



# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Programa de Doctorado en Ciencias (Física)**

**“Estudio de fenómenos asociados a la interacción de RhB y  
sustratos de GO por espectroscopia Raman”**

## **T E S I S**

Que para obtener el grado académico de:

**Doctor de Ciencias (Física)**

Presenta:

M.C. Francisco Rafael Berrellez Reyes

Directora de Tesis: Dra. Susana Álvarez García

Hermosillo, Sonora, México

Junio del 2020

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# **APROBACIÓN DE TESIS**

# PRODUCTOS OBTENIDOS


## Artículo

1. **Berrellez-Reyes, F., & Alvarez-Garcia, S. (2019).** *Insights into the Interaction of Graphene Oxide and Adsorbed RhB by Raman Spectral Deconvoluted Scanning.* The Journal of Physical Chemistry C, 123(49), 30021-30027. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09353.

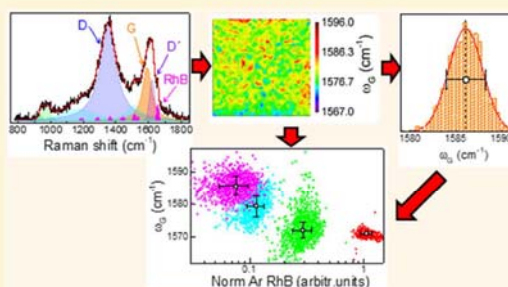
## Insights into the Interaction of Graphene Oxide and Adsorbed RhB by Raman Spectral Deconvoluted Scanning

Francisco Berrellez-Reyes<sup>†</sup> and Susana Alvarez-Garcia<sup>\*‡</sup>

<sup>†</sup>Programa de Doctorado en Ciencias (Física) and <sup>‡</sup>Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, México

 Supporting Information

**ABSTRACT:** In this work, we study the interaction of a graphene oxide (GO) substrate and adsorbed rhodamine B (RhB) molecules by Raman spectral deconvoluted scanning. We achieved the deconvolution of a large number of spectra with overlapping Raman bands of GO and RhB. The evolution of the deconvolution parameters is shown as two-dimensional (2D) spatial maps, cross-correlation graphs, and evolution curves of the statistical representation derived from the data histogram. We show that at resonant excitation of the RhB molecules, the dye fluorescence is quenched, and the GO Raman bands are modified. We report a downshift in the G-band position and an increase in the intensity of the defect-activated D- and D'-band with a higher amount of adsorbed RhB molecules. These results will be discussed considering previously reported works on Raman spectra dependence with molecular-doped and gate-voltage-doped graphene.



## Congresos

1. **Berrellez-Reyes, F., Acosta-Elías, M., & Alvarez-Garcia, S. (2018).** *Graphene Enhanced Raman Scattering effect of RhB adsorbed on graphene oxide thin films by spectral mapping deconvolution.* Paper presented at the APS March Meeting Abstracts.
2. **Berrellez-Reyes, F., Acosta-Elías, M., & Alvarez-Garcia, S. (2018).** *Graphene Enhanced Raman Scattering effect of RhB adsorbed on photo reduced graphene oxide thin films.* Paper presented at the XXVII International Materials Research Congress Abstracts.

*Dedicado a mis amores:*

*Mónica, Alessandra y Alondra....*

# AGRADECIMIENTOS

El principal agradecimiento se lo dedico a mi esposa Mónica, quien, con su amor, paciencia y comprensión, ha sido el principal pilar de soporte durante este ciclo. Enseñándome siempre a ver la vida desde otra perspectiva, y demostrarme que los sueños sí se hacen realidad. A mis pulguitas atómicas Alessandra y Alondra, que agregaron una hermosa variable más a la dificultad del proceso, pero que, sin duda alguna, necesaria para el equilibrio de mi vida.

Agradezco también a mis padres, Esperanza y Rafael, que me enseñaron la perseverancia y el esfuerzo de salir adelante, gracias a ellos soy quien soy. A mis hermanos Karina y Uriel. ¡El sentimiento de sentir su apoyo incondicional, es invaluable! A mis suegros Graciela y Leonardo, por todos sus consejos.

A mi directora, la Dra. Susana Álvarez quien con su tenacidad me introdujo al mundo “del Raman”, dándome su confianza para el desarrollo de este proyecto. Siempre alentándome a dar más.

A mis compañeros Ricardo, Ramón, Jesús Manuel y Roldan que hicieron más agradable las horas de estudio en el cubículo y su constante asesoría en diversos temas.

A la Universidad de Sonora, al Departamento de Investigación en Física (DIFUS), a la División de Ciencias Exactas y Naturales, además de un agradecimiento especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento del proyecto.

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar los fenómenos involucrados en la interacción de moléculas fluorescentes como la rodamina B (RhB) sobre la superficie de películas delgadas de óxido de grafeno (GO), utilizando la técnica de espectroscopia Raman. Se sintetizó GO químicamente para depositar láminas de pocas capas de espesor por la técnica de *spin coating*, sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si variando la velocidad de giro, tiempo de esparcimiento y tipo de solvente en la solución precursora. Los parámetros seleccionados en la obtención de películas delgadas de GO fueron 5 minutos de esparcimiento, velocidad de giro para el depósito de 900 rpm por 2 minutos, obteniendo espesores de entre 2 y 4 nm. Se realizaron mapeos Raman de 1,225 espectros individuales en un área 35 μm<sup>2</sup>, para cinco muestras con distintas concentraciones de RhB, cada una a dos longitudes de onda de excitación (resonante y no-resonante con la RhB) para antes y después del depósito de la molécula; en total 24,500 espectros. Cada espectro fue deconvolucionado para obtener los parámetros de cada una de las bandas Raman: posición central, anchura y área. El estudio de la evolución de estos parámetros a lo largo de los mapeos nos permitió diferenciar los procesos involucrados en la interacción GO-RhB. Los datos se presentaron de tres formas distintas: (i) mapeos espaciales de dos dimensiones (2D), (ii) gráficas de correlación cruzada y (iii) representación estadística por curvas de evolución de las muestras, derivada del análisis de histogramas de los datos. Los resultados demuestran la disminución de la fluorescencia (quenching) de las moléculas excitadas a una longitud de onda resonante, la disminución en la posición de la banda G y un incremento de la intensidad de las bandas D y D' del espectro de GO, al incrementar la concentración de la RhB. Además, se exhibe el proceso de transferencia de carga foto-inducida desde la molécula de RhB hacia el sustrato de GO.

**Palabras clave:** GO, Rodamina B (RhB), Mapeos Raman, Dopaje molecular.

## ABSTRACT

The main interest of this work is to study the phenomena involved in the interaction of fluorescent molecules such as rhodamine B (RhB) on the surface of graphene oxide (GO) thin films, using the Raman spectroscopy technique. GO was chemically synthesized and deposited as a few layers film on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by spin coating, varying the rotation speed, spreading time, and solvent for the precursor solution. The selected parameters were 5 minutes spreading, speed of 900 rpm for 2 minutes, obtaining films of 2 to 4 nm thick. Raman mappings of 1,225 individual spectra were carried out in an area of 35 μm<sup>2</sup>, for five samples with different RhB concentrations, two excitation wavelengths (resonant and non-resonant with RhB), before and after RhB adsorption; being a total of 24,500 spectra. Each spectrum was deconvolved to obtain the parameters of the Raman bands: central position, width, and area. The study of the evolution of these parameters throughout the mappings allowed us to differentiate the processes involved in the GO-RhB interaction. The data were presented in three different ways: (i) two-dimensional spatial maps (2D), (ii) cross-correlation graphs and, (iii) evolution curves of the statistical representation derived from the data histograms. The results show the fluorescence quenching of the excited molecules at resonant excitation, the downshift in the G band position, and the increase in the intensity of the D and D' bands of GO, at a higher amount of RhB molecules adsorbed. The results can be explained by a photo-induced charge transfer process from the RhB molecule to the GO substrate.

**Keywords:** Graphene oxide (GO), Rhodamine B RhB, Raman mapping, Molecular Doping.



# INDICE

<b>I.</b>	<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	iv
<b>II.</b>	<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iv
<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	- 1 -
1.1.	HIPÓTESIS .....	- 7 -
<b>2.</b>	<b>ANTECEDENTES</b> .....	- 8 -
2.1.	GRAFENO .....	- 8 -
2.1.1.	Estructura de las bandas de energía electrónica del grafeno.....	- 10 -
2.1.2.	Espectro Raman del grafeno .....	- 11 -
2.1.3.	Descripción teórica del espectro Raman del grafeno.....	- 13 -
2.1.4.	Síntesis de grafeno .....	- 19 -
2.2.	ÓXIDO DE GRAFENO .....	- 21 -
2.3.	INTERACCIÓN GRAFENO-MOLÉCULA.....	- 25 -
2.3.1.	Adsorción .....	- 25 -
2.3.2.	<i>Quenching</i> de la fluorescencia .....	- 25 -
2.3.3.	Amplificación de señal Raman mediante el grafeno (GERS).....	- 27 -
2.3.4.	Dopaje del grafeno .....	- 30 -
2.3.5.	Molécula de prueba: RhB.....	- 34 -
<b>3.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	- 36 -

