

Capítulo 2

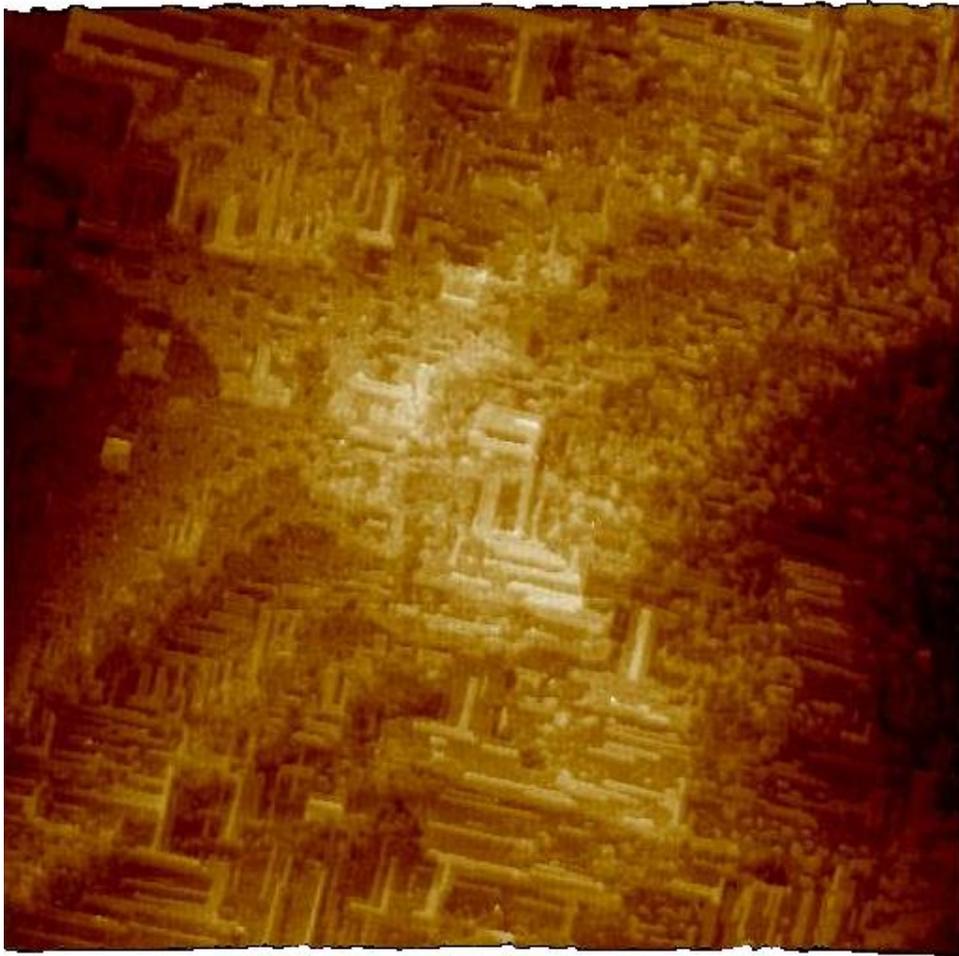
Técnicas experimentales

Se describen los fundamentos de las técnicas empleadas así como los equipos y las condiciones de operación de cada uno de ellos.

“Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht.”

Wolfgang Pauli

(“El volumen de los sólidos fue hecho por Dios, pero su superficie es obra del Diablo.”)



“Sympathy for the Devil”

The Rolling Stones (1968)

2.1 Métodos electroquímicos

2.1.1 Aspectos básicos

En los sistemas electroquímicos se estudian los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfaz entre fases químicas, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un *electrodo*) y un conductor iónico (un *electrolito*). La carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de electrones (y huecos) mientras que en la fase del electrolito, la carga es llevada por el movimiento de los iones.

Dos tipos de procesos ocurren en los electrodos. Un tipo comprende reacciones en donde las cargas, por ejemplo electrones, son transferidas a través de la interfaz metal-solución (**Figura 2.1**). La transferencia de electrones causa la oxidación o la reducción. Como estas reacciones están gobernadas por la ley de Faraday (la cantidad de reacción química causada por el flujo de corriente es proporcional a la cantidad de electricidad circulada), se llaman procesos faradaicos. Bajo algunas condiciones, una interfaz electrodo/solución mostrará un rango de potenciales donde no ocurren procesos de transferencia de carga porque dichas reacciones no son favorables termodinámica o cinéticamente.

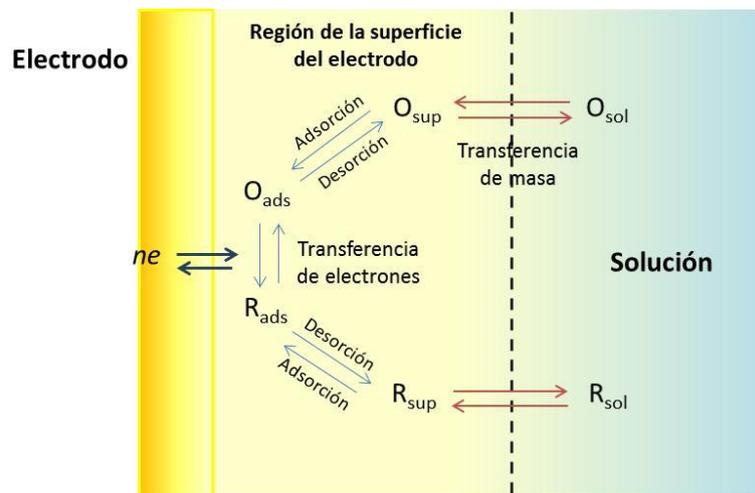


Figura 2.1. Esquema general de los fenómenos en la superficie de un electrodo.

Sin embargo, pueden ocurrir procesos como adsorción o desorción, y la estructura de la interfaz electrodo-solución puede cambiar con la variación del potencial o de la composición de la solución. Estos procesos se llaman no faradaicos. Aunque la carga no

cruce la interfaz, las corrientes externas pueden fluir (al menos transitoriamente) cuando el potencial, el área del electrodo o la composición de la solución cambian. Estos procesos dan origen a la denominada “corriente de doble capa”.

Las interfaces electrodo/electrolito exhiben una capacidad cuya magnitud refleja la distribución de iones en el lado de la solución de la interfaz. La doble capa de electrolito está compuesta por la capa de Helmholtz, una capa de iones y solvente en contacto físico con el electrodo, y la capa difusa, una capa de iones cercana al electrodo cuya concentración se desvía de la concentración en el seno de la solución (**Figura 2.2**).

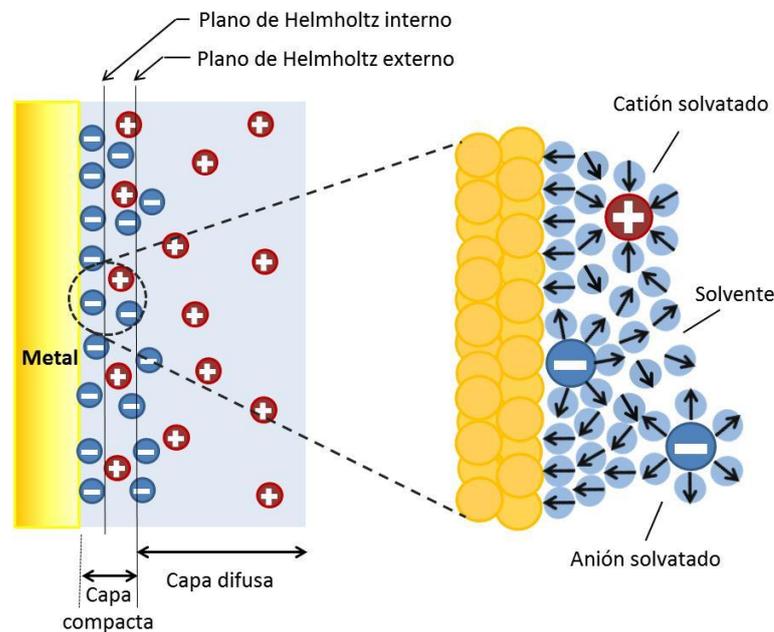


Figura 2.2. Modelo de la doble capa eléctrica en condición de adsorción específica de aniones.

Como no es posible experimentalmente tener una interfaz aislada, se estudian las propiedades de una colección de interfaces que se da a llamar *celda electroquímica*. Estos sistemas están definidos por al menos dos electrodos separados por una solución electrolítica. La diferencia de potencial entre los electrodos puede ser modificada por medio de una fuente de poder externa que produce una corriente que circula a través de las interfaces electrodo/solución en donde pueden ocurrir reacciones químicas.

La reacción química neta que ocurre en la celda está comprendida al menos por dos hemirreacciones independientes que describen los cambios químicos que ocurren en cada electrodo. La mayor parte del tiempo, uno está interesado sólo en una de estas

hemirreacciones y se denomina *electrodo de trabajo* (ET) al electrodo en donde ocurren. Para enfocarse en él, se estandariza la otra hemirreacción empleando un *electrodo de referencia* (ER) cuya composición de fases es esencialmente constante y su potencial de equilibrio no se modifica con el pasaje de corriente, es decir, es idealmente no polarizable. En este trabajo de Tesis se emplearon electrodos de calomel saturado (SCE) cuyos componentes son:



presentando un potencial de 0,242 V referido al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) al cual se le asigna arbitrariamente el valor 0 V. Como el electrodo de referencia tiene un potencial fijo y no circula corriente a través de este durante las medidas, cualquier cambio en el potencial aplicado a la celda modifica la polarización del electrodo de trabajo. Llevando el electrodo a potenciales más negativos, se aumenta la energía de los electrones en él, alcanzando así un nivel suficientemente alto para transferirse a estados electrónicos vacantes de especies en el electrolito. En ese caso, aparece un flujo de electrones desde el electrodo a la solución (*corriente de reducción*). De manera similar, la energía de los electrones en el metal (o semiconductor) puede ser disminuida imponiendo un potencial mayor; a cierto potencial aplicado los electrones de los solutos en el electrolito pueden ser transferidos hacia el electrodo, produciéndose procesos de *oxidación*. Los potenciales críticos en los cuales estos procesos ocurren están relacionados a los *potenciales standard*, E° , para las sustancias químicas específicas en el sistema.

Para el diseño de la celda electroquímica se deben combinar diferentes elementos, tales como la cuba electrolítica, el material de los electrodos y los circuitos de corriente, con el fin de estudiar los cambios en el electrodo de trabajo de manera reproducible. Uno de los arreglos más empleados en los experimentos electroquímicos es la celda de tres electrodos (**Figura 2.3**). En esta configuración, la corriente pasa del electrodo de trabajo al electrodo auxiliar o *contraelectrodo* (CE), que se confecciona con un material, como por ejemplo Pt, que no produzca sustancias interferentes por electrólisis. El dispositivo que mide la diferencia de potencial entre ET y ER tiene una alta impedancia, por lo tanto, la cantidad de corriente que circula entre ellos es insignificante. Los tres electrodos se encuentran sumergidos en la solución electrolítica que completa el circuito.

Existen diversos métodos de medida por control de las distintas variables (potencial, corriente, impedancia, tiempo) dando origen a diferentes técnicas. Por ejemplo, se puede medir la corriente en función del tiempo o del potencial, manteniendo el potencial constante o variándolo de forma predeterminada con el tiempo. En este trabajo de Tesis se empleó la técnica de voltamperometría cíclica, cuya metodología describiremos a continuación.

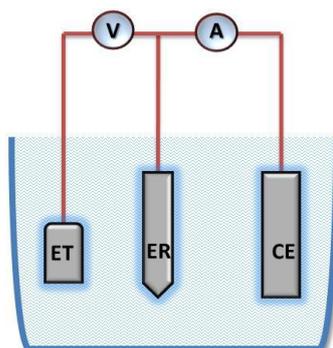


Figura 2.3. Arreglo de la celda de tres electrodos.

2.1.2 Voltamperometría cíclica

Esta técnica permite estudiar las propiedades redox de compuestos químicos y de estructuras de la interfaz. Es una herramienta importante para determinar los potenciales redox formales,^a para la detección de reacciones químicas que preceden o siguen a una reacción electroquímica y para la evaluación de la cinética de transferencia de carga.

Cuando se grafica la corriente en función del potencial, se obtienen curvas (i vs. E) que brindan información acerca de la naturaleza de la solución y los electrodos y acerca de las reacciones que ocurren en las interfaces. El número de electrones que cruza la interfaz está relacionado estequiométricamente con la reacción química y se mide en términos de la carga total, Q , que pasa por el circuito. La corriente, i , es la velocidad del flujo de la carga (o electrones).

En voltamperometría cíclica, el potencial aplicado se varía con el tiempo, a una velocidad ($v = \Delta E/\Delta t$) determinada, mediante el uso de un *potenciostato*. Para las medidas que se llevaron a cabo en este trabajo se utilizaron variaciones lineales como las que se

^a Aunque los potenciales normales son cantidades fundamentales para todos los cálculos termodinámicos, en la práctica suelen utilizarse los *potenciales formales*. Los potenciales formales difieren de los potenciales normales ya que los coeficientes de actividad, γ_i , se alejan de la unidad y debido a la presencia de reacciones paralelas, que modifican las concentraciones de las especies reactivas.

muestran en la **Figura 2.4a**, de modo tal que la curva de barrido es triangular: se comienza a un potencial dado, se llega a un potencial final y luego se retorna al mismo potencial inicial. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante debida al potencial aplicado. Este instrumento modifica la diferencia de potencial entre el ET y el CE y, debido a ello, circula corriente entre estos electrodos. Simultáneamente, la diferencia de potencial entre el ET y el ER varía de acuerdo con el programa lineal que se haya establecido. En otras palabras, el potenciostato es un elemento activo que fuerza a través del electrodo de trabajo la corriente requerida para alcanzar el potencial deseado en un momento dado. Como la corriente y el potencial están relacionados funcionalmente, esa corriente es única.

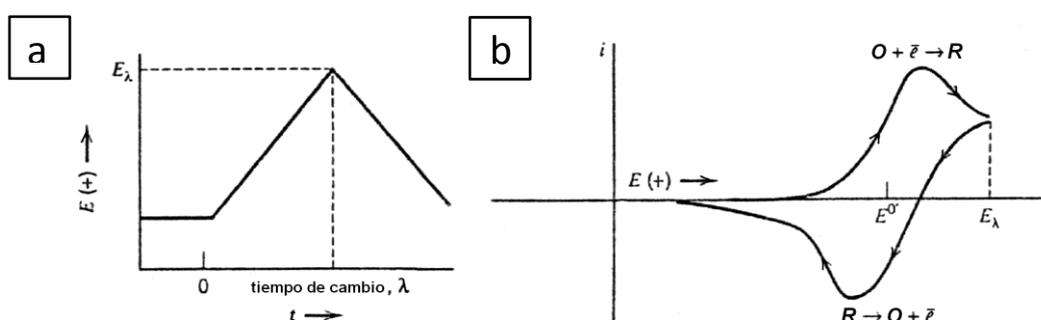


Figura 2.4. a) Barrido cíclico de potencial. b) Voltamperograma cíclico resultante.

Si se grafica la corriente registrada en función del potencial aplicado, se obtiene un voltamperograma cíclico (**Fig. 2.4b**), que depende no sólo de un gran número de parámetros físicoquímicos sino, además, del tiempo. La **Figura 2.4b** ilustra la respuesta esperada para una cupla redox reversible durante un ciclo de barrido. Aquí se supone que sólo la forma oxidada O está presente inicialmente. De esta manera, se elige un potencial que barre hacia el sentido positivo para el primer medio ciclo, empezando desde un valor en el que no se produce la reacción. A medida que el potencial aplicado se aproxima al E^0 característico del proceso redox, la corriente catódica comienza a aumentar, hasta que se alcanza un pico. Después de atravesar la región de potencial en donde tiene lugar el proceso de reducción, la dirección del barrido de potencial se revierte. Durante el barrido, las moléculas R (generadas en el primer medio ciclo, y acumuladas cerca de la superficie) son reoxidadas a O y aparece un pico anódico. Como resultado se obtiene información acerca del potencial redox, las velocidades de la reacción electroquímica de los compuestos y la concentración de especies

electroactivas. Además es posible distinguir entre los procesos relacionados con especies adsorbidas sobre el ET y los debidos a especies en solución, siendo posible analizar la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de transferencia electrónica, el número de electrones transferidos, los coeficientes de difusión y las constantes de velocidad, entre otros parámetros.

La densidad de carga eléctrica, q , registrada durante la oxidación o reducción es un parámetro cuantitativo valioso que puede extraerse de las curvas i vs E . A partir de la carga pueden obtenerse datos estructurales como la fracción de la superficie bloqueada en procesos de adsorción-desorción o el número de electrones intercambiados por sitio de adsorción. El cálculo de la carga implica la integración de la siguiente expresión:

$$q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt \quad (2.1)$$

donde t es el tiempo y j la densidad de corriente (corriente expresada por unidad de área). Teniendo en cuenta la velocidad de barrido v ($\Delta E/\Delta t$), podemos reescribir la ecuación 2.1:

$$q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} j(E) dE \quad (2.2)$$

De este modo a partir de la integración de las curvas j vs. E (voltamperogramas) entre dos potenciales seleccionados, a una v dada, se obtiene la densidad de carga expresada en coulombs por unidad de área (por ejemplo, $\mu\text{C cm}^{-2}$).

2.1.3 Arreglo experimental

Las medidas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo mediante el uso de un potenciostato con capacidad de registro digital de datos. Se emplearon distintos equipos de acuerdo a la disponibilidad en nuestro laboratorio (La Plata) o en los laboratorios donde se realizaron medidas complementarias (Florianópolis, Bariloche y Córdoba). Entre los equipos empleados se encuentran: PAR (Princeton Applied Research) modelo 273, Autolab PGSTAT100, Solartron 1287A, Zahner IM6d, TeQ-02 y $\mu\text{AUTOLABIII}$. El arreglo básico común a todos estos equipos se detalla en la **Figura 2.5**.

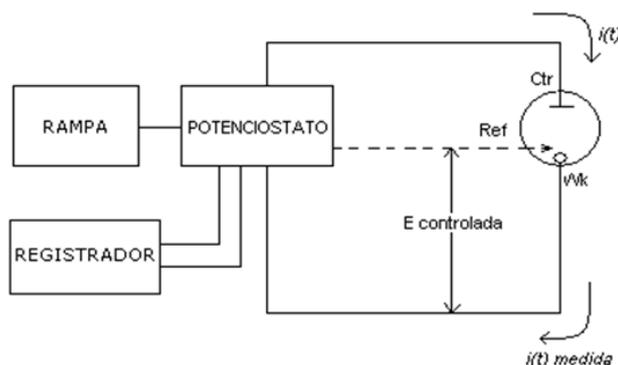


Figura 2.5. Arreglo experimental para medidas de voltamperometría cíclica.

Los experimentos se realizaron en celdas de vidrio de tres electrodos especialmente diseñadas (**Figura 2.6**). Las mismas poseen un burbujeador con una llave de tres vías, el cual permite purgar la solución y mantener una atmósfera saturada en N_2 , ya que el O_2 es una especie electroactiva que puede interferir en las medidas. Como contraelectrodos (CE) se emplearon láminas de Pt de gran área soldadas a un alambre de Pt. Los electrodos de referencia (ER) se construyeron en el laboratorio de acuerdo al formato de celda, tratándose de electrodos de calomel saturado (SCE) cuyo potencial se verificó periódicamente contra un SCE comercial.

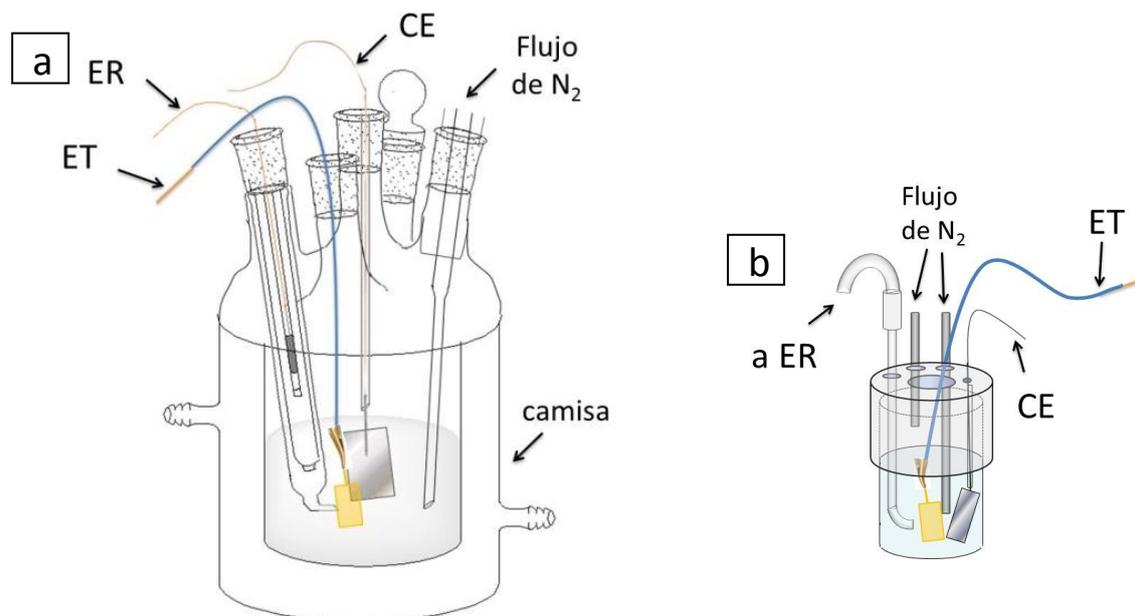


Figura 2.6. Esquema de las celdas electroquímicas de vidrio empleadas a) volumen 50 mL y b) 5 mL. No se muestran los tapones de teflón y esmeriles que cubren cada salida.

