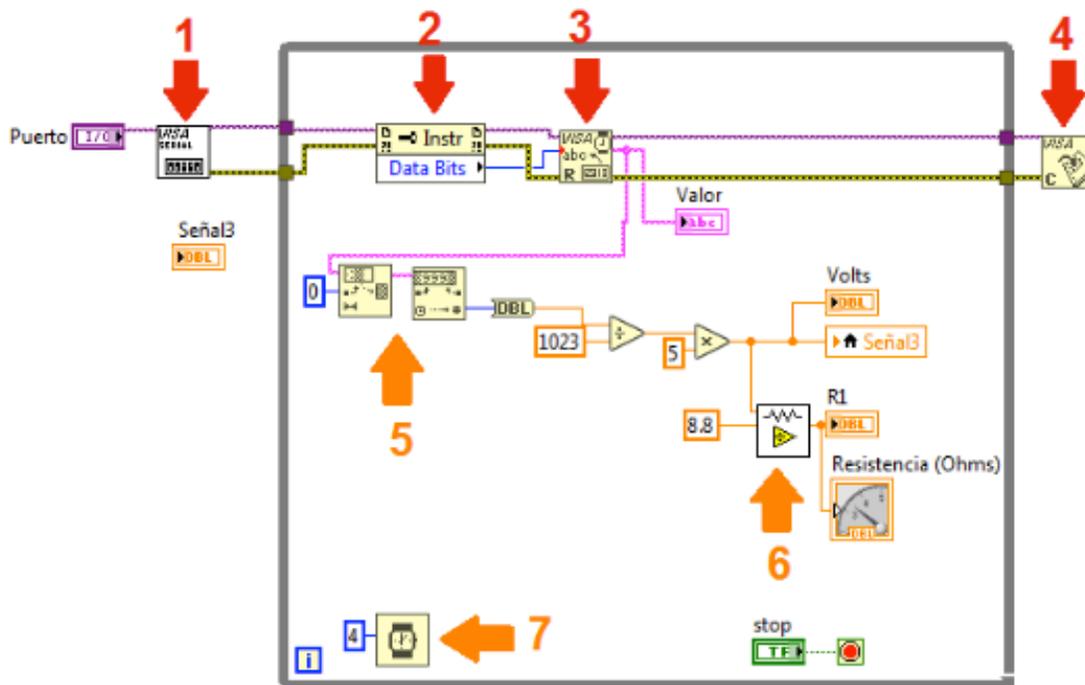


Figura B3. Diagrama de programa realizado en el software Labview para el procesado de la señal proveniente de la tarjeta Arduino.

Con estos procedimientos, en el panel frontal de la aplicación en Labview (Fig. B5) se presentan las siguientes funciones y herramientas:

1. Valor en bruto de los bytes leídos desde el puerto analógico A0 en el Arduino.
2. Indicador y control del puerto de comunicación USB al que se encuentra conectada la tarjeta.

3. Botón para detener la comunicación y cerrar la sesión actual con el Arduino y finalizar el programa.
4. Valor de lectura en Volts de la salida de voltaje a medir (V_{out}) y su representación gráfica contra el tiempo en milisegundos.
5. Valor de la resistencia a medir (R_1) en Ohms y un indicador de aguja que expresa el mismo valor.

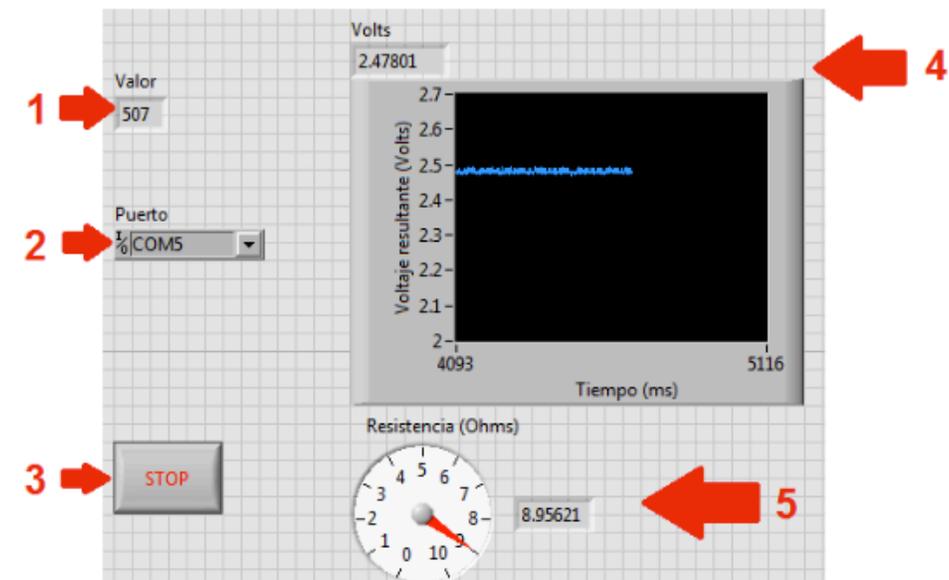


Figura B3. Panel frontal del programa elaborado en Labview, esta es la interfaz principal con el usuario, el valor entregado en el valor de Resistencia (Ohms) es el utilizado para la medición de los sensores.