3.1.	PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE GO.....	- 37 -
3.1.1.	Síntesis de GO.....	- 37 -
3.1.2.	Preparación de sustratos de silicio (SiO <sub>2</sub> /Si).....	- 38 -
3.1.3.	Depósitos de Películas Delgadas de GO mediante <i>Spin Coating</i> .....	- 39 -
3.2.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	- 41 -
3.2.1.	Espectroscopia XPS .....	- 41 -
3.2.2.	Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	- 41 -
3.2.3.	Espectroscopia Raman .....	- 43 -
3.2.4.	Análisis de los mapeos Raman.....	- 45 -
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	- 49 -
4.1.	CARACTERIZACIÓN DEL GO SINTETIZADO.....	- 49 -
4.2.	PELÍCULAS DELGADAS DE GO.....	- 53 -
4.2.1.	Variación en la proporción del solvente (agua: alcohol) .....	- 53 -
4.2.2.	Variación en la velocidad de giro.....	- 55 -
4.2.3.	Tiempo de esparcimiento .....	- 58 -
4.3.	ESTUDIO PRELIMINAR DE LA INTERACCIÓN GO-RHB.....	- 61 -
4.4.	ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE GO Y RHB MEDIANTE MAPEOS RAMAN DECONVOLUCIONADOS.....	- 67 -
4.4.1.	Deconvolución de Mapeos Raman.....	- 68 -

<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b> .....	- 82 -
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	- 84 -

## I. LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Etapas para la fabricación y análisis de películas delgadas de GO en interacción con la molécula RhB. ....	- 36 -
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de las bandas deconvolucionadas del espectro XPS del GO sintetizado. ....	- 50 -
<b>Tabla 3.</b> Bandas Raman obtenidas de síntesis de GO, excitación 488 nm.....	- 52 -
<b>Tabla 4.</b> Depósitos de soluciones GO variando la concentración agua/etanol.....	- 53 -

## II. LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Publicaciones relacionadas con el tema GO, desde 2008 hasta 2019. Datos obtenidos del sitio de internet “WEB OF SCIENCE”, sección análisis de resultados. ....	- 1 -
<b>Figura 2.</b> (a) Red cristalina, vectores y celda unitarios (sombreado gris) del grafeno. (b) Red recíproca, vectores unitarios y zona de Brillouin del grafeno [Malard et al., 2009].....	- 9 -
<b>Figura 3.</b> (a) Relación de dispersión de energía del grafeno mostradas a través de la primera zona de Brillouin. (b) Detalle de las bandas de valencia y conducción [Jorio et al., 2011]. ....	- 10 -
<b>Figura 4.</b> Dependencia del espectro Raman con el tipo y grado de desorden. La línea punteada indica la influencia de los sitios $sp^3$ al modificarse la posición de la banda G. Además se muestran las vibraciones de la red de carbono para los modos D y G [Ferrari et al., 2000]. ....	- 11 -
<b>Figura 5.</b> Evolución del espectro Raman de grafeno al incrementar el número de capas para (a) 514 nm, (b) 633 nm [Ferrari et al., 2006] y (c) espectro Raman de la banda 2D (G') para	

grafeno monocapa para energías de excitación 1.92, 2.18, 2.41 2.54 y 2.71 eV [Malard et al., 2009]. ..... - 12 -

**Figura 6.** Espectro Raman del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) en tres diferentes posiciones, de una muestra donde se identifican los ejes con un ángulo de 150° entre ellos. Para las posiciones 1 y 2 es posible observar dos tipos de desórdenes inducidos, la banda D (1340 cm<sup>-1</sup>) y la banda D' (1620 cm<sup>-1</sup>), excitación 1.96 eV. El inserto muestra las regiones de los espectros 1,2 y 3 [Malard et al., 2009]..... - 12 -

**Figura 7.** Diagrama para el proceso Raman en pequeñas moléculas, mostrando niveles electrónicos y vibracionales (a) y en cristales (b) [Jorio et al., 2011]..... - 15 -

**Figura 8.** Proceso Raman resonante (a) de primer orden con emisión de un fonón, (b) de segundo orden con emisión de un fonón (la línea punteada indica el proceso de dispersión elástica con un defecto) y (c) de segundo orden con emisión de dos fonones [Jorio et al., 2011] ..... - 16 -

**Figura 9.** (a) Curvas de dispersión fonónica para el grafeno monocapa calculadas por la teoría de perturbación del funcional de densidad, resaltando las bandas características del espectro Raman. (b) Modos Raman calculados para materiales grafiticos en la región espectral 150-3400 cm<sup>-1</sup> excitados a 632.8 nm. Para mayor claridad el eje vertical está en escala logarítmica. [J.-B. Wu et al., 2018]. ..... - 17 -

**Figura 10.** Diferentes métodos para la síntesis de grafeno [Rocha et al.2011]..... - 19 -

**Figura 11.** Diferentes Modelos de la estructura del GO: (a) Hofmann-Holst, (b) Ruess, (c) Nakajima-Matsuo y (d) Lerf-Klinowski [Dreyer et al., 2010]..... - 21 -

**Figura 12.** (izquierda) Imágenes HR-TEM de diferentes muestras de GO. (Derecha) Imágenes filtradas, el color azul representa estructuras de grafeno ordenadas, con algunos defectos estructurales O/OH (verde); el color amarillo corresponde a grafeno desordenado o amorfo; el color rojo representa huecos [Diez-Betriu et al., 2013]..... - 22 -

<b>Figura 13.</b> (a), Espectros Raman de muestras de GO sintetizados por distintos métodos empleando excitación a 488 nm. El inserto muestra la región alrededor de la banda 2D. [Guerrero-Contreras et al., 2015]. (b), variación de la intensidad relativa de la banda D' en términos del área de la intensidad de la banda D para diferentes tipos de óxidos de grafeno [Lopez-Diaz et al., 2017].	- 23 -
<b>Figura 14.</b> Espectro Raman de Oxido de grafeno con sus principales bandas deconvolucionadas [Lopez-Diaz et al., 2017].	- 24 -
<b>Figura 15.</b> Características del mecanismo químico del GERS. (a) Efecto de primeras capas, (b) modulación del nivel de Fermi, (c) perfil de excitación del GERS con múltiples longitudes de onda [W. Xu et al., 2013].	- 28 -
<b>Figura 16.</b> Representación del proceso de dispersión Raman del GERS [Ling et al., 2012].	- 29 -
<b>Figura 17.</b> Bandas de espectro Raman del grafeno en función del voltaje de compuerta (a) Posición del pico G. (b) posición del pico 2D en función del dopaje. (c) Influencia del dopaje por huecos y electrones en la intensidad de los picos G y 2D. (d) Anchura del pico G en función de la concentración de electrones [A. Das et al., 2008].	- 31 -
<b>Figura 18.</b> (a) Bandas G (izquierda) y 2D (derecha) del espectro del grafeno monocapa dopado con diferentes moléculas aromáticas. (b) Efecto del dopaje molecular en las bandas Raman G y 2D. Las barras de error indican la desviación estándar de la posición de los picos Raman [X. C. Dong, Fu, et al., 2009].	- 33 -
<b>Figura 19.</b> Estructura química de la molécula Rodamina B [Kristoffersen et al., 2014].	- 34 -
<b>Figura 20.</b> Espectro de absorción (línea azul) y emisión (línea roja) de rodamina B, a una concentración de $5 \times 10^{-5}M$ en solución de etanol. [Kristoffersen et al., 2014].	- 35 -
<b>Figura 21.</b> Espectro Raman de la molécula RhB, empleando una longitud de onda de excitación de 488 nm [Grzhegorzhevskii et al., 2015].	- 35 -

<b>Figura 22.</b> Técnica Spin coating para fabricación de películas GO, depósitos sobre sustrato de silicio .....	- 39 -
<b>Figura 23.</b> Diagrama esquemático del funcionamiento general del Microscopio de Fuerza Atómica [Eaton et al., 2010]. .....	- 41 -
<b>Figura 24.</b> Microscopio Raman-AFM, NT-MDT Spectra II, izquierda cantiléver de punta óptica para escaneos vista desde la cámara del equipo con un objetivo x10, derecha vista superior de cabezal AFM. ....	- 42 -
<b>Figura 25.</b> Diagrama general del equipo de espectroscopia Raman con dos líneas de excitación 488 nm y 532 nm. ....	- 43 -
<b>Figura 26.</b> Microscopio Raman-AFM, NT-MDT Spectra II, izquierda vista completo del equipo, derecha espectrómetro para la adquisición de espectros. ....	- 44 -
<b>Figura 27.</b> Proceso de deconvolución de espectros Raman en software LabSpec 6.0. La tabla inferior muestra los parámetros a ajustar para cada una de las bandas. ....	- 47 -
<b>Figura 28.</b> Deconvolución de espectros XPS de la síntesis de GO. (a) región C1s, (b) región O1s. ....	- 50 -
<b>Figura 29.</b> Imágenes AFM de muestra de GO, (a) hojuelas dispersas de GO sobre sustrato de silicio, (b) hojuelas aisladas de GO. (c) Perfil de alturas para hojuela de GO. ....	- 51 -
<b>Figura 30.</b> Deconvolución de las bandas del espectro Raman del GO a excitación de 488 nm. ....	- 52 -
<b>Figura 31.</b> Imágenes con un microscopio óptico con un objetivo x10 de películas GO con solución agua/etanol 1:0 (a) solución sin centrifugar (b) solución centrifugada. ....	- 54 -
<b>Figura 32.</b> Espectros de los mapeos lineales sobre películas de GO (a) Muestra G10, concentración agua/etanol 1:0; (b) Muestra G16 concentración, agua/etanol 1:2. Excitación 488 nm.....	- 54 -