Además se emplearon capilares de Luggin-Haber para disminuir la caída óhmica de potencial debido a la resistencia de la solución que puede perjudicar el flujo de corriente entre ER y ET. En general se emplearon las celdas de mayor volumen (**Figura 2.6a**), en las cuales se controló la temperatura por flujo de agua conectando la camisa a un baño termostático. En los casos en que fue necesario emplear poco volumen en la celda, se empleó otro diseño (**Figura 2.6b**), en el cual los electrodos están soportados sobre una tapa de teflón y el ER se encuentra localizado externamente al cuerpo de la celda. El control de temperatura en este caso se realizó mediante una cinta de calefacción conectada a una resistencia eléctrica.

Las soluciones electrolíticas empleadas y la preparación de los electrodos de trabajo se comentará en detalle en cada capítulo correspondiente.

2.2 Microscopías de barrido por sondas

Las microscopías por barrido de sondas (SPM, *scanning probe microscopy*) comprenden una gran familia de técnicas que permiten generar una imagen topográfica (3D) con resolución atómica de la superficie a través del control preciso de la posición de una punta delgada que interacciona con la superficie (**Figura 2.7**). A diferencia de las microscopías electrónicas desarrolladas con anterioridad, además de operar en ultra alto vacío (UHV) es posible realizar experimentos al aire o en líquidos, lo cual significó un gran avance para el estudio en nanoescala no sólo de sólidos sino también para sistemas biológicos.

El primer microscopio de esta línea fue diseñado en 1981 por investigadores de IBM Zürich. Este instrumento revolucionario funcionaba como un antiguo tocadiscos, en donde la punta se mueve hacia arriba y abajo y el cambio en impulso es registrado, enviado a amplificadores y convertido en señal. Debido a que este microscopio se basaba en el fenómeno mecánico cuántico de tunelamiento entre una punta metálica atómicamente aguda y una superficie conductora, se lo denominó microscopio de barrido por efecto túnel (STM, *scanning tunneling microscopy*). Tan sólo 5 años después, los inventores del STM, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, recibieron el premio Nobel de Física en 1986^b junto a Ernst Ruska, quien fuera el encargado de desarrollar el primer microscopio electrónico

^b "The Nobel Prize in Physics 1986". http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/

convencional. Ese mismo año, Binnig, Quate y Gerber presentaron la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, *atomic force microscopy*) basada en la detección mecánica de fuerzas débiles entre una punta y la superficie mediante el empleo de un soporte flexible (*cantilever*). Inmediatamente, el AFM se extendió hacia el mapeo de fuerzas de distintas clases, como magnéticas o electrostáticas, así como a la funcionalización de puntas para la detección química de especies en la superficie. Esta doble capacidad de detección de corrientes y fuerzas a nivel nanométrico y atómico llevó a un rápido crecimiento en variedades de técnicas SPM capaces de obtener información local de propiedades eléctricas, magnéticas, químicas, mecánicas, ópticas y térmicas en la nanoescala. Además ha sido demostrado que las técnicas SPM no sólo permiten la obtención de imágenes sino también el control y modificación de la estructura local y la funcionalidad del material. Debido a estas razones, las técnicas SPM han sido las responsables del gran desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología en estas últimas décadas.

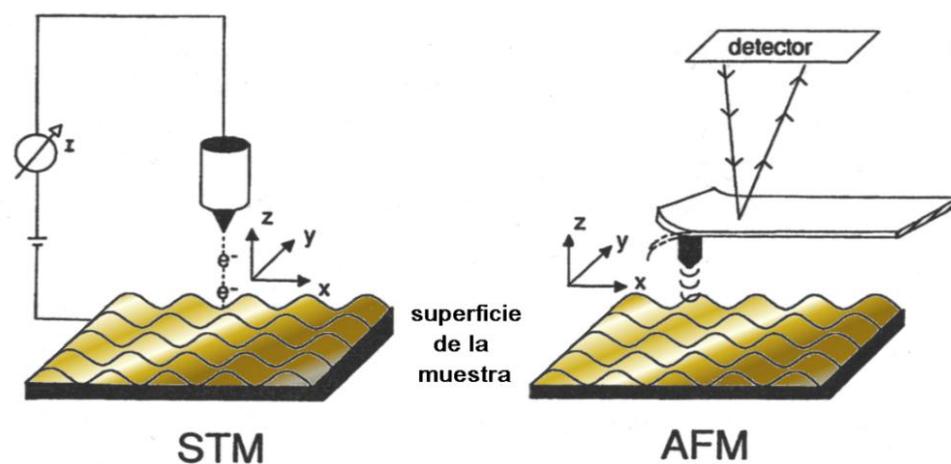


Figura 2.7. Esquema básico de STM y AFM

En este trabajo de Tesis se emplearon las técnicas de STM y AFM para la caracterización de superficies. Sus principios de operación y detalles experimentales se comentarán a continuación.

2.2.1 Microscopía de barrido por Efecto Túnel (STM)

2.2.1.1 El efecto túnel

El efecto túnel, en el que se basa el funcionamiento del microscopio, es un fenómeno nanoscópico que sólo se puede explicar a través de la mecánica cuántica. Si pensamos en los electrones como partículas, sería imposible que estos atravesaran una barrera de potencial mayor a su energía cinética, tal como estipula la física clásica. Sin embargo, los electrones también pueden ser descritos como ondas y no están definidos por una posición precisa, sino por una nube de probabilidad. Por lo tanto, es posible que la nube se desplace de modo de superar la barrera de potencial permitiendo el pasaje del electrón entre dos zonas permitidas a través una zona “prohibida”, generando así una intensidad eléctrica.

Si se aproxima una punta metálica aguda a una superficie conductora o semiconductor, las cuales están separadas por un medio aislante (vacío, aire, etc.) a través del cual la conducción está clásicamente prohibida, a una distancia de unos pocos Ångstroms se produce un solapamiento importante de sus funciones de onda (**Figura 2.8 a-b**).

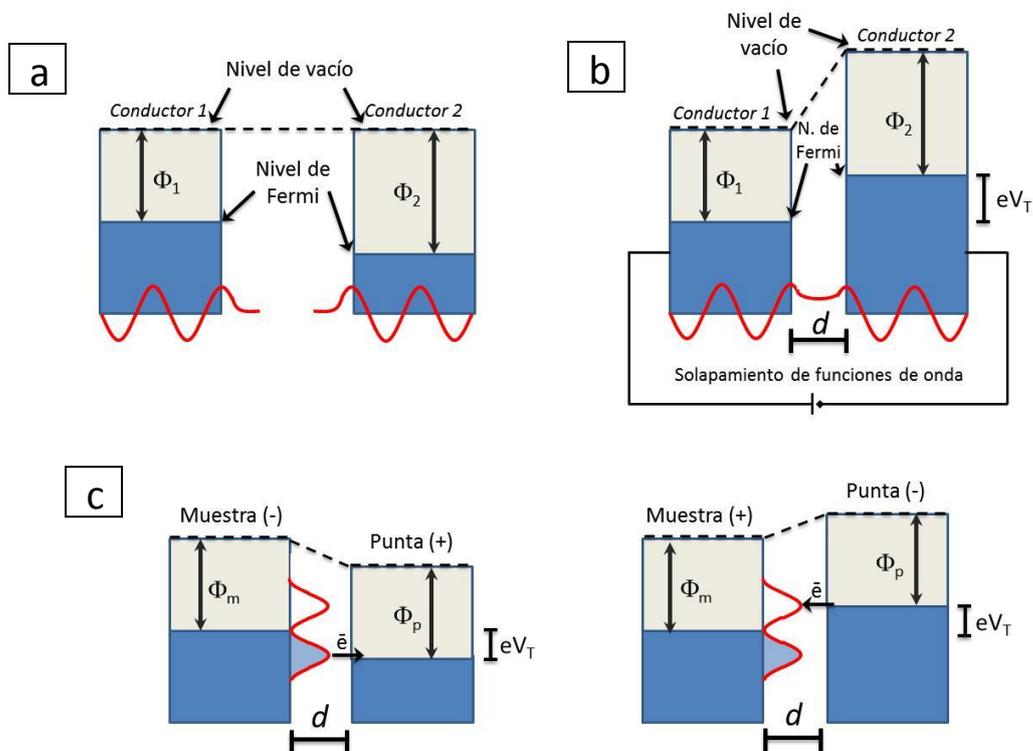


Figura 2.8. Esquema de dos conductores a) separados por una barrera de vacío y b) a una distancia d que permite el solapamiento de funciones de onda. c) Diagrama de energías (simplificado) del mecanismo túnel entre una punta metálica y una muestra aplicando distintos potenciales V_T .

Si aplicamos un potencial entre ambos conductores fluye una corriente túnel desde los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi^c de un conductor hacia los estados desocupados del otro conductor. Esta corriente decae exponencialmente con la distancia de separación entre ambos conductores. Para un potencial pequeño entre punta y muestra en relación a la función trabajo,^d

$$I_T \propto (V_T/d) e^{-\beta d\sqrt{\Phi}} \quad (2.3)$$

donde I_T representa la corriente túnel, d la separación punta/muestra, V_T el potencial aplicado entre los dos electrodos, Φ representa la barrera local y, por último, β es una constante. Este decaimiento exponencial da origen a la gran resolución de la técnica: si d disminuye en 1 Å, para $\Phi \approx 4$ eV la corriente túnel aumenta en un orden de magnitud.

Según el signo de potencial V_T aplicado, la corriente puede ir de la punta a la muestra o viceversa (**Figura 2.8 c**). Como la punta está comúnmente conectada a tierra, cuando V_T es positivo los electrones van desde los estados ocupados de la punta (con carga negativa) a los estados desocupados de la muestra (positiva). Equivalentemente, cuando V_T es negativo los electrones circulan desde los estados ocupados de la muestra (negativa) a los estados desocupados de la punta (positiva). Si ambos tipos de niveles tienen una naturaleza similar, como en el caso de dos conductores metálicos, el cambio en el signo de V_T no afecta la corriente túnel y, por lo tanto, las imágenes de STM obtenidas. En el caso de semiconductores o en presencia de adsorbatos, los niveles son distintos y las imágenes muestran mayor dependencia con la polaridad y magnitud de V_T .

Idealmente se querría poder relacionar directamente la imagen de STM con las propiedades de la superficie. Sin embargo, los estados en el nivel de Fermi pueden tener una estructura espacial compleja. El tamaño, la forma y la naturaleza química de la punta no sólo influyen en la resolución alcanzada sino también en la estructura electrónica medida. Por lo tanto, la imagen obtenida será resultado de la densidad de estados de la muestra y la punta.

^c nivel energético más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero (0 K).

^d La función trabajo se refiere a una propiedad global de la superficie de un sólido que promedia sobre varias caras cristalinas en superficies policristalinas, la composición química de un sólido compuesto por varios elementos, la presencia de adsorbatos con cubrimiento no uniforme de la superficie, etc. La barrera local medida con el STM en cambio se refiere a una propiedad local de la superficie.

2.2.1.2 Componentes del STM

Las dos tecnologías esenciales que permiten la microscopía por efecto túnel son la formación de una punta metálica pequeña y el control fino de posición por parte de los piezoelementos (**Figura 2.9**). Las puntas se preparan a partir de alambres de tungsteno por métodos electroquímicos o bien por corte mecánico de alambres de Au, Pt, Pt/Ir o Rh/Ir. La sección de la punta que efectivamente participa en la microscopía está formada por los átomos cercanos a la superficie barrida (véase el detalle en la **Fig. 2.9c**).

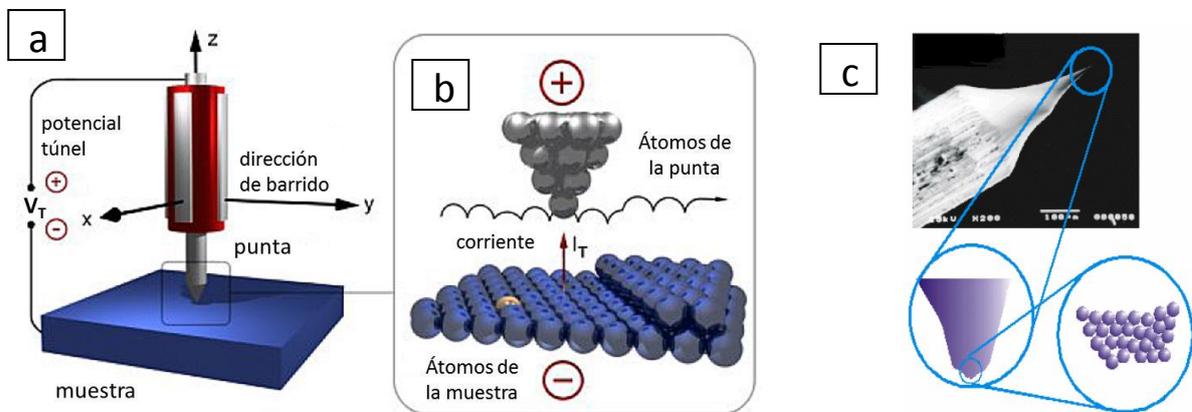


Figura 2.9. Interacción entre la punta sostenida por el elemento piezoeléctrico a escala a) macroscópica y b) atómica. En c) se muestra el detalle de la punta desde la escala microscópica hasta la atómica.

La punta se coloca sobre un soporte de acero inoxidable solidario al *scanner* (portapuntas), donde queda sujeta por un mecanismo a presión. La posición vertical (z) y lateral (x - y) de la punta relativas a la muestra están controladas por transductores piezoeléctricos,^e los que se deforman por la aplicación de una diferencia de potencial regida por la unidad de control del microscopio. El *scanner* está constituido por un tubo hueco de material piezoeléctrico (en este caso $(\text{Pb}, \text{Zr})\text{TiO}_3$) protegido por una cubierta de acero inoxidable (**Figura 2.10**). Los *scanners* se fabrican con diferentes coeficientes piezomecánicos

^e El *efecto piezoeléctrico* fue descubierto en 1880 por los hermanos Pierre y Jacques Curie y se manifiesta debido a la perturbación del balance de carga de la red cristalina del material. Cuando las cargas negativas y positivas están igualmente distribuidas, el material no se deforma. Al aplicar una diferencia de potencial, se genera un desbalance en la carga que cambia ligeramente la red cristalina produciendo el estrés mecánico. El efecto converso también ocurre, al aplicar un estrés al material se crea una diferencia de potencial.

para barridos a escala atómica (0,15 - 0,20 nm/V) o en campos grandes (200 - 300 nm/V), los cuales limitan el tamaño máximo de imagen obtenida.

Para aproximar la punta a la muestra a una distancia tal que se produzca el efecto túnel, el STM posee un sistema constituido por 3 tornillos micrométricos sobre los cuales se soporta el *scanner*. Los dos tornillos delanteros son manuales mientras que el tercer tornillo, que se encuentra recubierto, se manipula mediante un motor (**Fig. 2.10**).

La base del microscopio se conecta a la unidad de control, la cual se dirige mediante una PC que posee un *software* propio del equipo. La muestra se coloca sobre el portamuestras donde se ajusta firmemente con un *clip* que permite el contacto eléctrico (**Fig. 2.10**). También es posible colocar en este sitio una pequeña celda para realizar medidas *in situ*.

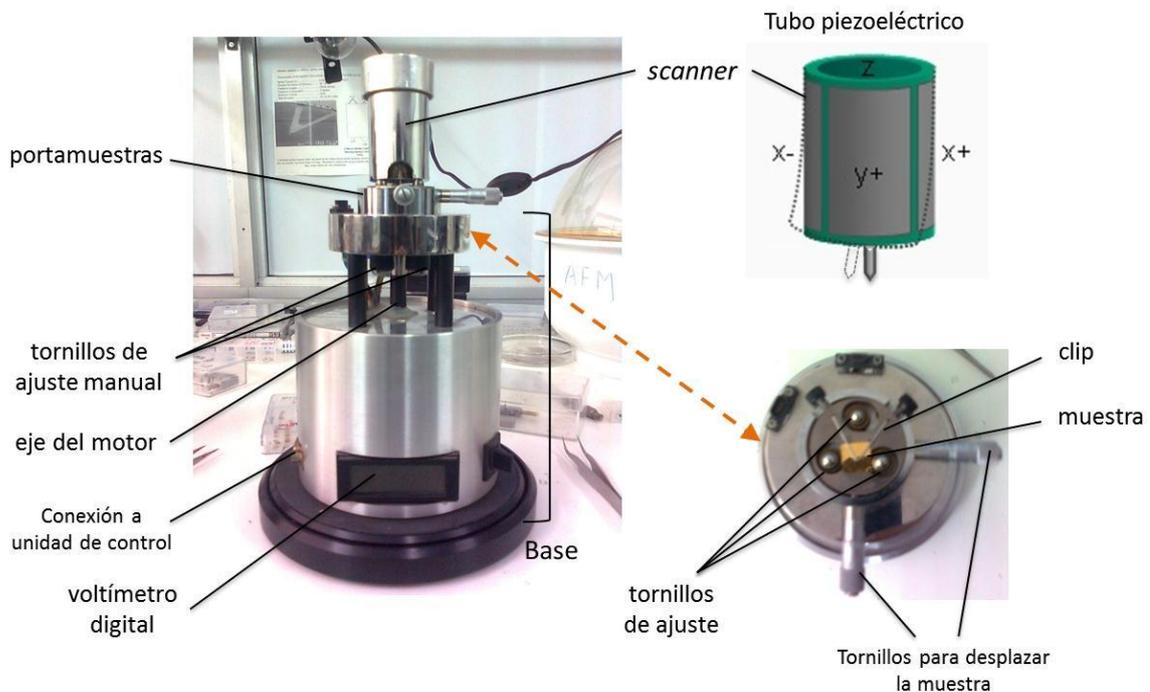


Figura 2.10. Vista lateral del STM modelo Nanoscope IIIa de Digital Instruments Inc. Se muestra un esquema del tubo piezoeléctrico del *scanner* y una vista superior del portamuestras.

Debido a la alta sensibilidad, estos microscopios se deben aislar de las vibraciones ya sean propias del edificio o de ruidos provenientes del laboratorio. Para ello, se los coloca en un soporte resistente y pesado suspendido con cuerdas elásticas (**Figura 2.11**). Además, el equipo posee filtros para eliminar vibraciones de alta frecuencia.

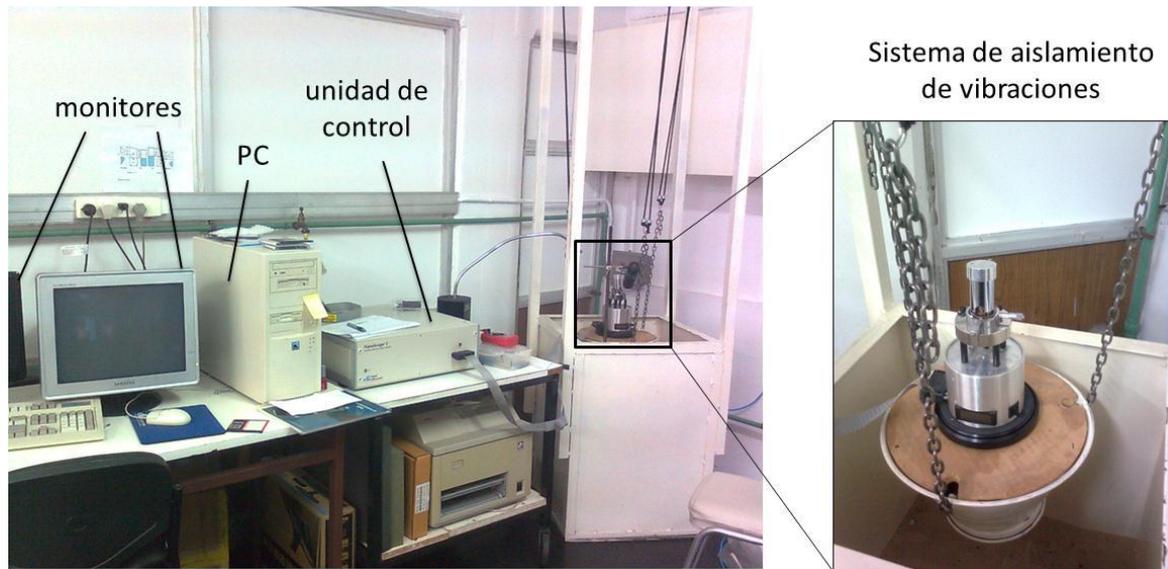


Figura 2.11. Vista de los componentes del STM y el sistema de aislamiento de vibraciones.

2.2.1.3 Operación del STM

En la operación del STM, las dos variables más influyentes son el potencial (V_T) y la corriente (I_T) túnel, las cuales se ajustan según los estados y niveles electrónicos de la muestra. Los valores de V_T típicamente varían entre 0,001 y 5 V mientras que los valores de I_T se fijan entre 0,05 y 40 nA. El empleo de corrientes del orden de los pA permite el estudio de muestras que sean poco conductoras.