<b>Figura 33.</b> Imágenes AFM de las películas de GO a diferentes velocidades de giro: solución centrifugada (5000 rpm por 10 min) MG1, MG2, MG3, MG4 y MG5 a 900, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, respectivamente. Las zonas lisas, como en MG3 y MG5 corresponden a regiones del sustrato de silicio donde no hay depósito GO, facilitando la medida de su espesor.....	- 55 -
<b>Figura 34.</b> (a) Espesor y (b) rugosidad de las películas GO a diferentes velocidades. ....	- 56 -
<b>Figura 35.</b> (a) Espectros Raman a lo largo de la muestra para la muestra MG1 (900 rpm). (b) Intensidades de la banda G al variar la velocidad de giro del depósito. ....	- 57 -
<b>Figura 36.</b> Imágenes AFM de las de película GO con diferente tiempo de esparcimiento: muestras MS1 a MS5 con tiempos de 1 a 5 minutos. ....	- 58 -
<b>Figura 37.</b> Variación del espesor (a) y rugosidad (b) con respecto al tiempo de esparcimiento en depósitos de GO en agua con 900 rpm por 2 minutos. ....	- 59 -
<b>Figura 38.</b> (a) Conjunto de espectros Raman de estudios puntuales para la muestra MS5 (de 5 minutos de esparcimiento), velocidad de giro 900 rpm por 2 minutos. (b) Promedio de Intensidades de la banda G al variar el tiempo de esparcimiento, las barras de error representan la variación de los espectros. La normalización fue obtenida utilizando la máxima intensidad de la banda D. ....	- 59 -
<b>Figura 39.</b> (a)Imagen óptica y (b) imagen AFM de película GO depositada por spin coater sobre Si/SiO <sub>2</sub> . ....	- 61 -
<b>Figura 40.</b> (a) Espectros Raman puntuales sobre la película de GO. (b) imagen de la intensidad máxima de la banda G de la película de GO. Excitación a 488 nm. ....	- 62 -
<b>Figura 41.</b> (a) Imagen óptica y (b) imagen AFM de película de GO sobre SiO <sub>2</sub> /Si (área de 20 μm <sup>2</sup> ), después de la adsorción de RhB.....	- 62 -
<b>Figura 42.</b> Espectros Raman puntuales en película de GO después de adsorción de RhB. Excitación 488 nm. ....	- 63 -



**Figura 43.** Espectros Raman sobre GO antes y después del depósito de la RhB a excitación 488 nm y 532 nm. Por claridad, en los espectros se restó el fondo. Franja amarilla corresponde a la banda de RhB en  $1650\text{ cm}^{-1}$ ..... - 64 -

**Figura 44.** Espectro Raman sobre GO-RhB con excitación de 532 nm: (puntos negros) y deconvolución (línea roja) suma de las siguientes componentes: fondo de fluorescencia de la RhB (línea verde), bandas Raman del GO (bandas D y G), bandas Raman de la RhB. Por comparación se incluye el espectro Raman de la RhB obtenido en una solución con alta concentración (de RhB) donde se restó el fondo de fluorescencia, de ahí la baja señal-ruido del espectro (línea negra). ..... - 65 -

**Figura 45.** Espectro de emisión de una muestra de GO después del depósito de RhB en una posición sobre el GO (línea negra) y una región expuesta del Silicio (línea roja). Las absorciones que se observan en los espectros son debido al montaje experimental. .... - 65 -

**Figura 46.** Gráfica rugosidad de las películas de GO antes y después del depósito de RhB. .... - 68 -

**Figura 47.** Espectros de los mapeos Raman para las muestras S2 (columna izquierda) y S4 (columna derecha) a excitación con 488 nm (arriba) y 532 nm (abajo) antes y después de la adsorción de RhB. .... - 69 -

**Figura 48.** Ejemplo de deconvolución de espectro Raman de diferentes mapeos: (a) GO-488, (b) GO-532 y (c) GO-RhB-532. Bandas en rosa corresponden al espectro de RhB obtenido de la deconvolución. Los espectros Raman de los mapeos GO-RhB-488 son idénticos a los presentados en (a). .... - 72 -

**Figura 49.** Histograma de los parámetros principales de la deconvolución de los espectros Raman de la serie GO-532, muestra S3:  $\omega$  y  $\Gamma$  significan la posición central y anchura de la banda Raman (D', G o D). La línea azul y roja corresponde al ajuste del histograma a curvas Lorentzianas y Gaussianas, respectivamente. .... - 73 -

**Figura 50.** Imágenes Raman de parámetros de los espectros Raman en los escaneos GO-RhB-532. Los mapas de cada parámetro están organizados en líneas horizontales: **(a)** área Raman GO normalizada al área de la banda del Si; **(b)** área de la banda de RhB  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  normalizada al área de la banda del Si; **(c)** Posición central de la banda principal de la RhB, **(d)** Posición central de la banda G del GO. Los mapas Raman se complementan con la correspondiente gráfica de evolución de la representación estadística de los datos **(e-h)**..... - 76 -

**Figura 51.** Evolución de la representación estadística de los parámetros posición central ( $\omega$ ), anchura ( $\Gamma$ ) y relación de áreas de las bandas principales del GO en los mapeos GO-488 (datos azules) y GO-RhB-488 (datos rojos)..... - 77 -

**Figura 52.** Evolución de la representación estadística de los parámetros posición central ( $\omega$ ), anchura ( $\Gamma$ ) y relación de áreas de las bandas principales del GO en los mapeos GO-532 (datos azules) y GO-RhB-532 (datos rojos)..... - 79 -

**Figura 53.** Gráfica de relación cruzada de parámetros obtenidos de los ajustes respecto a la cantidad de RhB adsorbida para los mapeos GO-RhB-532 (a) Posición central de la l banda Raman más intensa de la RhB ; (b) posición central de la banda G del GO; (c) razón entre las áreas de la banda D y la banda G del GO; (d) razón entre las áreas de la banda D' y la banda G del GO. Los puntos de color corresponden a los datos del mapeo a diferentes concentraciones de la solución RhB: (roja)  $10^{-4}$  M, (verde)  $5 \times 10^{-4}$  M, (cian)  $5 \times 10^{-5}$  M y (magenta)  $10^{-6}$  M. Los cuadros blancos y las barras de error corresponden a la representación estadística de los datos del parámetro correspondiente..... - 80 -

# CAPITULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

El grafeno y sus derivados se han convertido en los materiales más estudiados de los últimos años, como puede observarse en la figura 1 donde se presenta el creciente número de publicaciones en el tema. Las propiedades excepcionales del grafeno son muchas, tales como bajo umbral de percolación (que se refleja en alta conductividad eléctrica y un inusual efecto Hall cuántico), sus destacadas propiedades mecánicas, alta movilidad de portadores ( $200,000 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$ ), excelentes propiedades térmicas y la capacidad de almacenamiento electrónico (debido a la alta organización estructural de los átomos de carbono) [Khan *et al.*, 2016]. Todo ello ha dado lugar al desarrollo de recientes aplicaciones comerciales, tales como sensores, desarrollo de ultra capacitores, fabricación de electrodos transparentes para celdas solares, liberación de fármacos, soportes en medicina regenerativa, imagenología, membranas para separación de contaminantes, aplicaciones ópticas, tintas conductivas, entre otras [Mohan *et al.*, 2018].

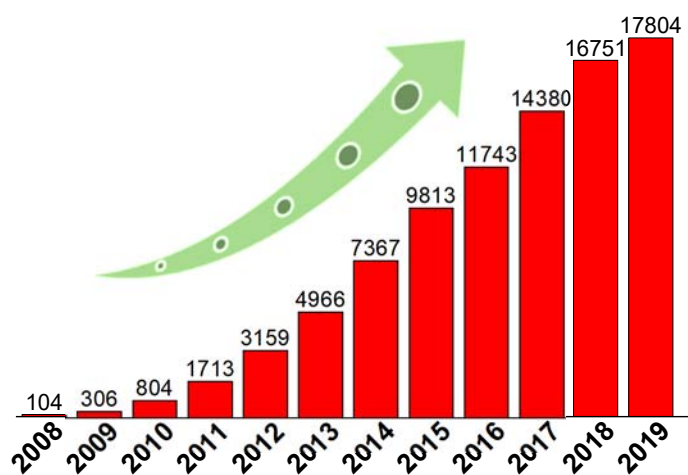


Figura 1. Publicaciones relacionadas con el tema GO, desde 2008 hasta 2019. Datos obtenidos del sitio de internet “WEB OF SCIENCE”, sección análisis de resultados.

El GO presenta una estructura hexagonal con regiones ordenadas de carbono-sp<sup>2</sup> alternada con regiones desordenadas de carbono-sp<sup>3</sup>, enlazadas a grupos funcionales oxígeno e hidrógenos en varias proporciones, donde los grupos funcionales (epóxidos, hidróxidos y carboxilos) “decoran” los planos basales y bordes de las láminas. Sin embargo, no existe una estructura atómica específica en el GO debido a la aleatoriedad de los grupos oxígenos y su apilamiento irregular (ver sección 2.2). Esta modificación le proporciona ciertas ventajas frente al grafeno tales como: hidrofiliidad (permitiéndole ser exfoliado por varios solventes y dispersarse bien en agua) y la habilidad para funcionalizar su superficie, dotándolo de capacidad para combinarse con polímeros y otros materiales aumentando propiedades como elasticidad, conductividad, entre otras [Zhu *et al.*, 2010].