El STM puede ser operado de diferentes modos, de los cuales el más comúnmente empleado es el modo de corriente constante (**Figura 2.12a**). En esta modalidad, mientras la punta barre la superficie, un sistema de retroalimentación modifica la elongación del piezoeléctrico, a través de la señal eléctrica aplicada, manteniendo la corriente túnel constante. La imagen topográfica, la cual es una representación tridimensional de una matriz de datos $z(x,y)$, se obtiene a partir del potencial que debe ser aplicado al piezoeléctrico en los puntos de la superficie con coordenadas (x,y) . En el modo de corriente constante se pueden barrer superficies de elevada rugosidad, esto es, que no son necesariamente planas a nivel atómico. Una desventaja de este modo es la respuesta finita del sistema de retroalimentación, lo que limita la velocidad de barrido. A bajas velocidades de barrido son evidentes algunas distorsiones de la imagen causadas por la deriva térmica (debido a la diferencia de temperatura entre la punta y la muestra) o bien por la histéresis del material

piezoeléctrico (sólo un 95% del material responde inmediatamente a la aplicación del potencial, el 5% restante tarda algunos minutos).

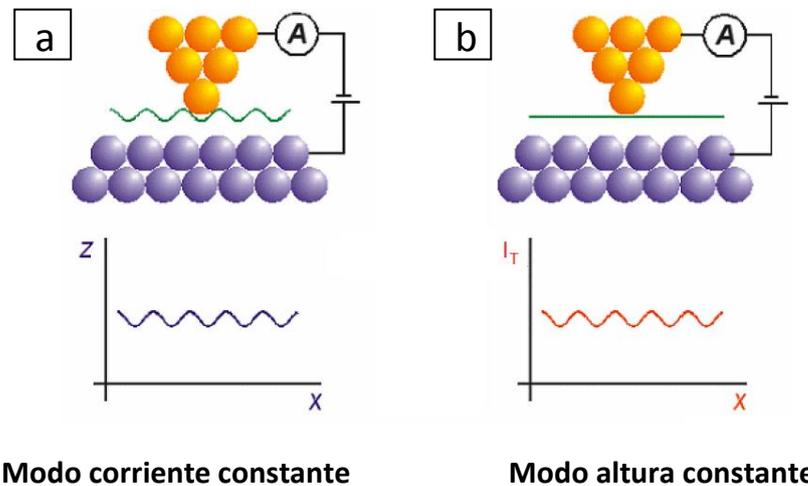


Figura 2.12. Modos de operación del STM a) corriente constante y b) altura constante.

Para aumentar la velocidad de barrido, se utiliza otro modo de operación. En el modo de altura constante (**Fig. 2.12b**), la punta barre la superficie de la muestra rápidamente a altura constante, sin emplear el sistema de retroalimentación. Las rápidas variaciones en la corriente túnel, que son registradas en función de la posición, permiten obtener resolución atómica. Este modo se puede aplicar sólo a aquellas superficies que sean atómicamente planas, de otra manera la punta se podría estrellar en alguna saliente mientras se barre a alta velocidad. Otro inconveniente en este modo radica en que, al desconocerse el valor de la barrera local Φ , no es sencillo hallar una relación numérica exacta entre I_T y la distancia, resultando difícil obtener información topográfica de la muestra.

2.2.1.4 Calibración del STM

Antes de comenzar a medir en el STM es necesario calibrar los piezoeléctricos tanto para el desplazamiento horizontal como para el vertical. Para la calibración en x-y, se emplea un patrón de grafito (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*), que consiste en láminas apiladas de átomos de carbono en empaquetamiento compacto hexagonal, del cual se conocen sus distancias características (**Figura 2.13a**). Para realizar la calibración se emplea un HOPG recién exfoliado con el fin de contar con una superficie limpia. La exfoliación se

lleva a cabo generalmente aplicando una o varias veces cinta adhesiva sobre la superficie y despegándola, hasta lograr retirar las capas superficiales de forma pareja, es decir, sin que queden escamas. Luego, se toman imágenes a alta velocidad (10 - 20 Hz) para evitar deformaciones por deriva térmica (**Fig. 2.13b**). Para obtener las distancias características es necesario hacer un promedio de una serie de medidas, con tal fin se trazan líneas rectas a lo largo de 10 puntos brillantes (**Fig. 2.13c**). En un principio, se asignaron estos puntos brillantes a los átomos de C superficiales que se encuentran justo encima de los átomos de la capa inferior, luego se demostró por cálculos teóricos que éstos en realidad correspondían a los átomos situados por encima del centro de los anillos de la capa inferior (**Fig. 2.13a**).

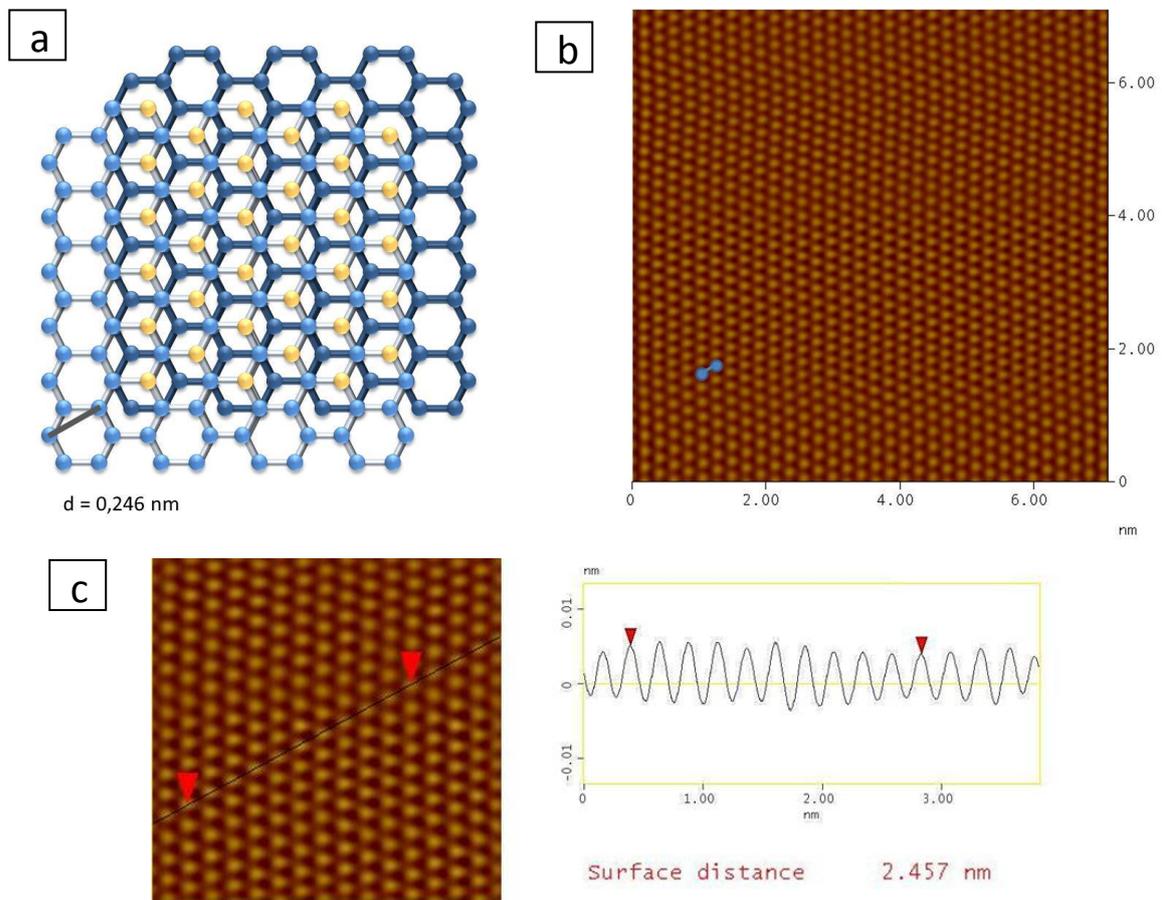


Figura 2.13. Calibración x-y del STM con un patrón de HOPG. a) Esquema de las láminas de grafito, en amarillo se muestran los átomos que se observan por STM y la distancia característica entre ellos. b) Imagen de STM ex situ de HOPG de 7 nm x 7 nm tomada a 20 Hz, en la cual se puede observar el arreglo de átomos empleado en la calibración. c) Sección transversal donde se muestra una distancia de 2,457 nm entre 10 puntos brillantes.

Para la calibración en el eje z no es posible emplear el HOPG ya que se trata de un material deformable en esta dirección. Para ello, se utilizan los escalones monoatómicos del Au (111) (**Figura 2.14a**), cuya distancia característica es de 0,243 nm. Se debe realizar un promedio de las distancias verticales a partir de la sección transversal sobre distintos escalones para obtener un valor confiable (**Fig. 2.14b**).

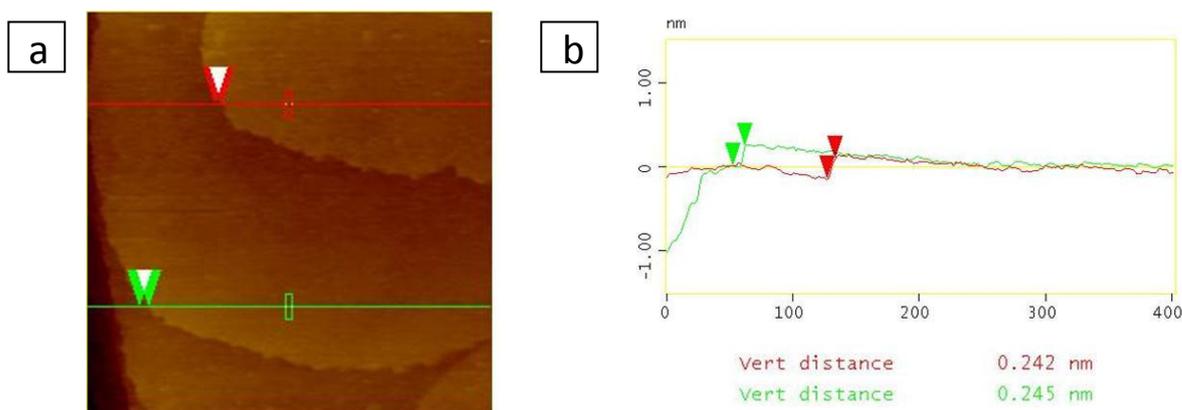


Figura 2.14. Calibración en z del STM con Au(111). a) Imagen de STM ex situ de 400 nm x 400 nm de Au(111) evaporado sobre vidrio, en la cual se pueden observar terrazas separadas por escalones. b) Sección transversal de dos trazas horizontales sobre la imagen mostrada en a) y distancias en vertical de los escalones.

2.2.1.5 Arreglo experimental

Se empleó un microscopio Nanoscope IIIa de Digital Instruments Inc. (Santa Barbara, California) en el modo corriente constante. En general se utilizó el *scanner D*, que permite barrer en campos de hasta 12 μm , para medidas de las muestras en campos grandes y el *scanner A*, cuyo tamaño máximo de campo es de 929 nm, para medidas de resolución atómica y molecular. En todos los casos se emplearon puntas de Pt/Ir también de Digital Instruments, recién cortadas o bien se aseguró su limpieza enfrentándolas a una corriente de N_2 .

Las muestras analizadas mediante esta técnica consistieron en sustratos de oro modificados y las condiciones de medida (potencial y corriente túnel) empleadas se comentarán en cada capítulo. Todas las imágenes se tomaron ex situ y se analizaron y procesaron mediante el programa proporcionado por los fabricantes del microscopio (versión 5.30).

2.2.2 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

Si se monta una punta fina en un *cantilever*, posicionado mediante un elemento piezoeléctrico, se pueden medir las fuerzas superficiales en un rango de 10^{-13} a 10^{-6} N. El AFM mide las deflexiones en el cantilever debido a las fuerzas capilares, electrostáticas, de Van der Waals y friccionales entre la punta y la superficie. La ventaja de esta microscopía respecto del STM es que no está restringida a superficies conductoras, por lo que se pueden hacer medidas en todo tipo de superficies, independientemente de su naturaleza, ya sean de origen inorgánico, orgánico o biológico.

Esta microscopía supuso un gran avance en especial para la observación de muestras de origen biológico, ya que se pueden estudiar estructuras en un entorno semejante al que se encuentran naturalmente (medio acuoso), en lugar de sufrir un proceso de metalización como se procede en las microscopías electrónicas.

Además de su gran poder para la obtención de información topográfica, el AFM es una herramienta muy versátil que hoy en día goza de una enorme ramificación en distintas técnicas derivadas. Entre ellas cabe destacar la nanolitografía, la espectroscopía de fuerzas, la microscopía de fuerzas de fricción (FFM) y la microscopía de fuerzas magnéticas (MFM).

2.2.2.1 La fuerza entre la punta y la muestra

Para el estudio de fuerzas intermoleculares, muchos sistemas físicos pueden ser aproximados con un modelo de interacción de energías potenciales. Uno de los modelos más exitosos y difundidos es el propuesto por Lennard-Jones, el cual propone que la energía potencial entre un par de átomos se rige por la expresión:

$$U(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

donde r es la separación entre átomos, ϵ_0 es la energía potencial en el mínimo y σ es el diámetro molecular efectivo. A largas distancias, el potencial está dominado por las interacciones atractivas mientras que a distancias cortas, las interacciones son fuertemente repulsivas, aumentando exponencialmente al disminuir r después de pasar por 0 donde $r = \sigma$ (**Figura 2.15**).

El término $(\sigma/r)^{12}$ modela la repulsión entre átomos cuando se los aproxima uno al otro a distancias muy cercanas. Esto puede explicarse según el principio de exclusión de Pauli, ya que cuando las nubes electrónicas comienzan a solaparse, la energía del sistema aumenta abruptamente. El exponente 12 se eligió por cuestiones de practicidad ya que de este modo la ecuación (2.4) es sencilla de calcular. En realidad, este comportamiento sería mejor modelado por un término exponencial.

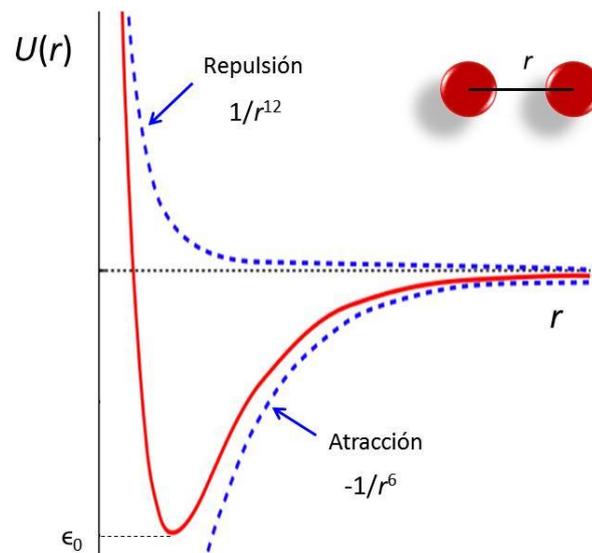


Figura 2.15. Función del potencial de Lennard-Jones, indicando las contribuciones atractivas y repulsivas.

El término $(\sigma/r)^6$ constituye la parte atractiva, dominando a largas distancias. Este término es el que proporciona cohesión al sistema y se origina en las fuerzas de dispersión de van der Waals. Estas interacciones son débiles y se deben a dipolos fluctuantes. Por lo tanto, el potencial de Lennard-Jones puede modelar con bastante precisión el comportamiento para gases nobles como Ar o Kr, donde éstas son las únicas fuerzas intermoleculares que operan.

La expresión 2.4 puede reformularse si en lugar de dos esferas rígidas se tiene en cuenta la interacción entre dos superficies planas rígidas o bien una esfera rígida y una superficie plana elástica, brindando modelos de interacción más aproximados a los sistemas que se miden realmente mediante AFM.

Debido a que el AFM se basa en las fuerzas que actúan entre una punta aguda y la muestra, conocer estas fuerzas es sumamente importante para obtener una imagen apropiada. La fuerza no se mide directamente, sino que es calculada midiendo el movimiento de un soporte sobre el cual se encuentra la punta, llamado *cantilever*. Si se conoce la dureza del cantilever, se puede calcular la fuerza a través de la ley de Hooke:

$$F = - k x \quad (2.5)$$

donde k es la constante de fuerza del cantilever y x es la distancia desplazada.

Si bien se han diseñado distintos sensores para medir el movimiento del cantilever, hoy en día los microscopios emplean métodos ópticos. Los cantilevers, poseen una superficie reflectiva y se fabrican mediante tecnología MEMS (sistemas micro-electro-mecánicos). Pueden tener forma rectangular o triangular y están soportados sobre una oblea, de típicamente 3,5 mm x 1,6 mm y 0,5 mm de espesor (**Figura 2.16a-b**). La punta se encuentra en el extremo del cantilever, mirando hacia abajo (**Fig. 2.16c-d**). Las puntas poseen un radio de curvatura característico, el cual se elige dependiendo de la muestra y la aplicación, ya que la calidad de las imágenes dependerá de la geometría de la punta.

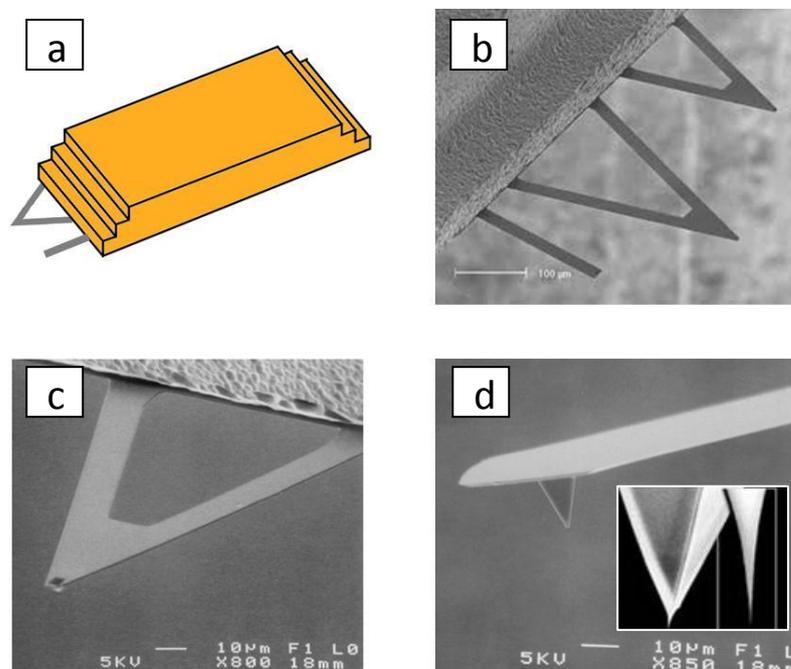


Figura 2.16. a) Esquema de la oblea que soporta los cantilevers. Imágenes de SEM extraídas de los manuales de Digital Instruments Inc. de: b) diferentes tipos de cantilever, c) un cantilever triangular y la punta que asoma por debajo y d) una punta de Si_3N_4 , en el recuadro se muestra un punta de diseño extra-agudo.

Los materiales más empleados en la fabricación de cantilevers son Si o Si_3N_4 . Para aplicaciones específicas en las que se requiere la modificación posterior de la punta o bien para medidas magnéticas o conductivas, se pueden adquirir puntas de Au, Pt/Ir o diamante. La constante de fuerza de cada cantilever resultará no sólo de la naturaleza del material empleado sino de la geometría. El comerciante informa una constante nominal para cada cantilever, no obstante es necesario verificar su valor en cada caso particular, debido a que éste puede variar significativamente del valor informado.

2.2.2.2 Componentes del AFM

Las tres piezas básicas que componen el AFM son los transductores piezoeléctricos (*scanners*), los transductores de fuerza y el control de retroalimentación. Básicamente, el *scanner* mueve la punta respecto de la superficie o viceversa mientras que el transductor de fuerza sensa el cambio de fuerza entre la punta y la muestra y el control de retroalimentación reenvía la señal al piezoeléctrico para mantener la fuerza fija entre la punta y la muestra. Casi todos los AFMs utilizan un sistema de deflexión de rayo laser, donde el laser es reflejado desde el cantilever reflectivo hacia un fotodetector sensible a la posición (**Figura 2.17**). El camino óptico entre el cantilever y el fotodetector produce una amplificación mecánica de la señal del laser y, como consecuencia, el sistema llega a detectar los movimientos verticales de la punta con una precisión inferior a un Ångstrom.

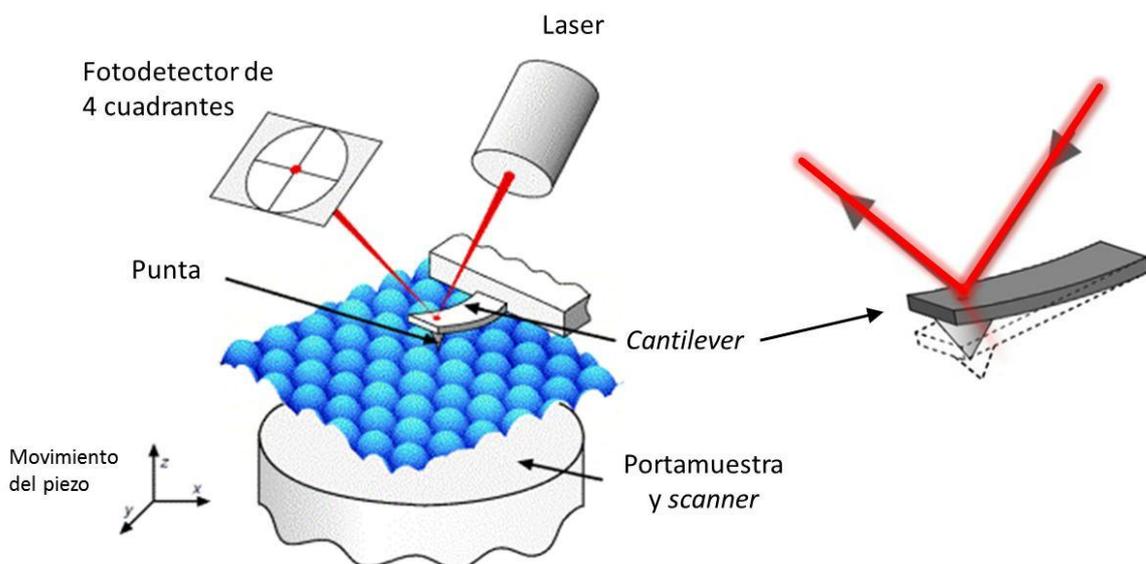


Figura 2.17. Sistema de lectura y detección del AFM por deflexión de un rayo laser.