Además, el GO destaca para la producción en masa debido a su bajo costo, escalabilidad, modificabilidad en el proceso de síntesis, gran área superficial y alta biocompatibilidad [Nematian *et al.*, 2019]. Actualmente el GO se emplea en diversos desarrollos tecnológicos como purificación de agua [Belver *et al.*, 2019], desulfurización del aire [Giannakoudakis *et al.*, 2019], producción de biodiesel [Nematian & Barati, 2019], optoelectrónica y sensores [Bano *et al.*, 2019], imagenología biológica [Vranic *et al.*, 2018], almacenamiento de hidrógeno [L. Wang *et al.*, 2009], elaboración de membranas para nanofiltración [Su *et al.*, 2014]. Debido a su gran área superficial, es utilizado en electrodos para baterías [Fu *et al.*, 2016], capacitores [Ogata *et al.*, 2017] celdas solares [Kymakis *et al.*, 2013], identificación de virus (biosensor óptico) [Muti *et al.*, 2011], como sensor de pH biológico (por la fuerte dependencia con el pH) [Melai *et al.*, 2016], detección de iones metálicos con GO dopado tipo n [Shtepliuk *et al.*, 2017]. Su capacidad para albergar distintas moléculas en su superficie ha sido explotada en la liberación de fármacos [J. Liu *et al.*, 2013], [Z. M. Liu *et al.*, 2013], ya que posee una plataforma para incorporar diferentes moléculas en ambos lados de la lámina.

Por otra parte, el GO cuenta con aplicaciones potenciales para el cuidado del medio ambiente, se sabe que puede ser depositado fácilmente sobre cualquier superficie o sustrato y, aunado a su capacidad de reducción o eliminación de grupos oxígenos de su estructura,

recobrando (hasta cierto punto) propiedades del grafeno ordenado, se posiciona como un reemplazo al óxido de Indio-Estaño (ITO) en la producción de películas transparentes conductoras, utilizadas en electrónica flexible para celdas solares, sensores químicos, pantallas táctiles y más [Woo, 2018].

Una de las principales aplicaciones del GO, y de otros materiales tipo grafeno, es en el área de biosensores. Un biosensor es un dispositivo analítico capaz de detectar un bioelemento específico y generar una señal medible que después será interpretada. La parte fundamental del dispositivo es un material capaz de reconocer la biomolécula a medir (como enzimas, anticuerpos, ADN, ARN o células) siendo además ultrasensible y con la suficiente reproducibilidad para lecturas confiables [Suvarnaphaet *et al.*, 2017]. Debido a la buena dispersión en agua, biocompatibilidad, la alta afinidad por biomoléculas específicas, así como el método de fabricación, el GO es uno de los materiales más prometedores para el desarrollo de biosensores, específicamente para aquellos basados en fluorescencia, desorción láser, espectrometría de masas por ionización (LDI-MS), amplificación de espectroscopia Raman por superficie (SERS) y detección electroquímica [J. Lee *et al.*, 2016].

El desarrollo de biosensores a partir de materiales tipo grafeno requiere entender su interacción con moléculas orgánicas y la diversidad de fenómenos inducidos. La adsorción de moléculas orgánicas sobre grafeno permite modificar algunas de sus propiedades: su brecha energética, la cual depende de los sitios de adsorción y la redistribución de la carga con los enlaces C-C [Chang *et al.*, 2012]; la modificación de la densidad de portadores por la transferencia de carga hacia el grafeno o la disminución de la movilidad electrónica por la creación de defectos estructurales [Georgakilas *et al.*, 2012]; y el tipo de dopaje, donde un tipo-n es producido por moléculas donantes de electrones y el tipo-p por moléculas aceptoras [Kong *et al.*, 2014].

Desde el punto de vista de las moléculas orgánicas, la adsorción sobre la superficie del grafeno ha sido empleada como un método eficiente para la eliminación de colorantes orgánicos de aguas residuales [Perreault *et al.*, 2015; Tiwari *et al.*, 2013]; en la eliminación de material radiactivo del agua, ya que cuenta con la capacidad de adsorber iones radiactivos

formando cúmulos que pueden ser removidos fácilmente a través de filtración [Romanchuk *et al.*, 2013]. Además, puede incorporarse en filtros de arena, incrementando la capacidad de adsorción de los contaminantes del agua [S. Dong *et al.*, 2016]. También, la interacción con grafeno produce el *quenching* de la fluorescencia (también llamado disminución de la fluorescencia, aunque es más extendido el uso del término en inglés) de moléculas orgánicas en hasta 1,000 veces asociado a un mecanismo de transferencia no-radiativa de energía [Xie *et al.*, 2009], [Kasry *et al.*, 2012], [Hong *et al.*, 2012].

Otro fenómeno reportado en la interacción de moléculas orgánicas y materiales tipo grafeno es la amplificación de la señal Raman de las moléculas (conocido como SERS por sus siglas en inglés, surface-enhanced Raman scattering). En general, el efecto SERS se asocia a dos mecanismos de interacción entre una molécula y una superficie: el electromagnético asociado a la amplificación Raman de la molécula debido al incremento de la intensidad de excitación asociado al plasmón de superficie de un sustrato metálico, y el químico, asociado a la interacción entre la molécula y el sustrato, donde se produce un mecanismo de transferencia de carga. El mecanismo electromagnético produce amplificación de señal de hasta  $10^{11}$  veces, sin embargo, requiere que las moléculas sean depositadas sobre superficies metálicas rugosas, lo cual es una desventaja, debido a que no existe un campo eléctrico homogéneo alrededor de la estructura, creando dependencia de la intensidad de algunas bandas Raman en relación con la orientación de la molécula con respecto a la superficie de la estructura [Prochazka, 2016]. En el año de 2010 se demostró que los materiales tipo grafeno amplifican la señal Raman al interaccionar con ciertas moléculas. Esto fue nombrado como efecto GERS por sus siglas en inglés (graphene-enhanced Raman scattering) [Ling *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2011], [Liu *et al.*, 2011]. En el grafeno los plasmones de superficie no están presentes en el rango visible por lo que el efecto GERS está asociado al mecanismo químico dado por una transferencia de carga entre la molécula y el sustrato. Las principales características del efecto GERS son: (a) efecto de primeras capas, (b) dependencia de los grupos químicos de las moléculas en contacto con la superficie del grafeno, (c) la eficiencia del proceso, que es mayor cuando el nivel de Fermi del grafeno se localice entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo

desocupado (LUMO) de la molécula. Además, en los materiales derivados del grafeno, los grupos químicos circundantes a su estructura y los enlaces  $\pi$  sin ocupar, modifican el comportamiento del efecto GERS, y en algunos casos puede ser mayor al del grafeno “perfecto” [Yu *et al.*, 2011], [H. P. Yang *et al.*, 2013].

La espectroscopia Raman es una técnica esencial para el estudio de los materiales tipo carbono y los fenómenos de interacción con moléculas. En la literatura se encuentran numerosos estudios relacionados con las alteraciones del espectro Raman del Grafeno producidas por la interacción con moléculas orgánicas, entre ellos: (a) el cambio en la simetría de la banda G, que se asocia a que las moléculas inducen la eliminación de la doble degeneración de los dos fonones ópticos LO y TO en el punto  $\Gamma$  [X. C. Dong, Shi, *et al.*, 2009]; (b) el dopaje con moléculas de la red del grafeno, se ha asociado al corrimiento de la posición de la banda G, desplazándose hacia menores energías para un dopaje tipo n y a mayores energías para un tipo p; además se presenta un ensanchamiento de la banda D, cambios de posición y anchura de la banda 2D, así como cambios relativos en intensidad entre varios picos [X. C. Dong, Fu, *et al.*, 2009]; (c) la creación de efectos estructurales que modifican las bandas Raman asociadas a defectos D y D' [Beams *et al.*, 2015].

En la mayoría de los reportes, los estudios de espectroscopía Raman presentan espectros individuales a diferentes condiciones y sólo en algunos, el análisis se complementa con mapeos espaciales de la intensidad o el área de las bandas principales [Vales *et al.*, 2016], [H. P. Yang *et al.*, 2013]. En general, en este tipo de estudios las bandas Raman asociadas a las moléculas orgánicas se traslapan con las bandas del material tipo grafeno, sin embargo, el análisis de las bandas individuales no está reportado, posiblemente por la dificultad del proceso de deconvolución espectral. Por otro lado, otros trabajos de espectroscopía Raman en grafeno presentan diversos métodos de análisis basados en mapeos Raman, es decir, espectros Raman individuales a lo largo de un área de la muestra. En estos trabajos, se ha demostrado que se obtiene una descripción más realística y confiable del proceso en estudio mediante gráficas de mapas espaciales del comportamiento de los parámetros principales del Raman, histogramas de los diferentes valores en un mapeo, gráficas de correlación cruzada

entre dos parámetros, etc. [Englert *et al.*, 2011], [Eigler *et al.*, 2014] [Wroblewska *et al.*, 2017]. Estos procedimientos se han propuesto como métodos más confiables para la presentación de información, destacando la reproducibilidad del análisis estadístico, la homogeneidad de la muestra o la calidad del sustrato GO.

En este trabajo se estudiarán mediante espectroscopía Raman los fenómenos de interacción entre GO y una molécula orgánica fluorescente típica. La técnica de espectroscopia Raman es capaz de evidenciar la transferencia de carga foto-inducida de la molécula RhB a la película de GO, por ser una técnica altamente sensible. Donde a diferencia de cualquier otra investigación, se realiza deconvoluciones espectral simultaneas de un gran número de espectros Raman con bandas solapadas de los diferentes materiales. Emplearemos GO sintetizado químicamente y depositado en láminas de pocas capas de espesor, entre 2 y 3. Se describirá detalladamente el proceso de depósito y se establecerán las condiciones óptimas del mismo para obtener láminas uniformes y de un tamaño adecuado. Como molécula de prueba emplearemos la rodamina B (RhB), ya que ha sido empleada en una gran cantidad de trabajos relacionados con el *quenching* sobre grafeno y el efecto GERS. Considerando las ventajas del método de análisis mencionado anteriormente, nuestro estudio se llevará a cabo a través de escaneos Raman de muestras de GO-RhB en diferentes condiciones. Cada espectro será deconvolucionado para obtener los parámetros (posición central, anchura y área) de cada una de las bandas Raman. El estudio de la evolución de estos parámetros en muestras con diferente cantidad de moléculas de RhB adsorbidas, sometidas a luz de excitación resonante y no-resonante con la molécula, nos permitirá diferenciar procesos involucrados en la interacción GO-RhB.