Dependiendo del diseño del equipo, el *scanner* puede estar solidario ya sea a la punta (PicoScan) o a la muestra (Nanoscope V). A continuación se realizará la descripción del equipo para el modelo Nanoscope V de Digital Instruments Inc., siendo el otro equipo equivalente en operación. En este modelo, la muestra se soporta con cinta bifaz sobre un disco magnético que se une a la parte superior del *scanner* (**Figura 2.18a**). El *scanner* se ubica sobre la base del equipo que posee la conexión hacia la unidad de control (**Fig. 2.18b**), la cual se dirige mediante una PC que posee un software propio del equipo.

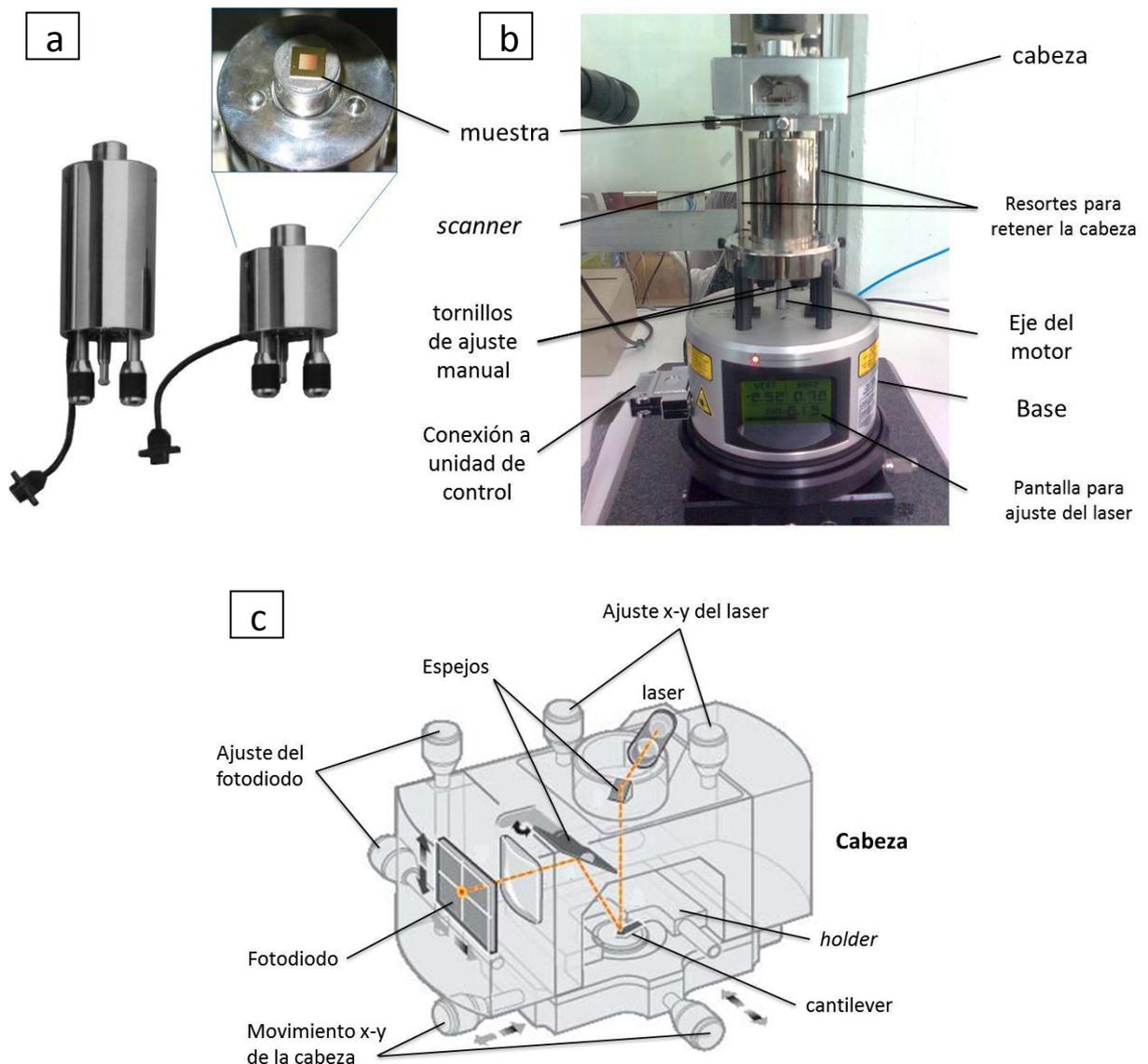


Figura 2.18. a) *Scanners* empleados en medidas de AFM y vista superior donde se observa la muestra sobre un portamuestra magnético unido a la parte superior del scanner. b) Vista lateral del Nanoscope V de Digital Instruments Inc. mostrando los componentes de este microscopio. c) Esquema de los componentes de la cabeza del microscopio, donde se detalla el camino del laser desde la fuente hasta el fotodiodo.

Como se describió para el STM, la punta se aproxima a la muestra mediante un sistema de tres tornillos, dos manuales y un tercero controlado por un motor.

La pequeña oblea que soporta el cantilever se debe sujetar firmemente mediante un clip al porta-cantilever o *holder*, que puede ser abierto, como el que se muestra en la **Figura 2.18c**, para medidas al aire. Si se desean hacer medidas en inmersión, se reemplaza este *holder* por una celda de líquidos, que posee el mismo sistema para sujetar la oblea.

El laser y el sistema de detección se encuentran en la cabeza (**Fig. 2.18c**), que está sujeta por resortes sobre el *scanner*. La señal del laser se debe maximizar sobre el extremo del cantilever, justo por encima de donde se encuentra la punta. Para ello se cuenta con un par de tornillos que permiten desplazar la posición del laser y otro par que permite hacer un ajuste más fino, acomodando la posición del fotodetector. Antes de llegar al fotodetector, el laser pasa por un espejo, el cual se debe acomodar de acuerdo al índice de refracción del medio en el que se realizan las medidas, es decir, si se trata de aire o líquido. La alineación del laser sobre el cantilever se lleva a cabo con la ayuda de lupas o bien con una cámara conectada a un monitor. En la **Figura 2.19** se pueden apreciar los dos sistemas de alineación montados en dos microscopios distintos.



Figura 2.19. Vista de los componentes del AFM y los sistemas de alineación.

En el caso del equipo de Molecular Imaging, perteneciente al grupo del Dr. Pasa, el AFM se encuentra además dentro en una cabina hermética, que lo aísla de las vibraciones y permite realizar las medidas a una temperatura controlada.

2.2.2.3 Operación del AFM

Se pueden definir distintos modos de operación del AFM en base a la interacción entre la punta y la muestra (**Figura 2.20**), ya sea porque actúen sólo las fuerzas repulsivas, sólo las atractivas o bien una combinación de ambas. Por otro lado, la señal del laser puede ser estática u oscilatoria. La elección del modo de operación dependerá de la naturaleza de la muestra y de qué información se pretende obtener.

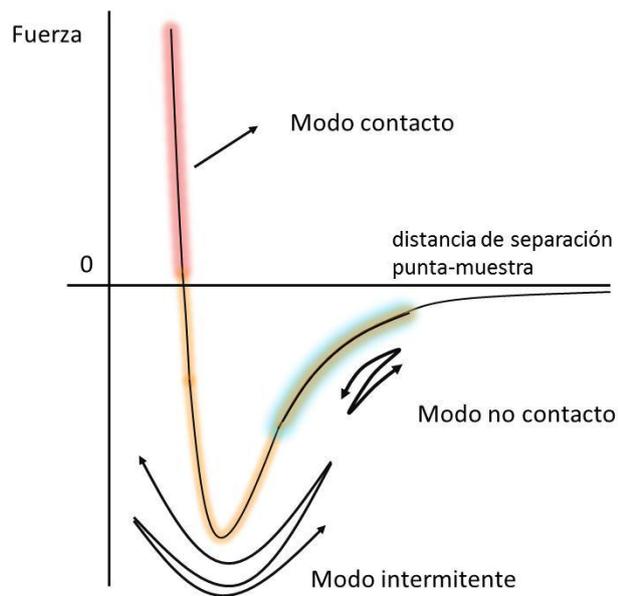


Figura 2.20. Curva de fuerza en relación a la distancia de separación de la punta con respecto a la muestra. Se muestra en qué zona de la curva operan los modos contacto, no contacto e intermitente.

El modo contacto fue el primero en desarrollarse y es el que permite más fácilmente la obtención de imágenes de alta resolución. Una desventaja de este modo es que al estar la punta en contacto con la muestra, no se puede emplear para muestras demasiado blandas, ya que las deforma. Para superar las limitaciones que fueron surgiendo, se desarrollaron los otros modos de operación.

2.2.2.3.1 Modo contacto

En el modo contacto operan las interacciones repulsivas, donde la punta tiene un contacto físico débil con la muestra. Por lo tanto, los cantilevers empleados deben poseer bajas constantes de fuerza (0,06 - 0,58 N/m). En este modo, a medida que la punta barre, la deflexión del cantilever proporciona directamente la topografía de la muestra. Es posible obtener además curvas fuerza-distancia, lo cual instauró toda una rama denominada espectroscopía de fuerzas, y practicar técnicas como nanoindentación y nanolitografía.

Una curva fuerza-distancia se puede describir en una serie de pasos (**Figura 2.21**). Cuando la punta se encuentra lejos de la muestra, se considera que tiene deflexión cero (A); a medida que la punta se aproxima a la superficie, normalmente empieza a percibir las fuerzas atractivas hasta que ocurre un “salto”, ya que la punta se encuentra inestable y pasa a estar en contacto con la superficie (B). Como el equipo continúa ordenándole al cantilever que se aproxime a la superficie, la interacción pasa al régimen repulsivo, es decir, la punta está aplicando una fuerza a la muestra y ésta aplica una fuerza opuesta sobre la punta (C).

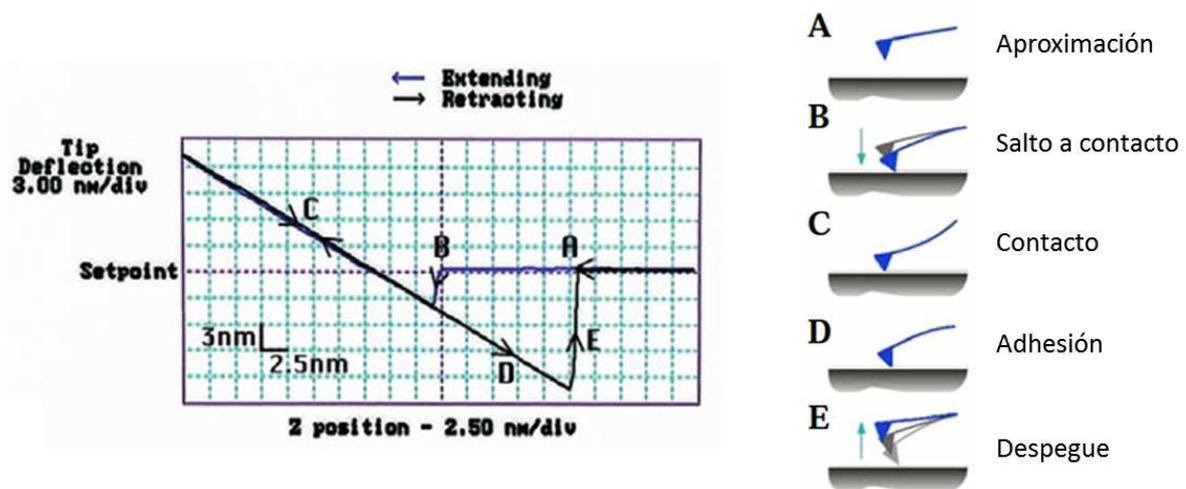


Figura 2.21. Descripción de una curva fuerza-distancia.

En este régimen, ocurre una combinación entre la flexión del cantilever y la compresión de la muestra de acuerdo a la naturaleza de la muestra y la punta. Si la dirección del movimiento es revertida, la interacción pasa de nuevo al régimen atractivo y la punta permanece en la superficie (D) hasta que ocurre de nuevo la inestabilidad y la punta se despegue de la

superficie (E). Las imágenes de modo contacto se toman en el régimen repulsivo, en valores por encima del punto llamado “*setpoint*” en la **Fig. 2.21**, donde la punta está siempre en contacto con la muestra. Por esta razón, es que las muestras, y además las puntas, pueden resultar modificadas o dañadas durante las medidas.

El principio de operación del modo contacto se basa en que el sistema de retroalimentación del equipo mantiene la deflexión del cantilever a un valor determinado por el operador conocido como punto de ajuste o *setpoint*. El *setpoint* es uno de los parámetros de control más importantes para el operador, el cual se debe ajustar para optimizar la imagen. El *software* del AFM también permite visualizar la señal de deflexión como una curva, a medida que la punta barre la muestra, o bien como una imagen. La señal de deflexión en este caso, es el error de la señal, es decir, el tamaño de la deflexión es la medida de cuánto se está deflectando el cantilever antes que el circuito de retroalimentación “corrija” la altura del piezo. Por lo tanto, en una situación ideal, no existiría contraste en una imagen de deflexión. Zonas de alto contraste en la imagen de deflexión denotan zonas de un gran cambio en altura de la muestra, para los cuales usualmente no es posible que la señal de retroalimentación responda perfectamente.

Además, el AFM puede ser operado de dos modos equivalentes a los discutidos en el caso de STM: a altura constante o fuerza constante. En el primer caso se desactiva la retroalimentación para mantener fija la distancia entre punta y muestra. En el segundo caso, se utiliza la señal debida a la deflexión del cantilever como entrada de un circuito de retroalimentación.

Si en lugar de medir las muestras buscando una interacción no destructiva, se continúa aplicando presión, se lleva a cabo un experimento diferente llamado nanolitografía (**Figura 2.22**).

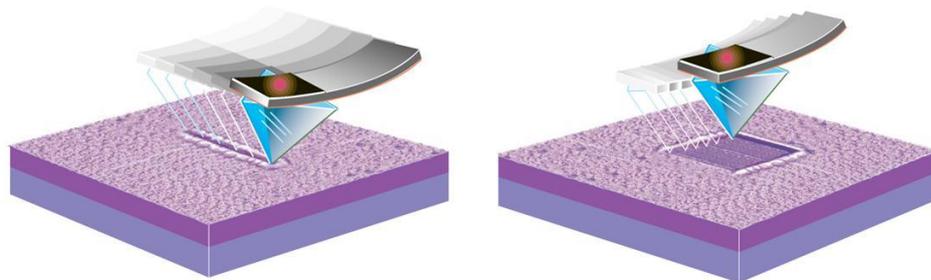


Figura 2.22. Proceso de nanolitografía (esquema extraído de los manuales de Digital Instruments Inc.).

Para ello se debe elegir un cantilever de constante de fuerza adecuada de acuerdo a la dureza del material. Entre otras aplicaciones, esta técnica permite medir la altura de la porción de muestra retirada, trazando un perfil a lo largo de la superficie.

2.2.2.3.2 Modo intermitente

La motivación para usar modos oscilantes en el AFM es poder contar con los beneficios de la relación señal/ruido de las señales moduladas. El cantilever es oscilado, usualmente con un elemento piezoeléctrico adicional, a una frecuencia de resonancia (**Figura 2.23**). A una distancia lejana a la superficie, la frecuencia está dada por:

$$\omega_0 = c \sqrt{k} \quad (2.6)$$

donde c es una función de la masa del cantilever y k es la constante de fuerza. Cuando la punta oscilante se aproxima a la superficie, la oscilación cambia debido a la interacción entre la punta y el campo de fuerza de la muestra. Con esta fuerza adicional, la nueva frecuencia de resonancia resulta:

$$\omega_0' = c \sqrt{k - f'} \quad (2.7)$$

donde f' es la fuerza normal a la superficie. El efecto es una amortiguación de la oscilación del cantilever, lo cual conduce a una reducción en la frecuencia y la amplitud de la oscilación.

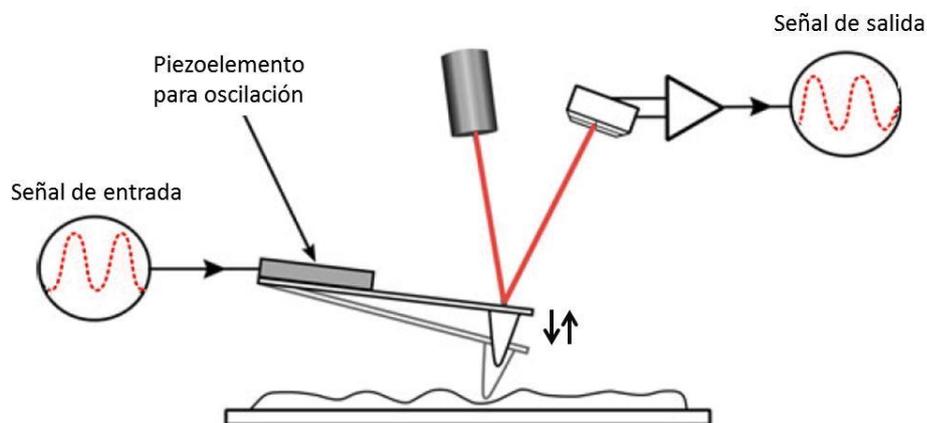


Figura 2.23. Esquema generalizado de la operación del AFM en modos oscilantes.

El punto importante aquí es que el circuito de retroalimentación utiliza ya sea el cambio en amplitud o el cambio en fase (que en realidad derivan del cambio en frecuencia) para mantener la punta a una distancia fija de la muestra, tal como en modo contacto.

Si se emplea una oscilación pequeña manteniendo la punta únicamente en el régimen atractivo, se genera el modo conocido como “no contacto” (**Fig. 2.20**). En este modo, la punta debe estar lo suficientemente cerca de la superficie para alcanzar una alta sensibilidad cuidando de no pasar al régimen repulsivo usado para el modo contacto. Para ello, se emplean cantilevers de alta constante de fuerza (42 - 48 N/m) y se debe monitorear los efectos dinámicos de la fuerza atractiva, es decir, el cambio en la oscilación. Una de las limitaciones de este modo en aire, es la capa de contaminación presente en la mayoría de las superficies en condiciones ambientales. Como la punta no hace contacto continuo con la muestra, no es capaz de atravesar, por ejemplo, gotas de agua presentes en la superficie, las cuales se detectan como parte de la topografía (**Figura 2.24**).

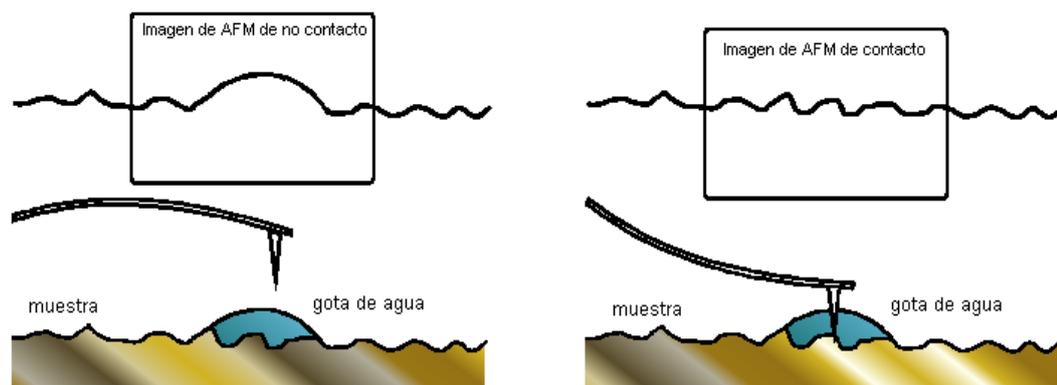


Figura 2.24. Inconveniente en las medidas de no contacto por gotas de agua en la superficie.

Si se aplica una oscilación mayor, la punta puede alternar continuamente entre los regímenes atractivo y repulsivo (**Fig. 2.20**), siendo capaz de atravesar la capa de contaminación. Esta técnica se conoce como modo intermitente o *tapping* y es más sencilla de implementar que el modo de no contacto.

En el modo intermitente, la retroalimentación está basada en la amplitud de la modulación. Para operar se debe elegir una frecuencia, que se selecciona mediante el *software* del equipo en un proceso denominado “sintonización del cantilever”. El programa varía la frecuencia de oscilación del piezoelemento hacia arriba y abajo en un rango de

frecuencias fijado, según la naturaleza del cantilever, y muestra la amplitud de oscilación en cada punto. En este rango, la oscilación del cantilever debería ser visible como un único pico (Figura 2.25). La presencia de múltiples picos puede indicar que la punta está dañada o la oblea no está bien sujeta al *holder*. Una vez que el pico está localizado, el operador debe seleccionar la frecuencia de operación, que usualmente se elige a un valor ligeramente menor al máximo, para contemplar el desplazamiento que ocurre al aproximarse la punta a la muestra. Por último, se ajusta la amplitud deseada para el piezoelemento.