Los resultados demuestran la existencia de un proceso de transferencia de carga foto-inducida desde la molécula de RhB hacia el sustrato de GO. Este proceso produce diferentes fenómenos: (1) *quenching* de la emisión luminiscente de la RhB, (2) efecto GERS de la emisión Raman de la RhB, (3) dopaje (foto-inducido) de las regiones ordenadas  $sp^2$  del GO, (4) alteraciones de las bandas Raman asociadas a defectos del grafeno.



## 1.1. HIPÓTESIS

A pesar de la alta heterogeneidad en películas de GO, que producen una gran dispersión de los parámetros, es posible desarrollar un método de análisis que sea lo suficientemente robusto para mostrar una tendencia de datos, que permitan el estudio mediante espectroscopía Raman de los fenómenos de interacción entre una película de GO y una molécula orgánica fluorescente típica.

Lo más novedoso en este trabajo será el estudio estadístico de múltiples parámetros resultado de la deconvolución de un gran número de espectros Raman obtenidos sobre una misma muestra.

# CAPITULO II

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. GRAFENO

El grafeno, el material del siglo XXI, ha formado parte de un gran número de publicaciones teóricas y experimentales a nivel mundial. A partir de la separación de una monocapa de grafeno por un método sencillo en 2005 [Novoselov *et al.*, 2005], su estudio se extendió rápidamente en diversas áreas del conocimiento.

El grafeno ha revolucionado los campos de nanociencias y física de la materia condensada gracias a sus asombrosas propiedades físicas, eléctricas y químicas, considerándolo como el futuro sustituto del silicio en el campo de la electrónica. Las principales razones que han despertado el interés en este material son: (a) su transporte electrónico puede ser descrito por la ecuación de Dirac, permitiendo un sencillo entendimiento de su electrodinámica cuántica, (b) la capacidad de escalar dispositivos a un nivel nanométrico debido a la estabilidad en sus propiedades químicas y mecánicas a temperatura ambiente y (c) las aplicaciones potenciales de las formas derivadas del grafeno (grafito, nanotubos, GO, entre otros) [Ferrari *et al.*, 2006].

El grafeno está compuesto por un arreglo bidimensional de átomos de carbono a través de enlaces  $sp^2$  y empaquetados en una red hexagonal. La estructura cristalina del grafeno se basa en una celda unitaria triangular de dos átomos de carbono A y B donde cada átomo A es rodeado por tres átomos B (y viceversa), ver figura 2 a. Los vectores unitarios en coordenadas cartesianas están dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \tag{1}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1) \tag{2}$$

Donde  $a \approx 2.46 \text{ \AA}$  y corresponde a la distancia entre átomos vecinos más cercanos. La red recíproca (figura 2b), también es hexagonal y está representada por los vectores:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad (3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (4)$$

Los principales puntos de simetría de la red recíproca son los puntos  $\Gamma$ , K y M, correspondientes al centro, esquina y medio de uno de los lados del hexágono, respectivamente (figura 2b).

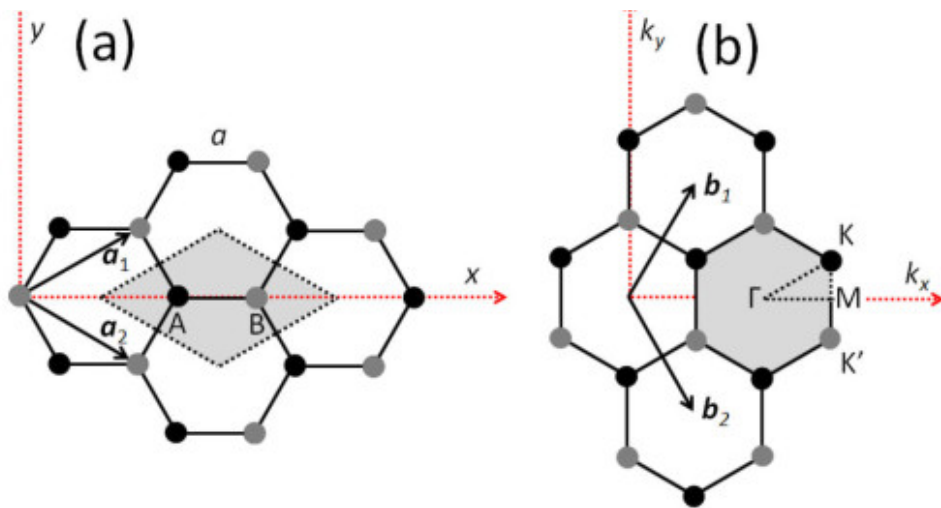


Figura 2. (a) Red cristalina, vectores y celda unitarios (sombreado gris) del grafeno. (b) Red recíproca, vectores unitarios y zona de Brillouin del grafeno [Malard et al., 2009].

### 2.1.1. Estructura de las bandas de energía electrónica del grafeno

El átomo de carbono con configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  cuenta con cuatro electrones de valencia. En el grafeno se tienen dos átomos de carbono por cada celda unitaria y por tanto se tendrán ocho electrones de valencia por celda unitaria (en dos grupos de estados  $2s$  y  $2p$ ), y por ende ocho bandas de energía electrónica, derivadas de los niveles híbridos  $3\sigma$ ,  $3\sigma^*$ ,  $1\pi$  y  $1\pi^*$ . Los 8 electrones por celda unitaria llenan los niveles  $3\sigma$  y  $1\pi$  y el resto quedan desocupados. Las bandas  $\sigma$  del grafeno pueden derivarse analíticamente y las bandas  $\pi$  mediante la aproximación de enlace fuerte (*tight-binding model*) [Jorio *et al.*, 2011]. La figura 3 muestra la estructura de bandas a lo largo de las direcciones de mayor simetría. Las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  (ocupada y desocupada) son degeneradas en los puntos K y K' donde se sitúa el nivel de Fermi en el grafeno (no dopado). Además, las bandas de valencia y conducción que cruzan el punto K (K') siguen una relación lineal con el vector de onda, donde se originan las propiedades electrónicas peculiares de este material.

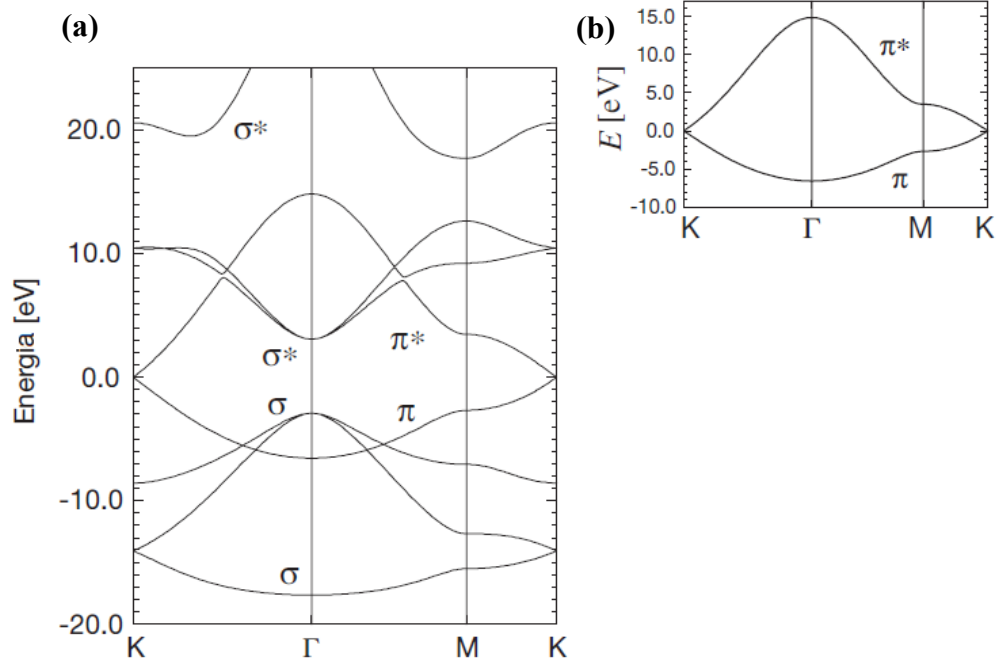


Figura 3. (a) Relación de dispersión de energía del grafeno mostradas a través de la primera zona de Brillouin. (b) Detalle de las bandas de valencia y conducción [Jorio *et al.*, 2011].

## 2.1.2. Espectro Raman del grafeno

La espectroscopía Raman históricamente se ha utilizado para el estudio de materiales grafiticos permitiendo monitorear el estado de desorden del material. Se identifican dos bandas principales en torno a  $1581\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda G, asociada a la vibración de los pares de  $\text{C-sp}^2$ , y otra en  $1355\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda D, asociada al modo respiratorio de los anillos aromáticos. La banda D se caracteriza porque únicamente se observa en presencia de desorden (prohibida en grafito perfecto) [Ferrari & Robertson, 2000]. La figura 4 muestra la dependencia del espectro Raman con el tipo y grado desorden del material grafitico. Además, el grafito con defectos presenta otra banda en torno a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda G' o banda 2D.