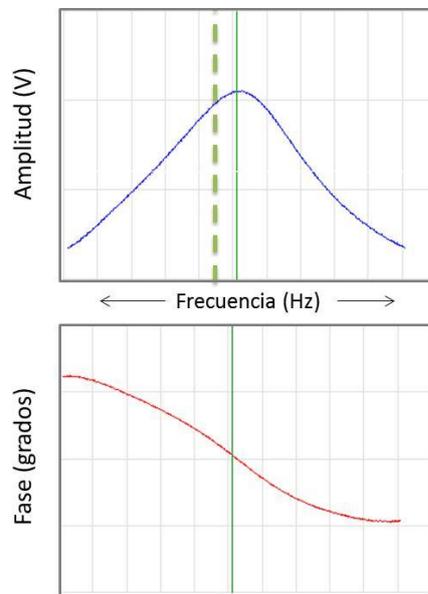


Figura 2.25. Gráficos de amplitud y fase vs. frecuencia empleados en la sintonización del cantilever. Se indica con líneas punteadas la frecuencia de operación.

La respuesta de la punta a grandes cambios en topografía es mucho más lenta en el modo intermitente comparado al modo contacto, por lo que los barridos deben llevarse a cabo más despacio. En este modo, la operación en líquidos puede sufrir complicaciones ocasionadas por la excitación mecánica del cantilever, que produce calentamiento. Además, la excitación acústica del cantilever en líquidos da un conjunto de picos en lugar de un único pico agudo como en aire. La resonancia del cantilever se mueve a frecuencias más bajas y es más ancha comparada a la respuesta en aire.

2.2.2.4 Calibración del AFM

Como en el caso del STM, se debe calibrar el microscopio antes de utilizarlo. Para ello se emplean patrones provistos por la empresa fabricante del equipo. Para la calibración en x-y-z se pueden emplear grillas de cobre de un micrómetro de separación entre cuadrados y ~ 31 nm de altura (**Figura 2.25**). Además, es posible verificar el funcionamiento del *scanner* a partir de la ortogonalidad del ángulo observado en los cuadrados.

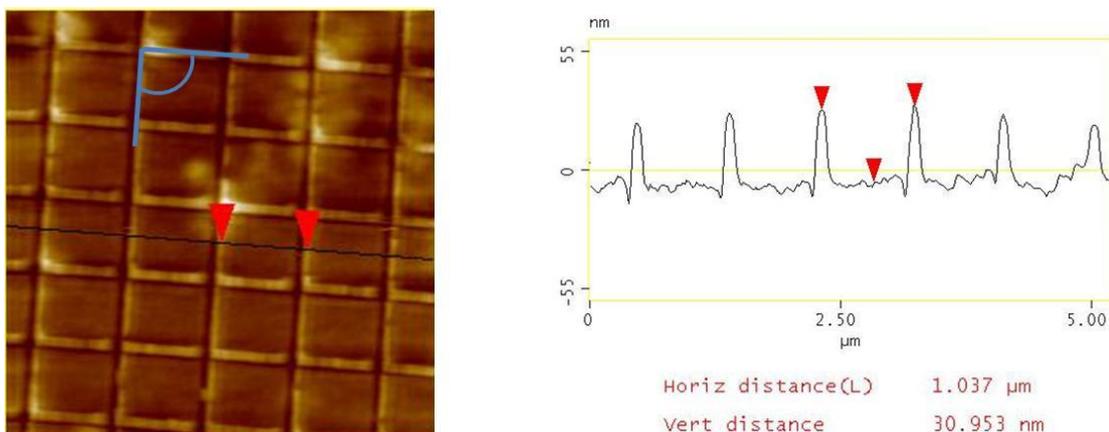


Figura 2.25. Calibración x-y-z del AFM con una grilla de cobre de 1 μm de separación.

2.2.2.5 Arreglo experimental

Para las medidas realizadas en La Plata, se empleó un microscopio Nanoscope V de Digital instruments Inc. (Santa Barbara, California) en los modos contacto e intermitente. En el laboratorio del Dr. André Pasa en Florianópolis (Brasil), se contó con un microscopio PicoScan de Molecular Imaging operando en modo contacto.

En todos los casos, se emplearon cantilevers triangulares de Si_3N_4 con constantes de fuerza nominales entre 0,06 y 0,58 N/m, adquiridos a Veeco Probes y *scanners* de tamaño mediano que permiten barrer campos de hasta 12,7 μm en el caso del Nanoscope V y 20 μm en el caso del PicoScan.

Las medidas *in situ* se llevaron a cabo en las celdas de líquido propias de cada equipo. En el Nanoscope V, la celda es de vidrio y posee un clip para sostener el cantilever tal como el *holder* para medidas *ex situ*, siendo el laser capaz de traspasarla sin inconvenientes (**Figura**

2.26a). El líquido se agrega por un orificio lateral con una pipeta automática y queda retenido por capilaridad entre la celda y la muestra. El agregado del líquido debe hacerse con extremo cuidado, ya que la presencia de burbujas perjudica o impide las medidas ya que obstruyen el camino óptico del laser. Dependiendo de la hidrofiliicidad de la muestra los volúmenes agregados fueron de 30 - 40 μL . En este diseño, es imprescindible secar al menos parcialmente la muestra antes de ingresarla al microscopio.

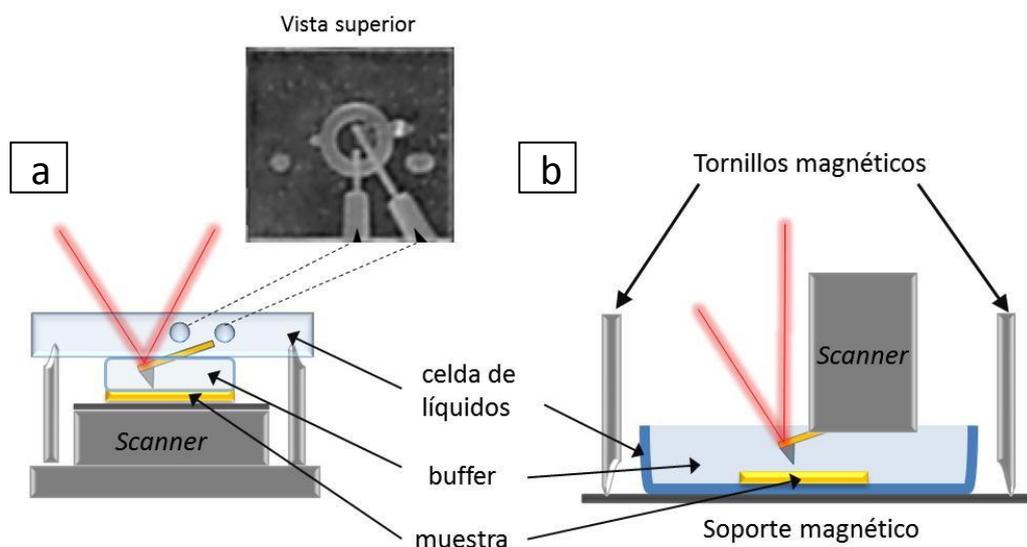


Figura 2.26. Esquema de la disposición de las celdas de líquido en a) Nanoscope V y b) PicoScan.

En el PicoScan (**Figura 2.26b**), esto no es necesario, ya que el *scanner* se encuentra por encima de la muestra. La celda se deposita sobre un disco magnético, el cual se coloca posteriormente gracias al contacto de los tornillos magnéticos. Sin embargo, ya que la muestra debe adherirse a la celda, por ejemplo con una cinta bifaz, existe la posibilidad de que ésta genere contaminantes durante las medidas.

Para todas las medidas se empleó buffer HEPES 10 mM + 0,9 % NaCl a pH 7,4, ya que en general se obtiene una mejor calidad de imagen con buffers de baja fuerza iónica.

El control de temperatura en el PicoScan se llevó a cabo mediante una cabina adquirida a Molecular Imaging mientras que las medidas en el Nanoscope V se realizaron a temperatura ambiente.

El análisis de imágenes adquiridas en el Nanoscope V se llevó a cabo mediante el *software* proporcionado por Digital instruments Inc. mientras que para el PicoScan se empleó el *software* libre de Nanotec Electronica S. L. WSxM 5.0.

2.3 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) se fundamenta en el efecto fotoeléctrico. Este fenómeno fue descubierto en 1887 por Heinrich Rudolf Hertz y sus bases teóricas fueron explicadas por Albert Einstein en 1905, quien se basó en los trabajos de Max Planck para su formulación. Sin embargo, no fue sino hasta mediados de la década de los '50 en que se desarrolló como técnica analítica, gracias a los trabajos pioneros del grupo de Kai M. Siegbahn, quien obtuvo el Premio Nobel de Física en 1981 por sus contribuciones al desarrollo de la espectroscopía electrónica.^f

Esta técnica permite detectar con mucha sensibilidad los distintos estados químicos de los elementos, a excepción del hidrógeno y el helio. Se pueden analizar muestras gaseosas, líquidas o sólidas, siendo la profundidad de análisis en materiales sólidos para los primeros 10 nm, con un tamaño de área examinada mínima de unos 30 μm \times 30 μm . Es aplicable a metales, semiconductores y cerámicos como así también, con ciertos recaudos, a materiales orgánicos, biológicos y poliméricos. Se trata de una técnica no destructiva aunque hay casos en los que el haz de rayos X puede dañar la muestra, sobre todo si ésta es orgánica. Debido a que es frecuentemente utilizada para análisis químico, se la denominó también espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA, *electron spectroscopy for chemical analysis*).

2.3.1. Principios básicos

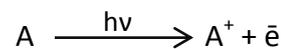
Un haz de partículas incidente puede dispersarse elásticamente o bien causar una transición electrónica en un átomo. Tanto la partícula dispersada como la energía de la radiación emergente contendrán la "firma" del átomo debido a que los niveles de energía en la transición son característicos para cada átomo. Por lo tanto, las medidas del espectro de energía de la radiación emergente permiten la identificación del átomo en sus distintos estados de oxidación, así como la intensidad puede ser empleada para cuantificación.

^f "The Nobel Prize in Physics 1981". http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/

En la región de rayos X (0,1 keV – 0,1 MeV),^g los fotones tienen energía suficiente para penetrar los sólidos e interactuar con los electrones de la estructura interna. Los fotones de menor energía que establecen el espectro visible interactúan con los electrones más externos, menos fuertemente unidos. Estos electrones están involucrados en las uniones químicas y no están asociados a átomos específicos, por lo tanto, carecen de utilidad para la identificación elemental.

El proceso básico de interés en la espectroscopía de fotoelectrones es la absorción de un cuanto de energía $h\nu$ y la eyección de un electrón, conocido como fotoelectrón, cuya energía cinética, referida a un cero de energía apropiado, está relacionada a la energía de unión del electrón al átomo blanco. En este proceso, el fotón incidente transfiere su energía por completo al electrón unido y se logra la identificación del elemento por la medida de la energía de los electrones que se desprenden de la muestra sin pérdida de energía.

Cuando un fotón de suficiente energía colisiona contra un electrón de un nivel electrónico interno produce un electrón libre eyectado en un proceso conocido como fotoemisión:



Si la energía se conserva, se cumple que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(\bar{e}) \quad (2.8)$$

Debido a que la energía del electrón está presente únicamente como energía cinética, podemos reescribir la ecuación (2.8) como:

$$E_k(\bar{e}) = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad (2.9)$$

El término entre corchetes representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el neutral y se denomina energía de unión del electrón, E_B , que conduce a la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$E_k = h\nu - E_B \quad (2.10)$$

^g como unidad de energía se emplean los electrón-volt; $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ es la energía cinética ganada por un electrón acelerado respecto al resto con una diferencia de potencial de 1 V, teniendo en cuenta que la carga del electrón es $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ y $1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}$.

Las energías de unión se expresan respecto a un nivel de referencia, por ejemplo, para sólidos se utiliza como referencia el nivel de Fermi. De acuerdo a la ecuación (2.10), conociendo la energía de la fuente de rayos X, es posible determinar la medida de E_B a partir de E_K . Para ello, es necesario contar con una fuente de radiación (si es posible monocromática), un espectrómetro de electrones y una cámara de ultra alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*) (**Figura 2.27**). La energía de los fotoelectrones se determina por la deflexión en un campo electrostático o magnético. El sistema de detección se basa en la ganancia provista por los multiplicadores electrónicos; comúnmente se emplean los *channeltron*. Este tipo de amplificador consiste en un tubo de alta resistividad con una abertura cónica, donde los electrones incidentes crean una lluvia de electrones secundarios que al golpear las paredes del tubo vuelven a crear más electrones secundarios, alcanzando una ganancia de 10^8 .

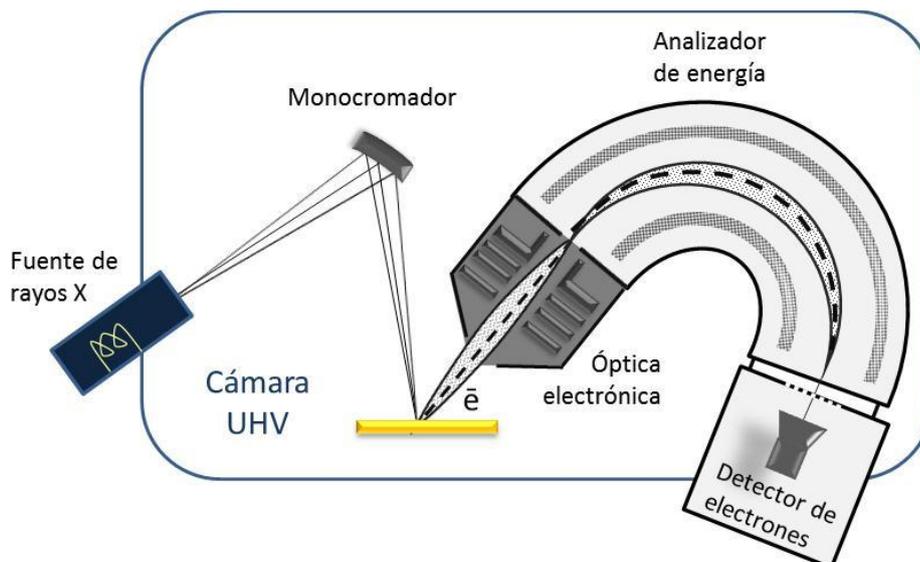


Figura 2.27. Esquema de un espectrómetro para XPS.

En el caso de una muestra sólida, es necesario hacer un contacto eléctrico con el espectrómetro, estableciéndose los niveles de energía que se esquematizan en la **Figura 2.28** (utilizando como ejemplo una muestra metálica). Como la muestra y el espectrómetro se encuentran en equilibrio termodinámico, sus niveles de Fermi son iguales. Al pasar de la muestra al espectrómetro, el fotoelectrón percibirá un potencial igual a la diferencia entre la función de trabajo del espectrómetro Φ_{spec} y la función de trabajo de la muestra Φ_m . Por lo tanto, la E_K del electrón se mide como E_K' dentro del analizador del espectrómetro:

$$E_K = E_K' + (\Phi_{\text{spec}} - \Phi_m) \quad (2.11)$$

Teniendo en cuenta que: $h\nu = E_B + \Phi_m + E_K \quad (2.12)$

Resulta: $E_B = h\nu - (E_K' + \Phi_{\text{spec}}) \quad (2.13)$

donde la E_B es la energía de unión referida al nivel de Fermi. Cabe destacar que en la ecuación (2.13) no está involucrada Φ_m pero sí Φ_{spec} . Midiendo la energía cinética de los electrones con un espectrómetro correctamente calibrado y empleando una fuente de radiación conocida, se obtienen los espectros de cuentas en función de la energía cinética, la cual se puede transformar a energía de unión simplemente aplicando la ecuación (2.13).

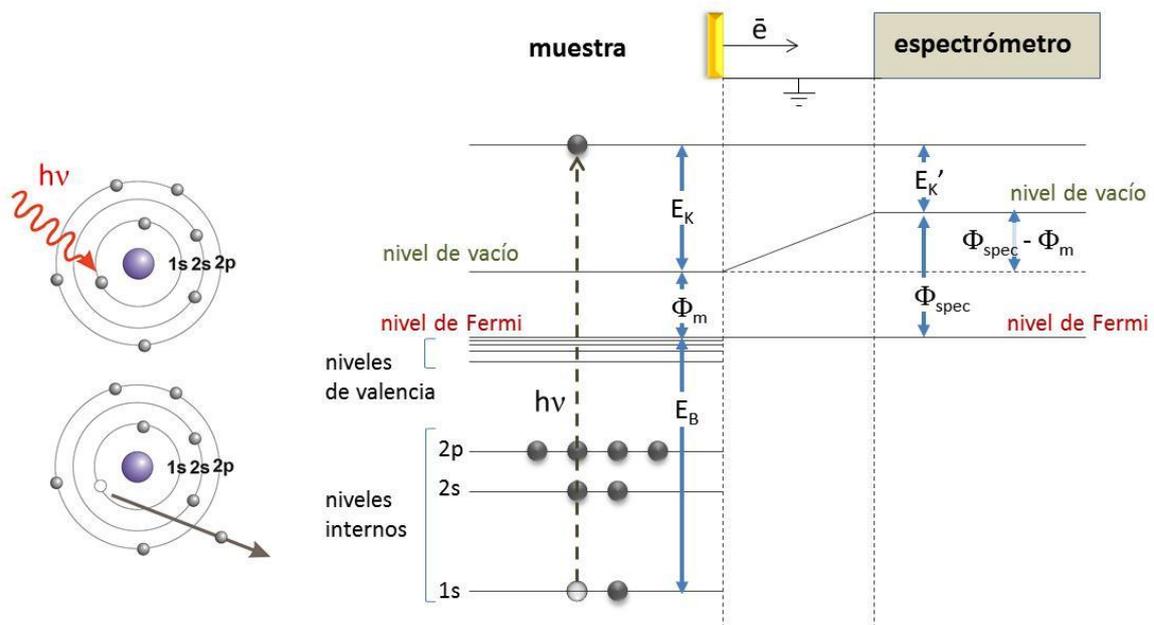


Figura 2.28. Diagrama de niveles de energía electrónicos de una muestra metálica en contacto con un espectrómetro.

2.3.2. Espectros de XPS

Antes de analizar las características de los espectros conviene establecer la notación empleada para referirse a los niveles energéticos de la fuente de rayos X y de las muestras, la cual se resume en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Notación empleada en espectroscopías de rayos X.

Números cuánticos			Sufijo para rayos X	Nivel de rayos X	Nivel espectroscópico
n	l	j^h			
1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	L ₁	2s _{1/2}
2	1	1/2	2	L ₂	2p _{1/2}
2	1	3/2	3	L ₃	2p _{3/2}
3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
3	1	3/2	3	M ₃	3p _{3/2}
3	2	3/2	4	M ₄	3d _{3/2}
3	2	5/2	5	M ₅	3d _{5/2}
etc.			etc.	etc.	etc.

Si se toma un espectro amplio, se obtiene una serie de picos sobre una línea de fondo (*background*) que generalmente aumenta escalonadamente hacia mayores energías de unión debido a procesos inelásticos de fotoemisión (**Figura 2.29a**). Cada fuente de rayos X (Mg K $\alpha_{1,2}$, Mg K $\alpha_{3,4}$, Al K α , etc.) da una serie de picos de fotoelectrones que reflejan las E_B discretas de los electrones presentes en el sólido. Estos picos pueden agruparse en 3 tipos básicos: los picos de fotoemisión de niveles internos, los correspondientes a niveles de valencia y aquellos debidos a emisión Auger (series Auger).

Los picos de valencia aparecen a bajas energías de unión (0 – 20 eV) formando una estructura de banda. Por otro lado, después de la emisión de un electrón interno, como por ejemplo los 1s de la capa K, queda un hueco en la estructura. El hueco puede ser llenado por un electrón de la capa L o de la banda de valencia V llevando la energía de otro electrón L o V. Este proceso denominado Auger constituye la desexcitación dominante en elementos livianos ($Z < 35$), dando líneas características (KLL, LMM, LMV, etc.) que se pueden emplear también para la identificación de elementos (en la **Fig. 2.29a** se muestra la línea del O_{KVV}). Los picos Auger se pueden identificar fácilmente ya que no dependen de la fuente de radiación empleada.

^h Si se tiene en cuenta la interacción spin-orbital, los operadores tradicionales (l , m y s) ya no conmutan con el Hamiltoniano y sus autovalores cambian con el tiempo. Por esta razón, se usa otro juego de números cuánticos, donde $j = l + s$ ($j = 1/2, 3/2, \dots, n-1/2$) es el número cuántico de momento angular total.

A menos que los electrones emitidos se reemplacen, la muestra se cargará respecto del espectrómetro generando en la superficie de la muestra un campo eléctrico retardador. Para muestras conductoras conectadas al espectrómetro, el balance de carga se restaura fácilmente, sin embargo, en materiales aislantes los electrones deben ser reemplazados mediante una fuente externa.

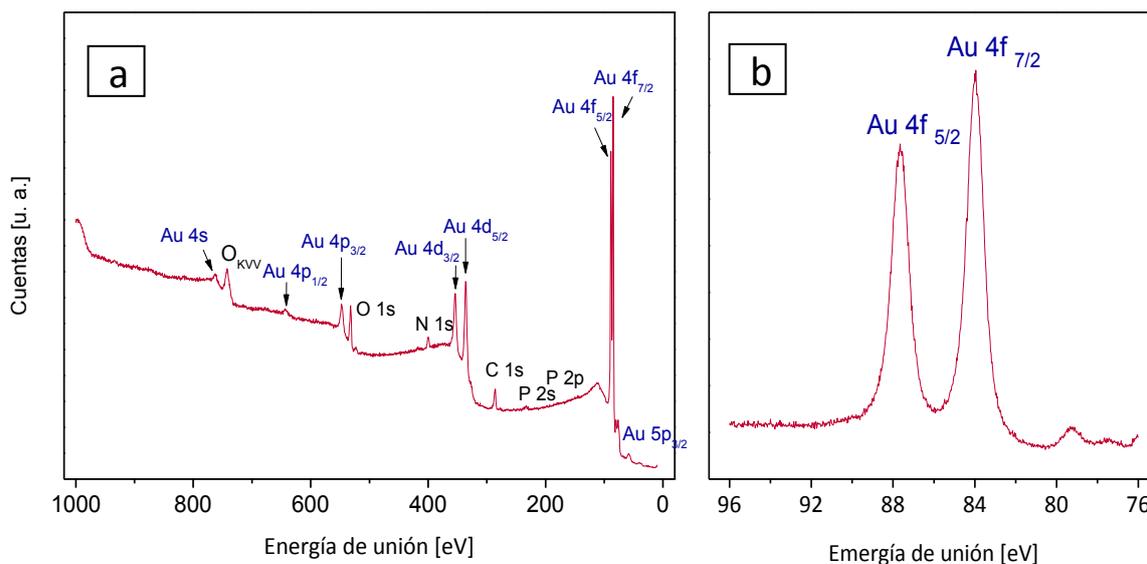


Figura 2.29. a) Espectro de XPS de un sustrato de Au modificado con FAD excitado con Mg K α . b) Espectro XPS de alta resolución para Au 4f, donde se puede apreciar el doblete característico.

En la **Fig. 2.29a** podemos ver el espectro de un sustrato de Au modificado con FAD (Flavina-Adenina Dinucleótido) empleando como fuente de radiación Mg K α . Esta fuente sólo es suficientemente energética para interactuar con los electrones de la capa 4s del Au en adelante. Se puede destacar, que los picos tienen intensidades variables y que excepto los subniveles s, los otros subniveles aparecen como dobletes (**Fig. 2.29b**). Los dobletes surgen del acoplamiento spin-orbital ($j-j$) y la diferencia de energía entre los dos estados (en la **Fig. 2.29b**, Au 4f_{5/2} y Au 4f_{7/2}), ΔE_j , refleja la naturaleza “paralela” o “antiparalela” de los vectores de momento angular del spin y el orbital. La separación en energía ΔE_j aumenta con el incremento de Z para un subnivel dado (n, l constantes) o bien aumenta al disminuir l para n constante (en **Fig. 2.29a**, 4p > 4d > 4f).

Es importante notar que las intensidades de los picos de los diferentes niveles energéticos no son iguales, debido a que la probabilidad de fotoeyección desde cada orbital

(llamada sección transversal de fotoionización, σ) es diferente. La probabilidad también varía para un orbital dado en diferentes átomos y depende de la energía de los rayos X utilizados. Para un átomo de P por ejemplo, utilizando rayos X de Mg K α , la sección transversal para el nivel 2s, $\sigma_{P_{2s}}$, es mayor que $\sigma_{P_{2p}}$, por lo que el pico de XPS del P 2s es mayor que el P 2p.

Entonces, el número de picos en el espectro corresponde al número de niveles de energía ocupados en los átomos cuyas E_B son menores que la energía de los rayos X, $h\nu$; la posición de los picos mide directamente las E_B de los electrones en los orbitales e identifica los átomos en cuestión. Las intensidades de los picos dependen del número de átomos presentes y del valor de σ para el orbital considerado. Todos estos puntos dependen de la consideración de que los electrones se comportan como partículas independientes, es decir, los niveles de energía de uno de ellos no es afectado por los otros. Esto es sólo una aproximación y características adicionales pueden aparecer en el espectro si se consideran las implicancias de los electrones pasivos (no fotoeyectados).

En realidad, la energía de unión exacta para un electrón en un elemento depende del entorno químico en el que se encuentra dicho elemento. De hecho, el valor de E_B cambia de acuerdo al entorno, lo que se denomina corrimiento químico (por analogía a la técnica de resonancia magnética nuclear, RMN). En los niveles internos, la energía del electrón está determinada por las interacciones coulómbicas con otros electrones y por el potencial de atracción del núcleo. Cualquier cambio en el entorno químico involucra una redistribución espacial en los electrones de valencia produciendo una variación en la carga del átomo y la creación de un potencial diferente, que será percibido por los electrones internos, lo cual resulta en un cambio en sus E_B . Este hecho es quizá el más relevante en las aplicaciones de XPS como técnica analítica, ya que de este modo, se pueden detectar distintos estados de oxidación, átomos vecinos en una molécula, diferentes sitios de adsorción, etc.

Por último, para cuantificar los espectros de XPS, se debe tener en cuenta la intensidad y la posición de los picos. Entre otros valores, el ancho de banda a mitad del máximo (*fwhm*, *full width at half maximum*) es un indicador útil para el número de enlaces involucrados, daño por rayos X y carga diferencial en la superficie. Los criterios a seguir para cuantificar una región incluyen definir un rango de energías en la cual la señal pueda ser atribuida a la transición de interés y la correcta remoción de la señal de fondo que no corresponde al pico. Cuando existe interferencia por distintas contribuciones de picos en

una misma señal, se debe hacer un ajuste adecuado mediante un modelo típicamente creado por medio de curvas Gaussianas/Lorentzianas (deconvolución).

2.3.3. Arreglo experimental

Como se mencionó anteriormente, los equipos de XPS constan de diferentes componentes. Se utiliza una cámara de ultra alto vacío (UHV) con presiones del orden de 10^{-10} torr para disminuir la cantidad de contaminantes superficiales y asegurar a los electrones eyectados un camino libre medio lo suficientemente grande como para que lleguen al analizador sin chocar con otras moléculas. Estas cámaras son de acero inoxidable con juntas metálicas correctamente selladas (**Figura 2.30**). Las bajas presiones se alcanzan con una serie de bombas de prevacío (rotatorias de aceite) y de vacío (difusoras y turbomoleculares). Además, se calienta la cámara para evacuar los gases adsorbidos en un proceso conocido como horneado. Las muestras se colocan en un portamuestras de material inerte y se introducen en la cámara a través de un manipulador.

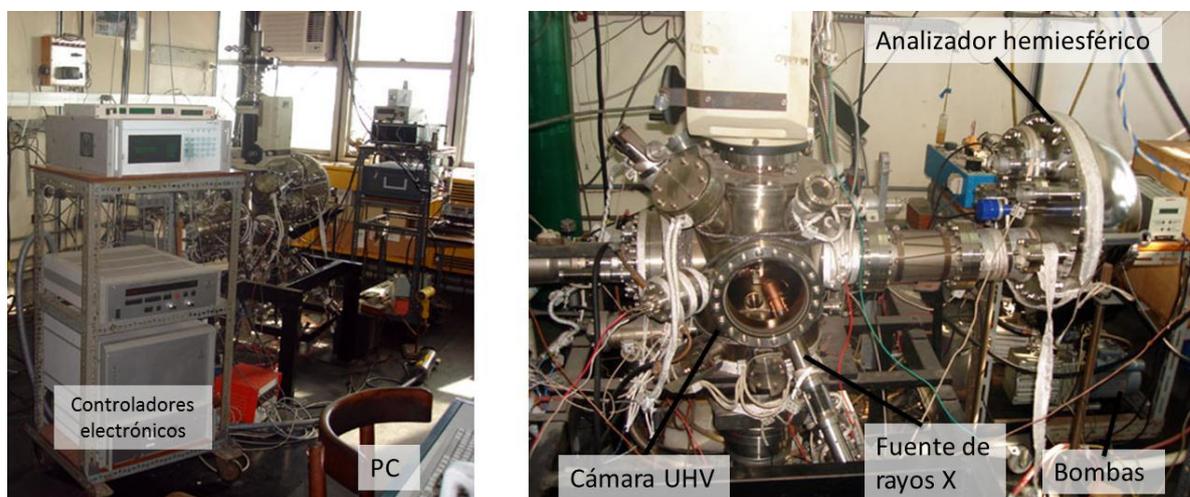


Figura 2.30. Componentes del equipo para XPS.

La fuente de rayos X proviene del bombardeo con electrones de blancos de Mg o Al (XR50, Specs GmbH). La energía de los rayos X emitidos es del orden de 1 keV (para Mg K α es 1253,6 eV con un ancho de banda de 0,7 eV y para Al K α es 1486,6 eV con un ancho de banda de 0,85 eV), es decir que son rayos X blandos. La línea elegida es lo suficientemente

alta como para obtener un rango de energía apreciable, sin limitar la resolución. A pesar de que la radiación empleada no es monocromática, la radiación continua de frenado (*Bremsstrahlung*) de los rayos X no es importante en las regiones de espectro analizadas.

La medida de la energía de los electrones eyectados se realizó mediante el análisis de su deflexión en un campo electrostático. El analizador hemiesférico (PHOIBOS 100, Specs GmbH) aplica un potencial a través de dos sectores concéntricos y los electrones pasan sin cambio de energía a lo largo de líneas equipotenciales. Como sistema de detección se empleó un multiplicador de electrones *channeltron*.

La calibración de la escala de energía se realizó a dos puntos utilizando oro evaporado ($E_B \text{ Au } 4f_{7/2} = 84,00 \text{ eV}$) y cobre ($E_B \text{ de Cu } 2p_{3/2} = 933,67 \text{ eV}$) como patrones de referencia.

Las medidas de XPS realizadas en este trabajo de Tesis se llevaron a cabo en el INIFTA y estuvieron a cargo del Dr. G. Benitez y el Dr. Aldo Rubert, así como también realizaron la deconvolución apropiada de los espectros de alta resolución para su respectiva cuantificación.

2.4 Espectroscopía Raman amplificada por superficies (SERS)

A pesar que la dispersión inelástica de la luz había sido predicha por Adolf Smekal en 1923, no fue sino hasta 1928 que fue observada en la práctica. El efecto Raman fue denominado en honor a uno de sus descubridores, Sir Chandrasekhara V. Raman, quien junto a K. S. Krishnan observó este fenómeno tratando de estudiar la dispersión de luz en líquidos. Raman ganó el premio Nobel de Física en 1930ⁱ por su descubrimiento, llevado a cabo usando luz solar, un filtro fotográfico de banda fina para crear luz monocromática y un filtro “cruzado” para bloquear esta luz monocromática, encontrando por simple observación que la luz cambiaba de frecuencia al pasar por el filtro “cruzado”.

La teoría del efecto Raman fue desarrollada luego por George Placzek entre 1930 y 1934. En ese entonces, las lámparas de mercurio se habían convertido en la principal fuente de luz y se empleó primero detección fotográfica para luego pasar a la detección espectrofotométrica. Hoy en día, se emplean lasers como fuente de luz.

ⁱ "The Nobel Prize in Physics 1930". http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/

La espectroscopía Raman detecta las vibraciones de las moléculas basándose en la dispersión Raman. De este modo, provee información de la estructura química y forma física, identifica sustancias por sus patrones espectrales característicos (“huella digital”), y determina cuantitativa o semicuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra. Las muestras pueden ser analizadas en un amplio rango de estados físicos, ya sean sólidos, líquidos o vapores, así como material masivo (*bulk*), partículas o películas delgadas. Sin embargo, no se convierte en una técnica tan difundida como la espectroscopía infrarroja, principalmente debido a la baja intensidad de las señales, ya que tan sólo 1 de $\sim 10^7$ fotones sufre dispersión Raman.

En 1974, Fleischman, Hendra y McQuillan observaron un inesperado aumento de la intensidad Raman en la señal proveniente de piridina depositada sobre un electrodo de Ag rugoso. Los autores adjudicaron el fenómeno a la gran superficie expuesta de los sustratos, sin embargo, Jeanmaire y Van Duyne en paralelo con Albrecht y Creighton demostraron que la intensidad se debía a más que a un aumento del área superficial. El incremento en intensidad por el rugosado del electrodo de Ag sería de un factor de 10 mientras que el aumento observado era del orden de 10^6 . A este efecto se lo denominó entonces dispersión Raman amplificada por superficies (SERS, *Surface Enhanced Raman Scattering*).

Desde ese entonces, diversas geometrías de superficies, además de sustratos de distinta naturaleza, se han empleado para obtener espectros SERS. Debido a la gran intensidad de las señales obtenidas, esta variante espectroscópica tiene un gran potencial en la identificación de moléculas presentes en pequeñas cantidades, siendo incluso posible la detección de una única molécula.

2.4.1 Efecto Raman

Cuando un haz de luz incide sobre la superficie de un material es en parte reflejado debido al contraste entre los índices de refracción de los distintos medios. Por otra parte, la porción restante de luz incidente es transmitida al interior del material siguiendo las relaciones de Fresnel. Asimismo, la luz transmitida puede ser absorbida (fundamento para las técnicas de espectroscopía UV-visible e infrarroja) o bien puede ser dispersada por el material. La energía de las ondas electromagnéticas absorbidas por el medio es finalmente

disipada, y puede en parte ser reemitida como luz con una frecuencia diferente. En moléculas, al mecanismo de reemisión de luz se lo conoce como fluorescencia o fosforescencia, según la naturaleza del decaimiento electrónico que la produjo.

Por otra parte, la dispersión de la luz en el medio se debe a la interacción con heterogeneidades del material. Estos procesos se clasifican según la naturaleza de estas heterogeneidades y según el tipo de interacción involucrada. La dispersión Rayleigh, es un proceso de dispersión elástica con imperfecciones del material (defectos como por ej. dislocaciones, vacancias, etc.) en donde la onda dispersada conserva la misma energía que la onda incidente. Si la dispersión es inelástica hay dos tipos de interacciones posibles: con excitaciones acústicas, conocida como dispersión Brillouin, o con otro tipo de excitaciones elementales (vibraciones moleculares, fonones ópticos, etc.) denominada dispersión Raman.

El efecto Raman ocurre cuando la luz que incide sobre una molécula interactúa y distorsiona (polariza) su nube electrónica. Para ello, el fotón excita la molécula desde su estado basal hasta un estado de energía "virtual" transitorio (de menor energía que el estado excitado) que dependerá de la fuente de luz empleada (**Figura 2.31**). Cuando la molécula se relaja emite un fotón y regresa a un estado rotacional o vibracional diferente con un momento dipolar inducido. La diferencia de energía entre el estado original y el nuevo estado lleva a un corrimiento de la frecuencia del fotón emitido respecto de la longitud de onda de excitación.

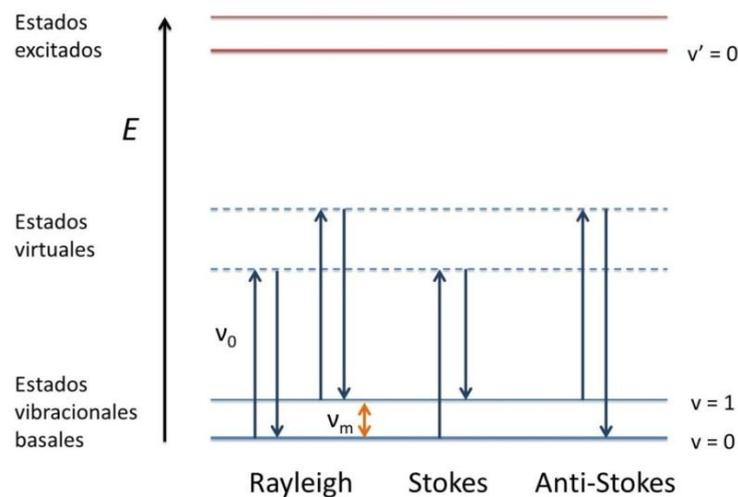


Figura 2.31. Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando los procesos de dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes) para una irradiación con $h\nu_0$.

Para que esto ocurra, debe existir un movimiento nuclear ya que si sólo interviene una distorsión en la nube electrónica, la dispersión será elástica. De hecho, la dispersión Rayleigh es la dominante mientras que la dispersión Raman involucra sólo 1 de cada 10^6 - 10^8 fotones.

Es necesario que haya un cambio en el potencial de polarización molecular (deformación de la nube electrónica) respecto del estado vibracional para que una molécula exhiba el efecto Raman, así la magnitud del cambio en la polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman. Usualmente, son las vibraciones simétricas las que causan los mayores cambios y dan mayor dispersión Raman. El patrón de corrimiento de frecuencias está determinado por los estados rotacionales, vibracionales e incluso electrónicos de la muestra.

A temperatura ambiente, la mayor parte de las moléculas, pero no todas, se encuentra en el nivel vibracional de menor energía de acuerdo a la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann. Después de la irradiación con $h\nu_0$, si el estado vibracional final de la molécula es más energético que el estado inicial, entonces el fotón emitido se verá desplazado a una frecuencia menor para que la energía total del sistema permanezca balanceada. Este tipo de corrimiento se lo conoce como Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) (**Fig. 2.31**). Contrariamente, si el estado vibracional final es menos energético que el estado inicial, entonces el fotón emitido será desplazado a mayores frecuencias y a este proceso se lo designa corrimiento Anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$) (**Fig. 2.31**). Debido a que la población de moléculas es mayor en el estado $v = 0$ respecto de $v = 1$, las líneas Stokes son mucho más intensas que las Anti-Stokes (**Figura 2.32**).

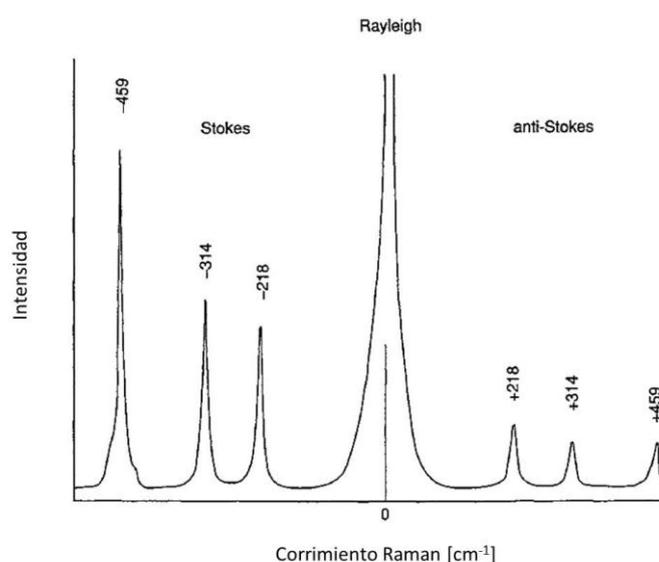


Figura 2.32. Espectro Raman de CCl_4 tomado con un laser de excitación de 488,0 nm (extraído de *Introductory Raman Spectroscopy* de Ferraro, Nakamoto y Brown).

En espectroscopía Raman, la muestra se irradia con un laser intenso en la región UV-visible y la luz dispersada se detecta perpendicular (90°) o paralelamente (180°) al haz incidente (detección polarizada). La dispersión se expresa como corrimiento de energía respecto del laser de excitación y, aunque debería referirse como Δcm^{-1} , se expresa comúnmente como cm^{-1} (**Fig. 2.32**). La dispersión Raman se registra para energías menores que el haz incidente para dar dispersión Stokes, pero en ocasiones se prefiere la dispersión Anti-Stokes, de modo de evitar interferencias ocasionadas por fluorescencia.

El estado “virtual” que se postuló anteriormente puede ser considerado como una perturbación, la cual no necesariamente posee una interpretación física. Sin embargo, si la energía del estado virtual transitorio coincide con uno de los niveles electrónicos (vibrónicos) verdaderos de la molécula, entonces se da el fenómeno de dispersión Raman *resonante* (RRS, *resonant Raman scattering*). Este efecto es particularmente intenso en moléculas cuyas energías electrónicas son cercanas a la energía del laser de excitación. Por ejemplo, los colorantes (rodamina, cristal violeta, azul de metileno, etc.) pueden exhibir intensidades Raman 10^6 veces mayores a las intensidades normalmente registradas para otras sustancias.

2.4.2 Amplificación por superficies

El aumento en la dispersión Raman propiciada por la cercanía de las moléculas a una superficie consiste en grandes incrementos de campo locales debidos a ciertas características intrínsecas a la naturaleza metálica de la superficie. Estas superficies tienen las propiedades adecuadas para sostener la resonancia de plasmones en el rango visible/infrarrojo cercano (400 – 1000 nm), lo cual conduce a que posean las propiedades ópticas apropiadas para SERS.

En los metales, un *plasmón* es una oscilación cuantizada de la densidad de carga de los electrones libres (plasma de estado sólido), es decir, una cuasi-partícula cuántica que representa las excitaciones elementales, o modos, de las oscilaciones en la densidad de carga. Los plasmones tienen una gran importancia en las propiedades ópticas de los metales. La luz de frecuencia menor a la frecuencia del plasma es reflejada, ya que los electrones en el metal apantallan el campo eléctrico de la luz, mientras que la luz de frecuencia mayor es

transmitida porque los electrones no pueden responder lo suficientemente rápido para apantallarla. En la mayor parte de los metales la frecuencia del plasma está en el UV, haciéndolos brillantes (reflectivos) en el rango visible. Algunos metales, como el cobre y el oro, tienen transiciones electrónicas interbanda en el rango visible, por lo que absorben luz de energías específicas (colores), dando su color distintivo.