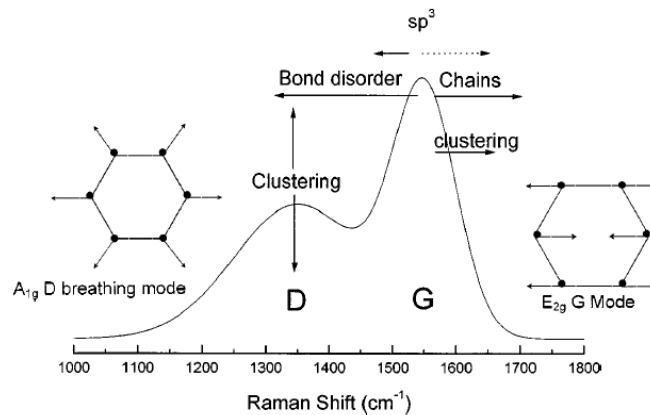


Figura 4. Dependencia del espectro Raman con el tipo y grado de desorden. La línea punteada indica la influencia de los sitios  $\text{sp}^3$  al modificarse la posición de la banda G. Además se muestran las vibraciones de la red de carbono para los modos D y G [Ferrari et al., 2000].

A partir del trabajo de Novoselov y Geim para aislar monocapas de grafeno [Novoselov et al., 2005] se identificaron las bandas principales G y 2D, su dependencia con la longitud de onda de excitación, la evolución con el número de capas, desorden, etc [Ferrari et al., 2006], [Malard et al., 2009], ver figura 5.

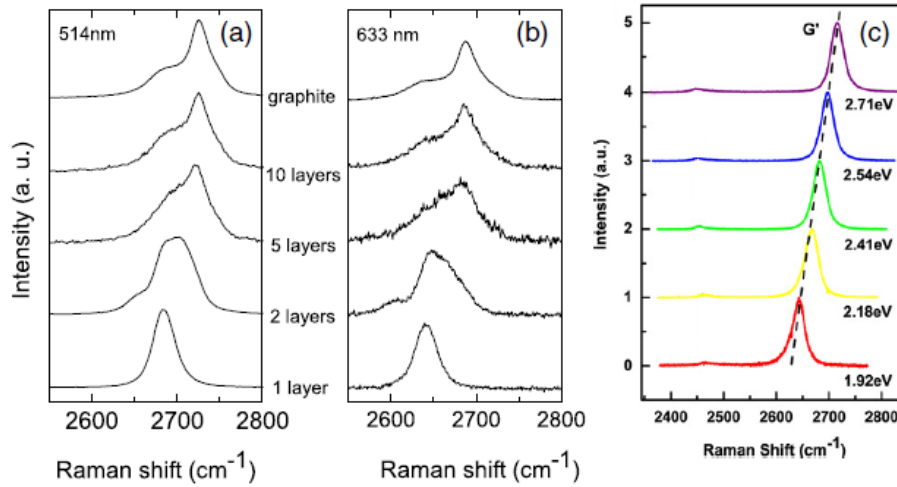


Figura 5. Evolución del espectro Raman de grafeno al incrementar el número de capas para (a) 514 nm, (b) 633 nm [Ferrari et al., 2006] y (c) espectro Raman de la banda 2D (G') para grafeno monocapa para energías de excitación 1.92, 2.18, 2.41 2.54 y 2.71 eV [Malard et al., 2009].

En el trabajo de Malard también se destaca una nueva banda asociada a defectos en torno a 1620 cm<sup>-1</sup>, denominada D'. Ver figura 6.

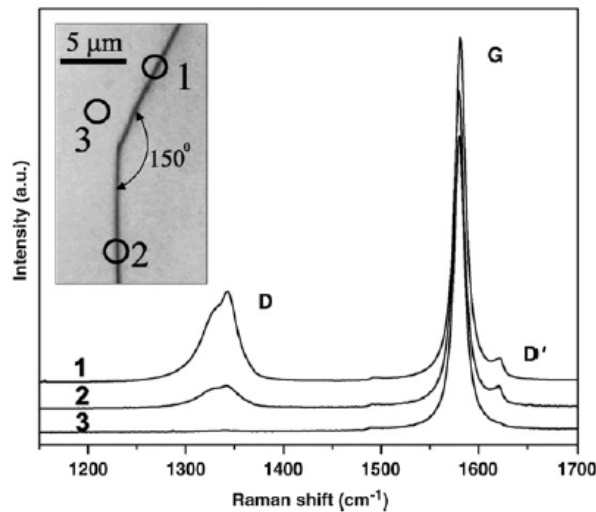


Figura 6. Espectro Raman del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) en tres diferentes posiciones, de una muestra donde se identifican los ejes con un ángulo de 150° entre ellos. Para las posiciones 1 y 2 es posible observar dos tipos de desórdenes inducidos, la banda D (1340 cm<sup>-1</sup>) y la banda D' (1620 cm<sup>-1</sup>), excitación 1.96 eV. El inserto muestra las regiones de los espectros 1, 2 y 3 [Malard et al., 2009].

### 2.1.3. Descripción teórica del espectro Raman del grafeno

El estudio teórico del efecto Raman puede abordarse desde el punto de vista clásico o cuántico, como detallaremos a continuación.

En el marco de la teoría clásica del electromagnetismo, el efecto Raman es un fenómeno óptico donde una onda electromagnética incidente perturbará la polarizabilidad del material, el termino hace referencia a la habilidad de la nube electrónica de la molécula para interactuar con el campo eléctrico [Jorio *et al.*, 2011].

$$\mathbf{P} = \vec{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (5)$$

Donde  $\vec{\alpha}$  es el operador del tensor de polarizabilidad de un átomo en un sólido, indicando que las cargas positivas se mueven en una dirección y las negativas en sentido contrario, bajo la influencia del campo aplicado. Únicamente se considera el término lineal con el campo, términos superiores dan lugar a efectos no-lineales tales como la generación de segundo armónico, suma de ondas, etc.

En el proceso de dispersión de la luz, el campo eléctrico de ésta oscila a una frecuencia óptica de  $\omega_i$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin \omega_i t \quad (6)$$

La vibración de red en el sólido, con frecuencia  $\omega_q$ , modula la polarizabilidad de los átomos, donde:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t \quad (7)$$

y  $\omega_q$  es la frecuencia del modo normal del sólido acoplado al campo óptico, así que la polarización inducida por el campo eléctrico aplicado se convierte:

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}_0(\alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t) \sin \omega_0 t = \mathbf{E}_0 \left[ \alpha_0 \sin(\omega_i t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_i - \omega_q) t - \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_i + \omega_q) t \right] \quad (8)$$

Por lo tanto, a partir de la ecuación 8, se observa que la luz puede ser dispersada de dos formas: elásticamente a frecuencia  $\omega_i$  (dispersión Rayleigh) o inelásticamente a frecuencia  $\omega_q$ . Para el proceso de dispersión inelástico se distinguen dos variantes: Stokes para la disminución de la frecuencia natural de vibración (proceso por emisión de un fonón) o la anti-Stokes caracterizada por el incremento de la frecuencia natural (proceso por adsorción de un fonón).

Esta descripción clásica permite representar diversas características del espectro Raman de un material, tales como la identificación de vibraciones permitidas, forma y anchura de las bandas, efectos resonantes, etc. Sin embargo para una descripción cuantitativa de las intensidades Raman, en el caso del grafeno y en general para los materiales con enlaces C-sp<sup>2</sup>, es necesaria la descripción cuántica ya que ocurre un proceso de dispersión Raman resonante, donde las interacciones involucrados pueden únicamente comprenderse a partir de la interpretación de los diferentes eventos de dispersión interna que ocurren en el material [Jorio *et al.*, 2011].

Desde el punto de vista cuántico el efecto Raman es descrito como una dispersión inelástica de fotones por la acción de un enlace molecular, excitando a la molécula hacia estados de energía virtuales. Para moléculas pequeñas, la excitación de un electrón por la acción de un fotón cambia el arreglo molecular. Debido a que los estados excitados tienen funciones de onda distintas, proporcionan diferentes posiciones del átomo en la molécula, ya que se mueve desde su posición original en el estado basal, induciendo una vibración atómica (Figura 7a). Por otro lado, para grandes moléculas o cristales, la excitación de un estado electrónico no genera cambios en la configuración atómica, en este caso el electrón excitado perturba el átomo, creando un fonón a través de la interacción electrón-fonón.



Si el electrón se encuentra originalmente en el estado  $i$  con energía  $E_i$ , entonces la dispersión de la luz puede excitar el electrón a un estado de energía más alto  $m$  con energía  $E_m$  por la absorción de una energía de excitación  $(E_m - E_i)$  del láser ( $E_{laser}$ ). Si  $m$  es un estado electrónico real, la absorción de la luz es un proceso resonante. Este electrón será dispersado por un fonón  $q \approx 0$  hacia un estado “virtual”  $m'$ , y decaerá hacia el estado original  $i$  por la emisión de la luz dispersada. Por lo tanto, el sistema inicial tiene un electrón en el estado  $i$  y un fotón con energía  $(E_m - E_i)$ , mientras que el sistema final tiene un electrón en el estado  $i$ , un fonón de energía  $E_q$  y un fotón con energía  $(E_m - E_i - E_q)$ . Ver figura 7. Alternativamente, el fotón incidente puede excitar al electrón hacia un estado “virtual”  $m$  con mayor energía  $E_m$  y la dispersión de la luz sirve para llevar el sistema a un estado final de menor energía  $E_i$  por la emisión de la energía  $(E_m - E_i)$ . En este caso, la emisión del fotón es resonante, en lugar de la adsorción del fotón.