Los plasmones superficiales son aquellos que están confinados en la superficie y que pueden interactuar fuertemente con la luz para dar un *polaritón*, que se puede definir como un fotón fuertemente acoplado a los grados de libertad del medio. Por lo tanto, las ondas electromagnéticas presentes en un metal son debidas a ondas de densidad de carga debidas a plasmones/polaritones.

Entonces, una superficie metálica simple que exhibiera estas propiedades podría ser considerada un sustrato adecuado para SERS. Por otro lado, las superficies que mayor amplificación proporcionan son los coloides de Ag y Au de 10 – 100 nm. Esta observación debe vincularse con el hecho de que en las dimensiones nanométricas las propiedades difieren significativamente respecto de las propiedades masivas. Esto puede conducir a que metales como Ag y Au cambien su comportamiento para dar aún una mayor amplificación o a que superficies que normalmente no califiquen como sustratos SERS, proporcionen amplificación si poseen algún tipo de nanoestructura. Por ejemplo, una superficie metálica rugosa posee estructuras en su superficie de dimensiones nanométricas y si las moléculas depositadas sobre ella están a una distancia adecuada, se puede observar la amplificación de sus señales. Además, se debe tener en cuenta que la relación superficie/volumen en los objetos nanométricos es considerablemente mayor respecto al material masivo, aumentando la cantidad potencial de moléculas que puedan dispersar la luz.

La mayor parte de las moléculas exhiben un espectro SERS muy similar al espectro Raman normal (para la misma longitud de onda de excitación). Sin embargo, pueden surgir algunas diferencias debido a que la resonancia de plasmones depende de la longitud de onda y las partes del espectro pueden ser amplificadas en diferentes proporciones. Incluso, la orientación de la molécula en la superficie puede inducir algún modo de simetría Raman particular. Así, todas las moléculas que son Raman activas pueden ser amplificadas por superficies, no obstante, algunas moléculas pueden ser “activadas” en ciertos modos al interactuar con el sustrato.

Los factores que promueven el SERS pueden clasificarse en amplificación debida al “campo electromagnético” y amplificación “química” o “de primera capa electrónica”. El factor de aumento electromagnético constituye la principal contribución y se debe al acoplamiento entre los campos electromagnéticos incidentes y Raman con el sustrato. Este aumento se debe a la resonancia de plasmones superficiales localizados, con lo cual las moléculas deben estar lo suficientemente próximas a la superficie (típicamente dentro de a lo sumo los 10 nm desde la superficie), por ejemplo, fisisorbidas o quimisorbidas.

La otra contribución se puede ver como una modificación en la polarizabilidad electrónica de la molécula, que puede inducir la dispersión Raman resonante (y por lo tanto aumentar las señales), por ejemplo por mecanismos de transferencia de carga. De este modo, la molécula debe estar químicamente adsorbida en la superficie (de ahí el nombre de amplificación química).

La intensidad final alcanzada en el espectro dependerá de la contribución de los diferentes factores de amplificación de acuerdo a la superficie empleada pero sobre todo estará limitada por la fortaleza de las señales Raman propias de la naturaleza de la molécula.

2.4.3 Arreglo experimental

Las mediciones Raman de este trabajo de Tesis se realizaron utilizando el equipo experimental que se muestra en la **Figura 2.33**, perteneciente al Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales (CAB-CNEA, Bariloche) a cargo del Dr. Alejandro Fainstein.

En este equipo, las fuentes de excitación pueden ser seleccionadas para cubrir diferentes regiones espectrales, un laser de Ti-Zafiro que permite sintonizar la longitud de onda λ de manera continua entre 690 y 1000 nm (IR cercano), otro de Ar-Kr con 16 líneas discretas ajustables, λ entre 450 y 676 nm (visible) y un tercero de He-Cd con una única línea a $\lambda = 325$ nm (UV cercano).

El haz del laser se conduce mediante espejos y lentes hacia una lente de focalización que genera un spot de entre ~ 10 y $100 \mu\text{m}$ sobre la muestra. Otra lente, llamada de colección, toma la luz emitida o dispersada, para conducirla y focalizarla dentro del espectrómetro. Las excitaciones estudiadas por medio de espectroscopía Raman pueden ir desde un par de décimas de meV hasta algunos cientos meV, por ello los picos Raman

pueden estar muy próximos a la energía de la fuente. Por otra parte el pico de dispersión elástica puede ser 7 órdenes de magnitud mayor en intensidad que los picos Raman. El espectrómetro debe ser capaz de resolver espectralmente con buena precisión y además tener la capacidad de “filtrar” la luz espúrea (eliminar la dispersión elástica). Para ello, el espectrómetro Jobin-Yvon T64000, posee tres etapas de dispersión de luz y se lo puede usar de dos maneras. En modo aditivo, donde cada etapa en serie resuelve espectralmente y mejora la resolución, o en modo sustractivo, funcionando como un monocromador simple, pero donde las dos primeras etapas actúan como un filtro para el laser regulable en longitud de onda. Luego de que la luz es resuelta espectralmente, se colecta con una CCD (*charge couple device*) de alta resolución y bajo ruido electrónico (un electrón por hora), enfriada por N₂ líquido.

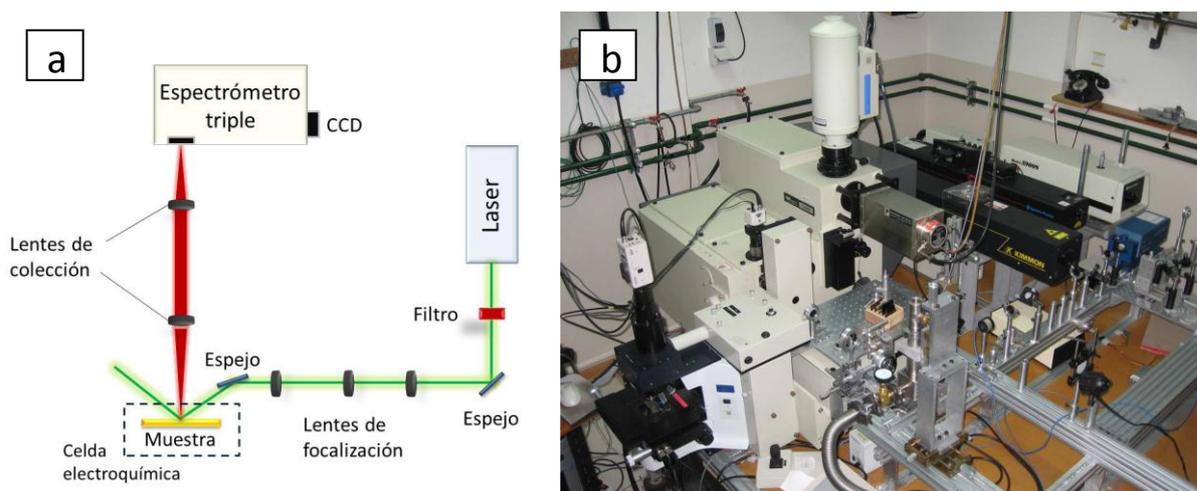


Figura 2.33. a) Esquema y b) fotografía del dispositivo experimental conformado por el espectrómetro triple Jobin-Yvon T64000 y los lasers de Ti-Zafiro, Ar-Kr y He-Cd utilizados para las mediciones de dispersión Raman.

Los espectros se tomaron tanto *ex situ* (al aire) como *in situ*. Las medidas *in situ* se llevaron a cabo enfocando el laser dentro de una celda electroquímica especialmente diseñada con ventanas ópticas, controlando el potencial mediante un potencióstato TeQ.

Todas las medidas así como el análisis de los espectros se realizaron con la colaboración y supervisión del Dr. Nicolás Tognalli (CAB-CNEA).

2.5 Balanza de Langmuir-Blodgett

La balanza de Langmuir-Blodgett (LB) es un aparato empleado para comprimir monocapas de moléculas en la superficie de una subfase dada (por ejemplo, agua) pudiéndose medir fenómenos superficiales relacionados con la compresión. También es posible emplear este equipo para depositar una o varias monocapas sobre sustratos sólidos.

Puede decirse que la observación de monocapas en la interfaz agua/aire se remonta a la época de los babilonios, quienes dispersaban gotas de aceite sobre una superficie de agua limpia para predecir el futuro, o bien a las notas de Aristóteles, quien describió “la dispersión de aceite sobre agua agitada”. El estudio metódico de estas monocapas tuvo sus inicios en 1774, con los trabajos de Benjamin Franklin, en los cuales menciona que una capa de aceite, de aparentemente sólo unos nanómetros de espesor, tenía un efecto calmante en el agua de los estanques de Clapham. Hacia fines del siglo XIX, una joven ama de casa alemana, Agnes Pockels, interesada en la física pero no pudiendo acceder a la educación universitaria diseñó la primera balanza de LB y llevó a cabo los experimentos en la cocina de su casa. En 1891, Pockels le escribió una carta a Lord Rayleigh, habiendo leído unos artículos publicados por él en *Naturwissenschaftliche Rundschau* donde mencionaba experimentos sobre la tensión superficial del agua, comentándole sus observaciones y describiéndole el equipo que modestamente había fabricado, ya que no se encontraba en posición de publicar sus avances:

“Primero, le describiré un método simple, que he empleado por varios años, para aumentar o disminuir la superficie de un líquido en cualquier proporción, con el cual se puede alterar su pureza a voluntad.

Una cuba rectangular de hojalata de 70 cm de largo, 5 cm de ancho, 2 cm de altura, se llena con agua hasta el borde, y una tira de hojalata de unos 1 ½ cm reposa atravesando perpendicularmente su longitud, de modo que la parte inferior de la tira está en contacto con la superficie del agua, y la divide en dos mitades. Moviendo esta partición hacia la derecha o izquierda, la superficie de cada lado puede ser alargada o acortada en cualquier proporción, y la magnitud del desplazamiento puede ser leída en una escala sostenida a lo largo del frente de la cuba.

No tengo duda de que el aparato sufre, como le señalaré ahora, de cierta imperfección, ya que la partición nunca desconecta completamente las dos superficies separadas una de la otra. Si hay una gran diferencia de tensión entre los dos lados, una corriente de retorno traspasa la partición y el borde de la cuba (particularmente en el momento del cambio). El aparato, de todos modos, responde para conseguir cualquier condición de tensión la cual es por completo posible, y en experimentos con superficies muy limpias hay poco que temer con las corrientes que traspasan.

Siempre mido la tensión superficial en cualquier parte de la cuba como el peso necesario para separar de ella un pequeño disco (de 6 mm de diámetro) para lo cual uso una balanza liviana con brazos desiguales y un peso corredizo.”^j

Esta sencilla descripción puede perfectamente ajustarse al concepto de las balanzas LB modernas, las cuales operan bajos los mismos principios, aunque significativas modificaciones fueron implementándose de modo de minimizar inconvenientes y lograr medidas más precisas. En primer lugar, Lord Rayleigh implementó el método de Wilhelmy para medir la tensión superficial, montando una lámina delgada en la balanza, siendo su plano vertical y su borde horizontal inferior levemente sumergido en la superficie del agua.

Luego de varios reportes de Rayleigh y de Devaux y Hardy acerca de la naturaleza anfifílica de las moléculas que constituían estas monocapas, Irving Langmuir llevó a cabo los primeros estudios sistemáticos de monocapas de moléculas anfifílicas en la interfaz agua/aire. En 1917, publicó los conceptos teóricos y los métodos experimentales que prueban la importancia del estudio de estas monocapas, por lo que en su honor se denominan *películas de Langmuir*.

Posteriormente, una colaboradora de Langmuir, Katherine Blodgett, introdujo en 1934 la metodología para la deposición ordenada de una o varias capas de estas películas sobre sustratos sólidos, razón por la cual hoy en día se conoce este equipamiento como balanza de Langmuir-Blodgett.

Las balanzas de LB modernas están controladas por completo electrónicamente. Poseen una cuba recubierta de teflon, barreras móviles recubiertas de teflon controladas por un motor que permite un preciso control de la presión aplicada a la monocapa, un dispositivo de control que obtiene información del sensor de presión en la superficie del

^j Extraído de la carta de Agnes Pockels a Lord Rayleigh publicada en *Nature* el 12 de marzo de 1891.

agua y regula la presión (electrobalanza) y un dispositivo para sumergir controladamente sustratos sólidos (*dipper*) (**Figura 2.34**). La incorporación del teflon, introducido por Fox y Zisman en 1955, facilita la limpieza de las superficies en contacto con la subfase, para obtener monocapas libres de contaminantes (otros surfactantes). Además se suele colocar la balanza de LB dentro de una cabina para lograr una atmósfera controlada y se emplea una mesa antivibratoria para evitar las oscilaciones en la superficie.

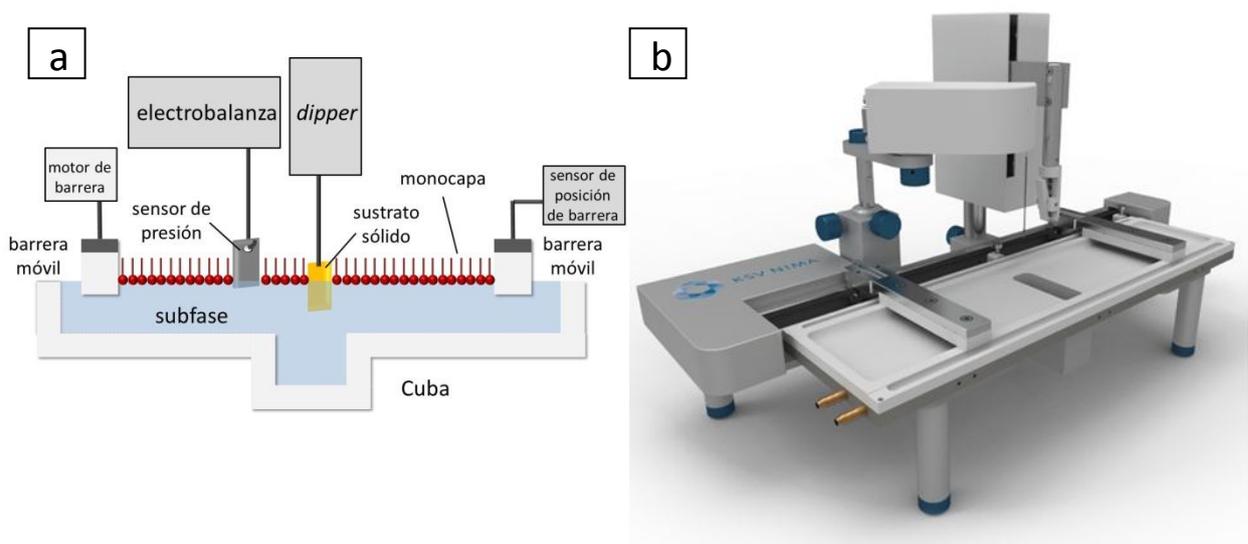


Figura 2.34. a) Esquema de las partes que constituyen una balanza moderna de Langmuir-Blodgett. b) Ilustración tridimensional de una balanza de la marca KSV NIMA modelo minitrough.

2.5.1 Películas de Langmuir

La principal clase de compuestos capaces de formar películas estables en la superficie del agua son aquellas conocidas como anfipáticas o anfifílicas. Las moléculas de estos compuestos poseen un grupo altamente polar, que es atraído por el agua, y una porción no polar suficientemente grande (generalmente una larga cola hidrofóbica) que impide la disolución de la monocapa en el agua. El grupo polar suele estar localizado en un extremo de la molécula de modo que las moléculas pueden alinearse paralelas una al lado de otra con la cola hidrofóbica sobresaliendo de la superficie del agua. Los materiales anfifílicos más simples son los ácidos alcanoicos de cadena larga, como el ácido esteárico, los cuales han sido ampliamente investigados. Otra clase de materiales muy caracterizada está

comprendida por biomoléculas constituyentes estructurales de las membranas biológicas como fosfolípidos y lipopolisacáridos.

Para formar las monocapas, el material se disuelve en un solvente orgánico volátil apropiado (por ejemplo, cloroformo) y se “siembra” sobre la superficie de la subfase acuosa dejando caer unas pocas gotas por medio de una jeringa Hamilton. El solvente se evapora en un periodo corto de tiempo y las moléculas se esparcen por toda la superficie del agua.

La formación de una monocapa anfifílica está relacionada con las propiedades termodinámicas particulares para la interfaz aire/líquido. La superficie de un líquido tiene un exceso de energía libre debido a la diferencia entre el entorno de las moléculas superficiales y aquellas que se encuentran en el seno del líquido (*bulk*). En el líquido, las moléculas poseen un cierto grado de atracción entre ellas, conocido como cohesión, el cual depende de la naturaleza del líquido. En el agua, diversas interacciones entre las que predominan los puentes de hidrógeno, forman redes tridimensionales que mantienen el balance de las fuerzas atractivas en todas las direcciones. Por otro lado, en la interfaz cada molécula sólo está en contacto con otras pocas moléculas y el balance resulta alterado, poseyendo una mayor atracción y tendiendo a disminuir espontáneamente el área expuesta. En estas condiciones, se debe realizar trabajo para extender la superficie de un líquido contra las fuerzas atractivas y consecuentemente se produce un aumento en la energía libre del sistema. Para que una interfaz esté en equilibrio, la velocidad de las moléculas que dejan la superficie para ir al *bulk* debe ser la misma de las que difunden del *bulk* hacia la superficie. La fuerza lineal que actúa en las moléculas superficiales se conoce como *tensión superficial*, γ , y se puede expresar como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (2.14)$$

donde G es la energía libre de Gibbs y A es el área superficial a temperatura (T), presión (P) y número de componentes (n_i) constantes. Las unidades habituales para la tensión superficial son [mN/m], que surgen de expresar la energía en [J] = [N.m] y el área superficial en [m²]. Los líquidos polares, como el agua, tienen fuertes interacciones intermoleculares y por lo tanto, altos valores de tensión superficial, siendo 72,8 mN/m a 20 °C y P_{atm} .

La formación espontánea de una monocapa cuando se coloca una sustancia anfifílica en la superficie de un líquido afectará el valor de γ . La tensión superficial puede ser vista como una presión negativa debido a las interacciones atractivas de las moléculas superficiales, que disminuirán por la acumulación de anfifilos en la interfaz aire/líquido. La presencia de la monocapa disminuye la energía libre del sistema debido a la creación de interacciones entre el grupo polar y el líquido, reduciendo consecuentemente la tensión superficial y produciendo una expansión de la interfaz aire/líquido.

Cuando el área superficial disponible es suficientemente grande y hay pocas moléculas surfactantes, la monocapa tiene un mínimo efecto en γ . Si la superficie disponible se reduce por medio de barreras móviles, la distancia entre los surfactantes disminuye así como también la tensión superficial. Cuando los anfifilos comienzan a interactuar ejercen un efecto repulsivo entre ellos y la fuerza ejercida por la película por unidad de área, correspondiente a un análogo bidimensional de la presión, se conoce como presión superficial (π) y se expresa como:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.15)$$

representando la reducción de la tensión superficial del líquido puro, γ_0 , en presencia de la monocapa. La formación de una monocapa habitualmente se sigue registrando π en función del área a T constante (isotermas).

Para calcular π se puede recurrir al método de Wilhelmy que se basa en la medida absoluta de la fuerza debida a la tensión superficial en una placa, comúnmente una lámina de Pt o un filtro de papel, parcialmente sumergida en la subfase (**Figura 2.35**).

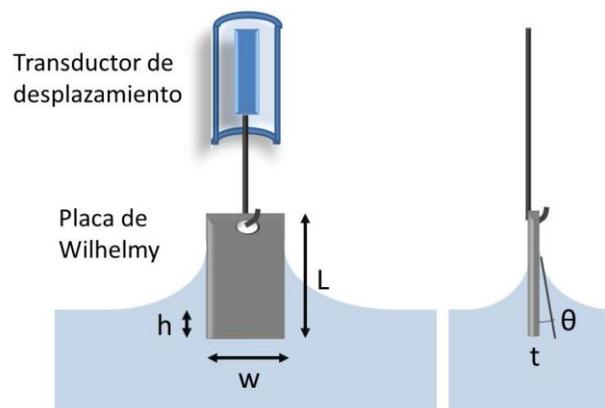


Figura 2.35. Esquema del método de la placa de Wilhelmy.

La medida primero se realiza con la superficie limpia y luego con la misma superficie cubierta por la monocapa. La variación debida a la alteración en γ es convertida en π teniendo en cuenta las dimensiones de la placa. A la fuerza de gravedad y a la tensión superficial se les contraponen la flotación debida al desplazamiento de agua. Para una placa rectangular de dimensiones L , w y t (**Fig. 2.35**) de densidad ρ_p , sumergida a una profundidad h en un líquido de densidad ρ_l , la fuerza neta hacia abajo, F_0 , en ausencia de la monocapa resulta:

$$F_0 = \rho_p g L w t + 2\gamma_0(t+w)\cos\theta_0 - \rho_l g t w h \quad (2.16)$$

donde θ_0 es el ángulo de contacto entre el líquido y la placa. Cuando la monocapa cubre la superficie, la expresión de la fuerza, F_m , cambia a:

$$F_m = \rho_p g L w t + 2\gamma(t+w)\cos\theta_m - \rho_l g t w h \quad (2.17)$$

siendo θ_m el ángulo de contacto entre el líquido cubierto por la monocapa y la placa. Si la placa se mantiene estacionaria (h es constante), el cambio en la fuerza está relacionado con el cambio en presión superficial:

$$\Delta F = F_m - F_0 = 2(t+w)(\gamma_0\cos\theta_0 - \gamma_m\cos\theta_m) \quad (2.18)$$

Si la placa es lo suficientemente delgada ($t \ll w$) y los ángulos de contacto se igualan a cero, por ejemplo manteniendo la placa mojada por completo, el cambio en la fuerza se puede expresar como:

$$\Delta F = 2w(\gamma_m - \gamma_0) = 2w\pi \quad (2.19)$$

El cambio en la fuerza se sigue con la electrobalanza y el equipo lo transforma en π cuando se informa el ancho de la placa empleada.