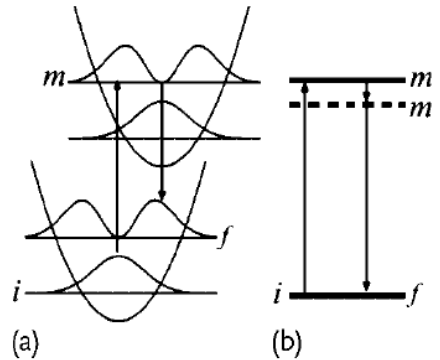


Figura 7. Diagrama para el proceso Raman en pequeñas moléculas, mostrando niveles electrónicos y vibracionales (a) y en cristales (b) [Jorio et al., 2011].

Cuando el proceso Raman involucra la creación de un fonón (dispersión Raman de primer orden), la intensidad Raman puede calcularse mediante teoría de perturbaciones de tercer orden, y viene dada por [Jorio et al., 2011]:

$$I(\omega_q, E_{laser}) = \sum_f \left| \sum_{m, m'} \frac{M^{op}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, im) M^{ep}(\mathbf{q}, m' m) M^{op}(\mathbf{k}, mi)}{(E_{laser} - \Delta E_{mi})(E_{laser} - \hbar\omega_q - \Delta E_{m'i})} \right|^2 \quad (9)$$

El proceso físico puede describirse de la siguiente manera:

- 1) Un electrón con vector de onda  $k$  es excitado por un fotón incidente mediante una interacción dipolar eléctrica  $M^{op}(k, mi)$ , y hace una transición desde el estado  $i$  al estado  $m$ .
- 2) El electrón excitado es dispersado por la interacción electrón-fonón,  $M^{ep}(q, m' m)$  y produce la emisión de un fonón con energía  $\hbar\omega_q$  y vector de onda  $q$ .
- 3) El electrón en el estado  $m'$  decae al estado electrónico final  $f = i$ , mediante una transición dipolar eléctrica,  $M^{op}(k-q, im')$ , y emite un fotón de energía  $E_{laser} - \hbar\omega_q$

En grafeno pueden ocurrir además procesos de dispersión de segundo orden que en unos casos involucran a un fonón y un defecto de la red o impureza (dispersión elástica), o bien la emisión de dos fonones [Jorio *et al.*, 2011], ver figura 8. En este caso, la intensidad Raman se calcula mediante teoría de perturbaciones de cuarto orden.

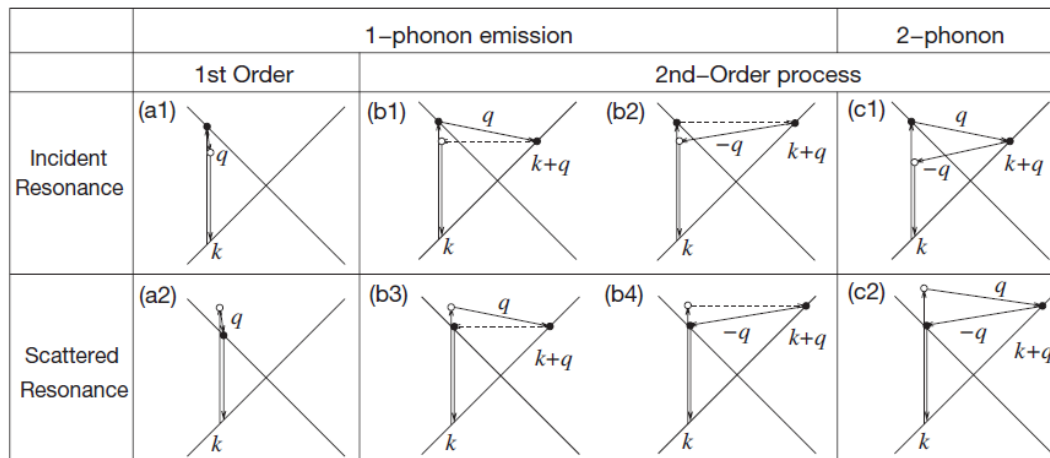


Figura 8. Proceso Raman resonante (a) de primer orden con emisión de un fonón, (b) de segundo orden con emisión de un fonón (la línea punteada indica el proceso de dispersión elástica con un defecto) y (c) de segundo orden con emisión de dos fonones [Jorio *et al.*, 2011]

A partir del análisis teórico con la teoría de perturbación del funcional de densidad (DFPT, por sus siglas en inglés) de la dispersión Raman del grafeno ha sido posible identificar para las bandas Raman principales, los fonones de las curvas de dispersión

fonónica del grafeno asociados a cada banda Raman, ver Figura 9, así como el proceso de dispersión. La banda G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) está asociada a un proceso de dispersión inelástico de primer orden con un fonón doblemente degenerado en el punto  $\Gamma$  (bandas iLO e iTO). La posición de la banda G es sensible a perturbaciones externas tales como dopajes, deformaciones y temperatura [J.-B. Wu *et al.*, 2018]. La banda 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) se origina por un proceso inelástico de doble resonancia que involucra dos fonones iTO cerca del punto K, ver figura 9 [Ni *et al.*, 2010]. Esta banda también puede ser activada por una dispersión Raman de triple resonancia [J.-B. Wu *et al.*, 2018].

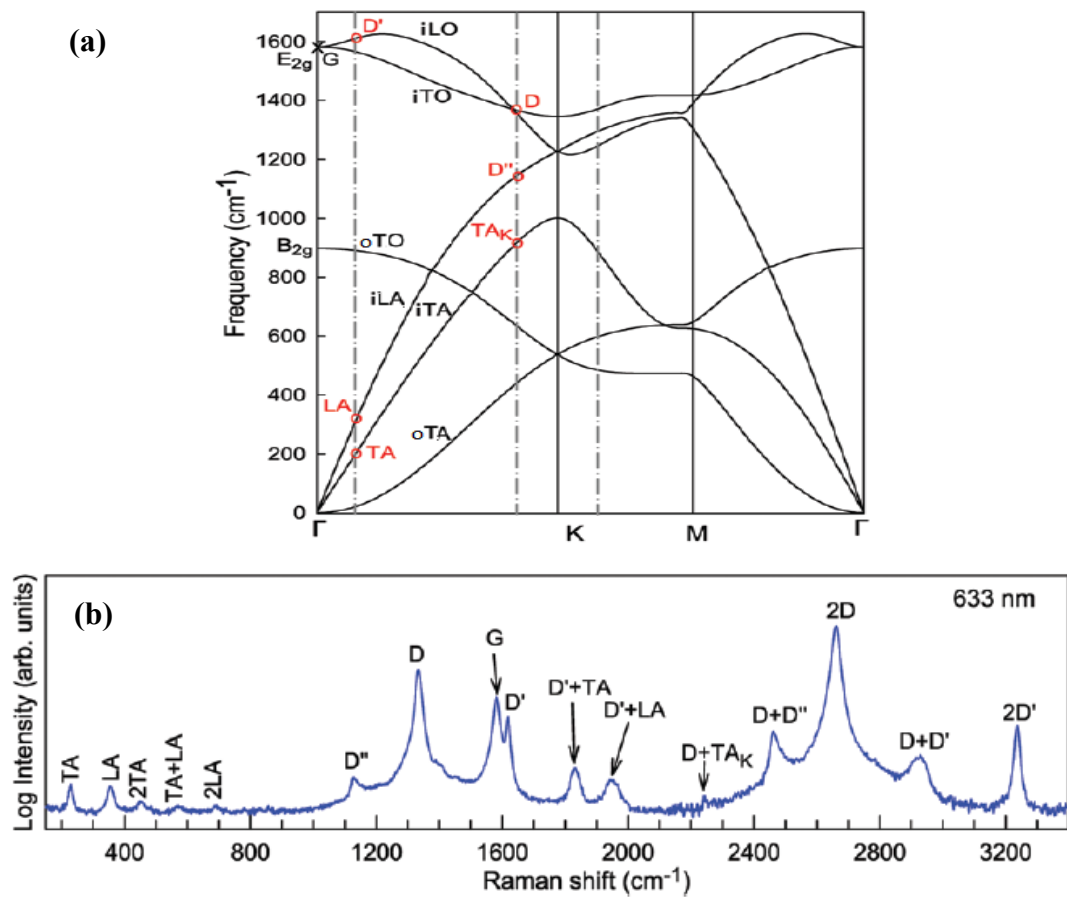


Figura 9. (a) Curvas de dispersión fonónica para el grafeno monocapa calculadas por la teoría de perturbación del funcional de densidad, resaltando las bandas características del espectro Raman. (b) Modos Raman calculados para materiales grafiticos en la región espectral  $150\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  excitados a  $632.8\text{ nm}$ . Para mayor claridad el eje vertical está en escala logarítmica. [J.-B. Wu *et al.*, 2018].

Por otro lado, la banda D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) es originada a partir de un proceso de segundo orden que involucra la dispersión inelástica mediante un fonón iTO cerca del punto K y la dispersión elástica asociada a un defecto de la estructura cristalina, además este proceso conecta los puntos K y K' de la zona de Brillouin (proceso inter-valle). Por último, la banda D' ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) se genera por un proceso de segundo orden con la dispersión inelástica de un fonón iTO cerca del punto  $\Gamma$  y la dispersión elástica de un defecto; en este caso el proceso ocurre únicamente en la región cercana al punto K (proceso intra-valle) [Malard *et al.*, 2009]. Otras bandas que aparecen en el espectro del grafeno resultan de combinaciones (del inglés, *overtones*) de las bandas principales (ver Figura 9).