Las isothermas de π en función del área se miden en condiciones de pseudo-equilibrio por compresión continua de la monocapa mientras se registra la presión superficial. En un experimento típico, los anfifilos inicialmente están lo suficientemente alejados entre sí sobre la superficie del agua, de modo que hay muy poca interacción. Esta condición puede ser considerada como un "gas" bidimensional debido a la gran distancia entre moléculas (fase "gaseosa", **Figura 2.36**), que tienen poco efecto sobre la energía libre de la subfase, por lo

tanto γ no sufre cambios y π es muy baja ($< 1\text{ mN/m}$). Esta situación se mantiene hasta que el movimiento de las barreras aproxima los anfifilos hasta un punto en que comienzan a interactuar y π aumenta (punto de despegue), entrando a las fases “líquidas”.

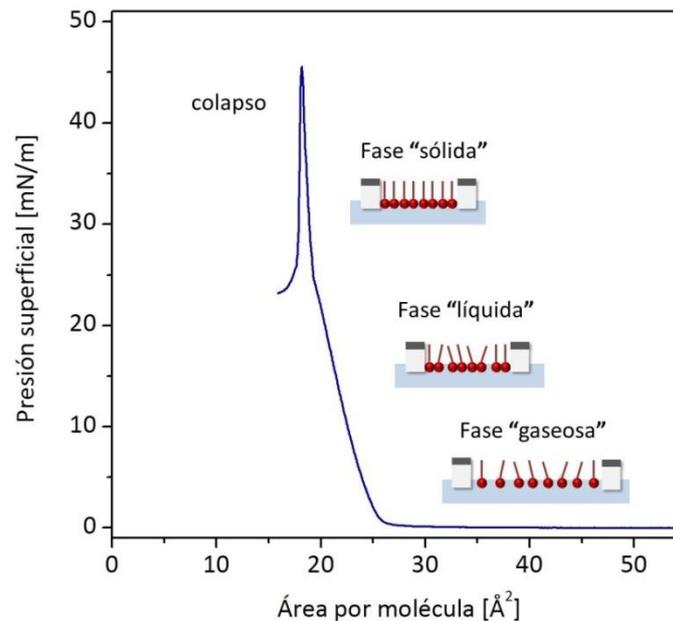


Figura 2.36. Isoterma π -A de ácido esteárico sobre agua MilliQ a 23 °C. Se indican esquemáticamente las fases y el punto de colapso.

Durante la compresión de la monocapa, los anfifilos se autoorganizan y pueden sufrir distintas transformaciones de fase, que se pueden identificar como discontinuidades en la isoterma. Estas fases corresponden a diferentes organizaciones moleculares, en donde las cadenas hidrofóbicas presentan distintos arreglos. En las fases más condensadas existe una fuerte cohesión lateral alcanzándose el empaquetamiento compacto. Las cadenas hidrocarbonadas se orientan uniformemente, razón por la cual se lo puede considerar un “sólido” bidimensional.

Finalmente, si se le aplica una mayor compresión ocurre el fenómeno de colapso de la monocapa por inestabilidad mecánica, expulsando moléculas de la interfaz con la formación de multicapas desordenadas, lo cual se puede observar como una caída abrupta de la presión superficial (**Fig 2.36**).

Debido a que los anfifilos son prácticamente insolubles en la subfase (las solubilidades son del orden de $10^{-12} - 10^{-10}$ M), la cantidad de moléculas permanece

constante durante la compresión. De este modo, es posible calcular el *área por molécula* (área promedio disponible por cada molécula) dividiendo el área de la monocapa determinada por la posición de las barreras por el total de moléculas “sembradas” en la superficie (teniendo en cuenta el volumen y la concentración del anfifilo). Las isothermas se muestran comúnmente expresadas en función del área por molécula en [$\text{\AA}^2/\text{molec}$] o [nm^2/molec].

Las fases características con las que se puede describir una isoterma están determinadas principalmente por la naturaleza del anfifilo, de acuerdo al tamaño y grado de polaridad de la cabeza hidrofílica y al largo y disposición de las cadenas hidrocarbonadas. Además, la subfase puede influenciar el orden de acuerdo a su composición (pH, concentración de iones, presencia de quelantes, etc.). La temperatura tiene un rol trascendental ya que variaciones muy pequeñas pueden modificar las fases. Las temperaturas bajas tienden a fomentar el orden, favoreciendo la extensión de las fases condensadas, mientras que el aumento de temperatura favorecerá el desorden en las monocapas. De manera general, las isothermas π -A proveen información de la estabilidad de la monocapa en la interfaz aire/líquido, la reorientación de las moléculas en el sistema bidimensional y la existencia de transiciones de fase y transformaciones conformacionales.

2.5.2 Deposición de películas por la técnica de Langmuir-Blodgett

Para que una película pueda ser transferida a un sustrato sólido, se deben investigar un cierto número de características de modo de establecer si se tratará de una película de Langmuir-Blodgett o simplemente una muestra preparada utilizando el método de transferencia de Langmuir-Blodgett.

Uno de los pre-requisitos es la estabilidad de la monocapa de modo de conservar la calidad estructural en la transferencia. Esta estabilidad depende principalmente de la disolución de la monocapa en la subfase y de la estabilidad mecánica respecto de la sobrecompresión. Debido a que la monocapa flotante es más bien un sistema metaestable que un sistema en equilibrio absoluto, se puede perder su integridad si ésta no es cuidadosamente manipulada. En algunos casos, se puede incrementar considerablemente la

estabilidad de la monocapa mediante la adición de iones multivalentes o bien por modificación del pH de la subfase.

En la mayor parte de los casos, la monocapa no es completamente estable después de la compresión hasta la presión superficial deseada, logrando estabilizarse recién después de un cierto tiempo. De un modo general, la estabilidad de la monocapa puede ser supervisada ya sea midiendo el descenso de π cuando el área se mantiene constante o bien registrando la disminución del área de la película cuando se mantiene π constante.

Otro método para verificar la estabilidad de la monocapa es el ciclado dinámico de las isothermas π -A, también llamados experimentos de histéresis. En un experimento de este tipo, la monocapa es sucesivamente comprimida a una presión superficial fija y luego, se relaja al estado original. Algunos fenómenos de histéresis durante el primer ciclo de compresión/descompresión se pueden observar normalmente, aún para monocapas estables. Estos fenómenos se deben a la diferencia de los procesos de formación de dominios que ocurren durante la agregación (organización de las moléculas en la compresión) y la relajación (desorganización de las moléculas durante la descompresión).

Cuando la presión superficial es la suficientemente alta para asegurar una cohesión lateral en la película interfacial, la monocapa flotante puede ser transferida desde la superficie de la subfase hacia un sustrato sólido. Existen distintos modos de alcanzar este objetivo, sin embargo, en esta sección se comentará únicamente la técnica de Langmuir-Blodgett, que involucra el movimiento vertical del sustrato sólido a través de la interfaz monocapa/aire.

Dependiendo de la naturaleza de sustrato, la primera monocapa puede ser transferida por inmersión (sustrato hidrofóbico) o por emersión (sustrato hidrofílico) (**Figura 2.37**). En el caso de la emersión, se debe sumergir el sustrato en la subfase previamente a la formación de la monocapa, interaccionando mediante los grupos polares. Caso contrario, en la inmersión se forma previamente la monocapa y el sustrato desciende atravesándola, interaccionando con las colas hidrofóbicas.

Para depositar las películas, las balanzas modernas poseen un circuito de retroalimentación que controla la posición de las barreras compensando los cambios de modo que la presión superficial sea mantenida constante durante la transferencia. Además es conveniente alcanzar el valor de π lentamente para evitar fenómenos de sobrecompresión.

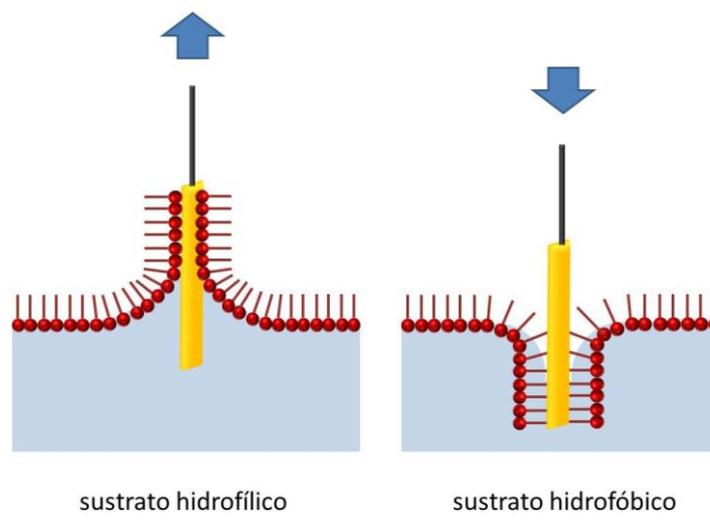


Figura 2.37. Esquemas de transferencia según la técnica de Langmuir-Blodgett para un sustrato hidrofílico y uno hidrofóbico.

Un punto que debe ser remarcado y que influye en el éxito de la transferencia es el valor del ángulo de contacto dinámico entre el líquido cubierto por la monocapa y el sustrato (menisco). Para la deposición por inmersión se requiere la formación de ángulos de contacto obtusos ($> 90^\circ$) mientras que para la emersión deben ser agudos ($< 90^\circ$), de lo contrario no se adsorben las capas sobre el sustrato. La forma del menisco está relacionada con la tensión superficial y se debe tener en cuenta que en esa zona las condiciones de equilibrio difieren a las de la interfaz agua/aire, pudiendo ocurrir las transiciones de fase a valores distintos.

Relacionado con este último punto, la elección de la velocidad de transferencia estará limitada no sólo por la cohesión lateral de la monocapa sino también por la interacción de la misma con el sustrato. Típicamente se emplean velocidades de pocos mm/min.

La transferencia de la monocapa al sustrato se suele caracterizar por el cociente de transferencia (*transfer ratio*). El movimiento de compensación de las barreras para mantener la presión superficial constante se emplea como indicador de la calidad de la transferencia (**Figura 2.38**). El cociente de transferencia se define como la disminución en el área ocupada por la monocapa en la superficie de la subfase dividido por el área cubierta en sustrato sólido, siendo 1 el valor óptimo. Valores cercanos a la unidad se utilizan como criterio para

determinar una buena transferencia y en estas circunstancias se esperaría que la orientación de las moléculas sea similar a la hallada en la interfaz líquido/aire. Sin embargo, como se discutió anteriormente, esto no es necesariamente cierto y se deben realizar caracterizaciones adicionales mediante otras técnicas para verificar la calidad de la monocapa transferida.

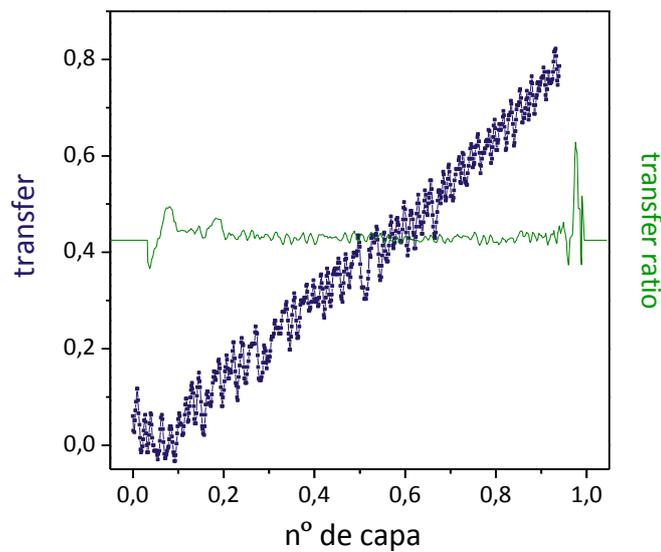


Figura 2.38. Gráfico de transferencia de una monocapa por inmersión. Se puede observar al principio y al final ciertas irregularidades debido al contacto inicial del sustrato con la interfaz y luego de la inmersión total.

2.5.3 Arreglo experimental

Las medidas con balanza de Langmuir-Blodgett se realizaron con equipos de la firma KSV NIMA pertenecientes al CIQUIBIC-UNC y al INIFTA. Se realizaron isotermas π -A para temperaturas entre 10 y 35 °C y transferencia de monocapas por inmersión. Dichos experimentos se describirán en el Capítulo 6.

Las balanzas empleadas poseen cubas de teflon y la π se mide mediante el método de Wilhelmy, utilizando una placa de Pt de dimensiones conocidas provista por KSV. Para asegurar su limpieza se procedió a un flameo con mechero de gas natural durante unos segundos previamente a la colocación en el soporte colgante de la balanza.

Las subfases siempre fueron soluciones acuosas o bien agua MilliQ y se aseguró su limpieza (ausencia de contaminación por surfactantes) midiendo la π superficial y aspirando

material de la interfaz mediante una bomba, la cual para tales fines posee una manguera con un *tip* plástico en el extremo. El control de temperatura se llevó a cabo mediante la conexión de la cuba a un baño termostático, el cual se dejó estabilizar previamente a la formación de las monocapas.

Las balanzas se encuentran dentro de una cabina especialmente diseñada para evitar la contaminación de la superficie (**Figura 2.39 a, c**) y están soportadas sobre una mesa aislada de vibraciones.

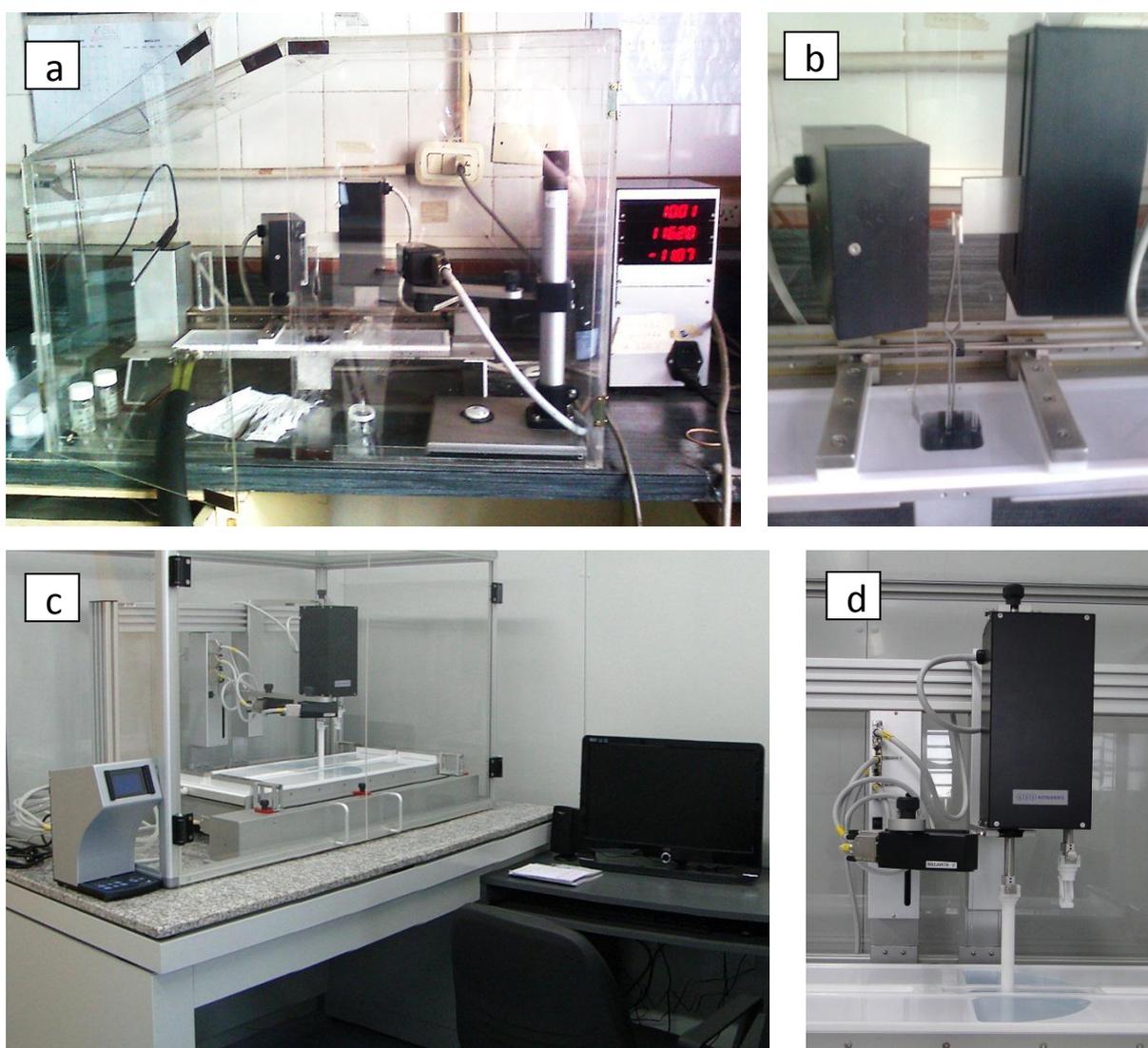


Figura 2.39. Balanzas de LB a) modelo KSV minitrough y b) sistema de *dipping* (perteneciente al CIQUIBIC). c) Modelo KSV 5000 y d) detalle del sistema de *dipping* (perteneciente al INIFTA).

La transferencia de monocapas se realizó mediante el sistema de *dipping* de las balanzas LB (**Figura 2.39 b, d**). Para ello, a los sustratos de oro empleados se les soldó un alambre de oro por el cual se los sujetó a la pinza solidaria al motor de *dipping*. Luego de la transferencia, los sustratos caen sobre recipientes individuales especialmente fabricados, los cuales se colocan en el espacio central de la cuba previamente a la formación de la monocapa. Así, se pudieron retirar los sustratos luego de la inmersión sin que abandonaran la fase líquida.

El control de los parámetros para los experimentos de isoterma y de transferencia, así como el análisis de los datos obtenidos, se realizaron con el programa LayerBuilder provisto por el fabricante (KSV NIMA).

Todas las medidas fueron realizadas con la colaboración del Dr. Rafael Oliveira y la Dra. Natalia Wilke, ambos investigadores del CIQUIBIC-UNC. A su vez, las medidas realizadas en el INIFTA con el equipo perteneciente al grupo SUNSET (Estudios de Superficies y Nanopartículas basados en el empleo de Luz Síncrotron) contaron con la colaboración de la Dra. Cecilia dos Santos Claro.

2.6 Bibliografía

2.6.1 Métodos electroquímicos

- * Adamson, A. W.; Gast, A. P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York.
- * Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N. (1998) *Modern Electrochemistry*, Vol. 1 & 2, 2nd ed., Plenum Press, New York.
- * Bard, A. J.; Faulkner, L. R. (2001) *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

2.6.2 Microscopías de barrido por sondas

- * Adamson, A. W.; Gast, A. P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York.
- * Wiesendanger, R.; Gütherodt, H.-J. (1994) *Scanning Tunneling Microscopy I*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin.
- * Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. (1996) *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, VCH Publishers Inc., Weinheim
- * Bonnell, D. (2000) *Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, John Wiley & Sons, New York.

- * Wang, Z. L.; Yao, N. (2005) *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- * Eaton, P.; West, P. (2010) *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, New York.
- * Manuales Nanoscope v 4.22 – v 6.13 de Digital Instruments Inc.

2.6.3 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)

- * Feldman, L. C.; Mayer, J. W. (1986) *Fundamentals of surface and thin film analysis*, Nort-Holland, New York.
- * Briggs, D.; Seah, M. P. (1990) *Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- * Manual CasaXPS 2.3.15 Rev 1.2 (2009) Casa Software Ltd.

2.6.4 Espectroscopía Raman amplificada por superficies (SERS)

- * Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. (2003) *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier Inc., New York.
- * Smith, E.; Dent, G. (2005) *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- * Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. (2009) *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*, 1st ed., Elsevier Inc., Oxford.

2.6.5 Balanza de Langmuir-Blodgett

- * Adamson, A. W.; Gast, A. P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York.
- * Roberts, G. G. (1990) *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press, New York.
- * Peterson, I. R. (1990) Langmuir-Blodgett films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23, 379-395.
- * Ulman, A. (1991) *An introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc., San Diego.
- * Oliveira, O. N. J. (1992) Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Applications, *Brazilian Journal of Physics* 22, 60-69.
- * Petty, M. C. (1996) *Langmuir-Blodgett films - An introduction*, Cambridge University Press, Cambridge.
- * Girard-Egrot, A. P.; Blum, L. J. (2007) Langmuir-Blodgett Technique for Synthesis of Biomimetic Lipid Membranes, in *Nanobiotechnology of Biomimetic Membranes* (Martin, D. K., Ed.), Springer, New York.