## 2.1.4. Síntesis de grafeno

Desde el primer trabajo de separación de una monocapa de grafeno mediante el proceso de exfoliación mecánica (o de la cinta *Scotch*) [Novoselov *et al.*, 2004], se han desarrollado diversas técnicas para su producción, tales como la exfoliación química [Allen *et al.*, 2010], la síntesis química [Park *et al.*, 2009] y el depósito por evaporación química CVD [Reina *et al.*, 2009]. Otras técnicas menos extendidas son el desdoblamiento de nanotubos de Carbono [Jiao *et al.*, 2009] y la síntesis por microondas [Xin *et al.*, 2010]. Cada una de estas técnicas permite la elaboración de láminas de grafeno con diferentes características y propiedades debido a la variación en el proceso de crecimiento del material. La figura 10 desglosa las diversas técnicas de síntesis de grafeno [Rocha *et al.*, 2011].

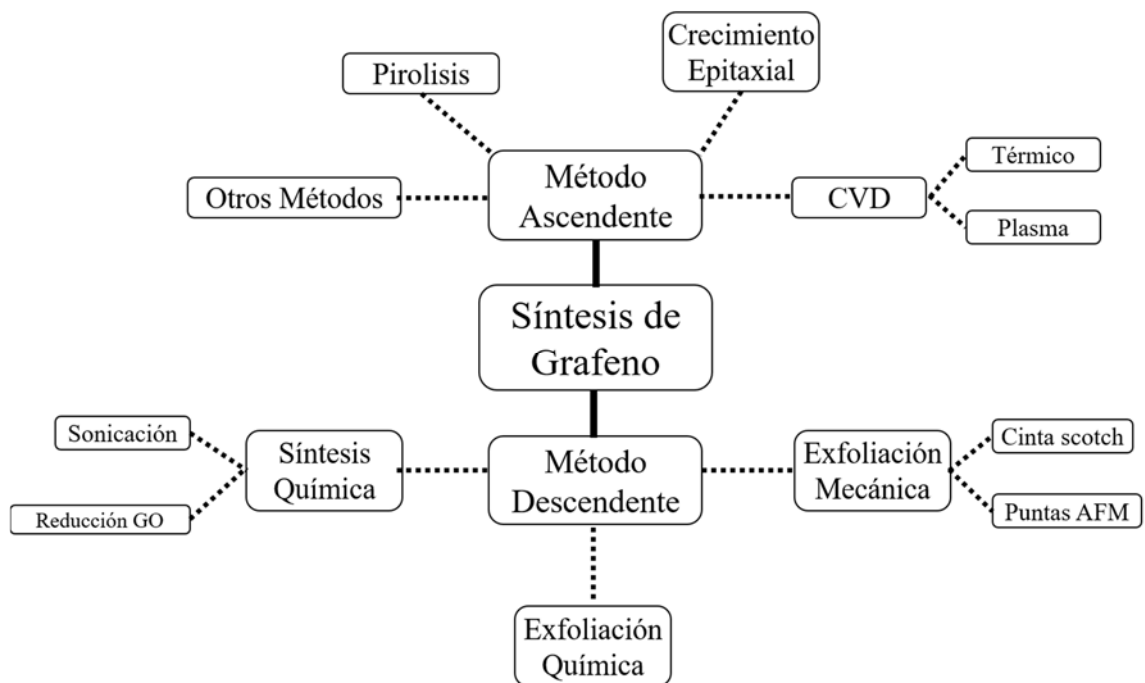


Figura 10. Diferentes métodos para la síntesis de grafeno [Rocha *et al.* 2011].

La exfoliación química es uno de los procesos más comunes para la obtención de láminas de grafeno. Es una técnica que emplea grafito como materia prima y se basa en intercalar metales alcalinos entre las capas para después dispersarlas en solución. En general se

emplean materiales con radios iónicos menores a la separación de las capas del grafito. Es un proceso versátil debido a su bajo costo de fabricación, escalabilidad y la facilidad para ser depositado sobre una gran variedad de sustratos. El material resultante se le conoce como Óxido de Grafeno (GO, por sus siglas en inglés). Los tres métodos más populares para la exfoliación química del grafeno son: el método de Brodie (Brodie, 1860), el método Staudenmaier [Staudenmaier, 1898] y el método de Hummer-Offeman [Hummers *et al.*, 1958], que producen la oxidación del grafito empleando diferentes ácidos fuertes y oxidantes. Sin embargo, existen otras técnicas como molienda mecánica [Zhao *et al.*, 2010] y agitación por corte [Majee *et al.*, 2016] que producen láminas con menor grado de oxigenación, el cual varía por las condiciones de la reacción, la estequiometría y el tipo de grafito empleado como precursor. Este proceso se basa en incrementar la separación de las capas del grafito mediante la introducción una reacción oxidativa. De esta manera, el grafito se convierte en GO, donde el espacio entre las capas atómicas puede ser hasta el doble del original. El GO exhibe un alto contenido de grupos funcionales de oxígeno lo cuales son hidrofílicos por naturaleza y facilitan la exfoliación del GO a través de un proceso de sonicación de alta potencia en un medio acuoso. El material resultante puede emplearse como precursor para la obtención del grafeno mediante un proceso de reducción térmica o química que elimine los grupos de oxígeno [Santanu *et al.*, 2011]. Algunas de las ventajas de la exfoliación química del grafeno son: baja temperatura de proceso, disminución de citotoxicidad, funcionalización del grafeno para aplicaciones químicas y biológicas, y el bajo costo de producción. Entre las desventajas se ha reportado la baja eficiencia del proceso de fabricación, la producción de grafeno defectuoso, procesos largos y engorrosos, además del uso de químicos altamente explosivos y/o tóxicos. A pesar de ellos, es una técnica muy prometedora para la síntesis de grafeno a gran escala para diversas aplicaciones tecnológicas.

## 2.2. ÓXIDO DE GRAFENO

En la actualidad se conocen varios modelos para la estructura química del GO, los cuales se muestran en la figura 11.

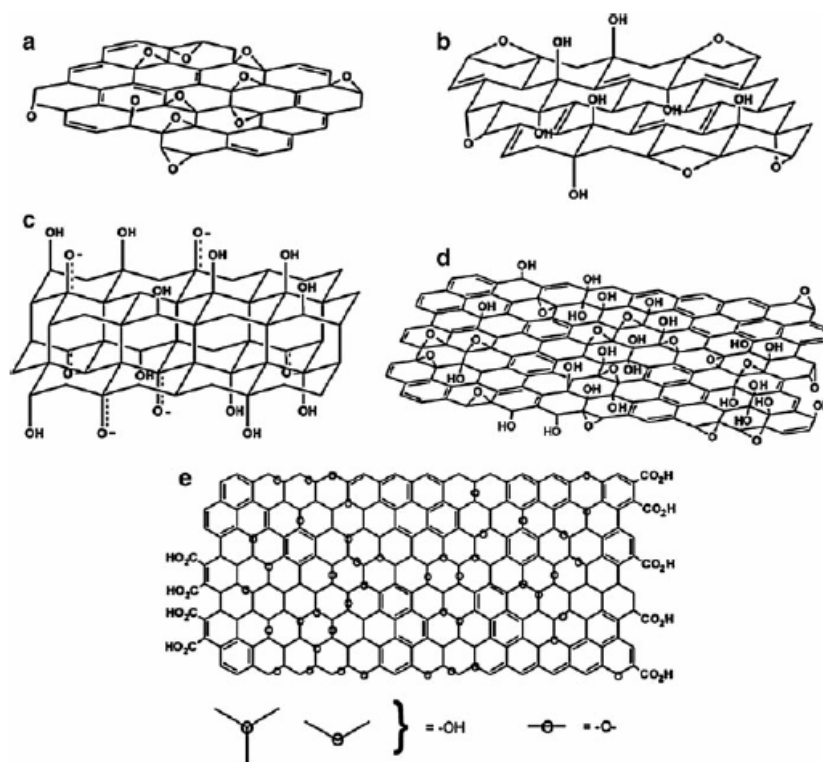


Figura 11. Diferentes Modelos de la estructura del GO: (a) Hofmann-Holst, (b) Ruess, (c) Nakajima-Matsuo y (d) Lerf-Klinowski [Dreyer et al., 2010].

Los primeros modelos en describir la estructura del GO proponen redes regulares compuestas de unidades repetidas discretas. En la estructura de Hofmann y Holst se consideran que los grupos epóxidos se distribuyen a través de los planos basales del grafito con una fórmula neta  $C_2O$  [Hofmann *et al.*, 1939]. Ruess propuso una variación de este modelo en la cual se incorporan grupos hidroxilos en el plano basal, de acuerdo con el contenido de hidrógeno en el GO, además alteró la estructura del plano básico a un sistema híbrido  $sp^3$ , conservando la unidad repetitiva [Ruess, 1947]. Otro de los modelos más sobresalientes es el de Nakajima y Matsuo, quienes basan su suposición en la formación de

un entramado de red, el cual está formado por la intercalación de 2 grafitos [Nakajima *et al.*, 1988]. Los modelos recientes rechazan aquellos basados en redes cristalinas y se centran en uno no estequiométrico, es decir amorfo. Entre ellos se encuentra el propuesto por Lerf y Klinowski [Lerf *et al.*, 1998], el cual se basa en datos de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR), determinando que la estructura del GO se encuentra formada por islas de grafeno prístino, separado por grupos epóxidos, hidroxilos y enlaces dobles en la periferia de estas [Dreyer *et al.*, 2010].

Recientemente se ha establecido mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés) que, en el GO, los átomos de carbono se encuentran covalentemente enlazados a los oxígenos contenidos en los grupos híbridos  $sp^3$  y son los que descomponen el sistema conjugado  $sp^2$  en las estructuras de la red de átomos. Estas regiones híbridas  $sp^3$  se pueden encontrar aleatoriamente distribuidas dentro o fuera del plano basal de las hojas de grafeno o en sus bordes. Por tanto, las monocapas de GO son una mezcla de zonas  $sp^2$  ordenadas y zonas  $sp^3$  con defectos, ver figura 12.

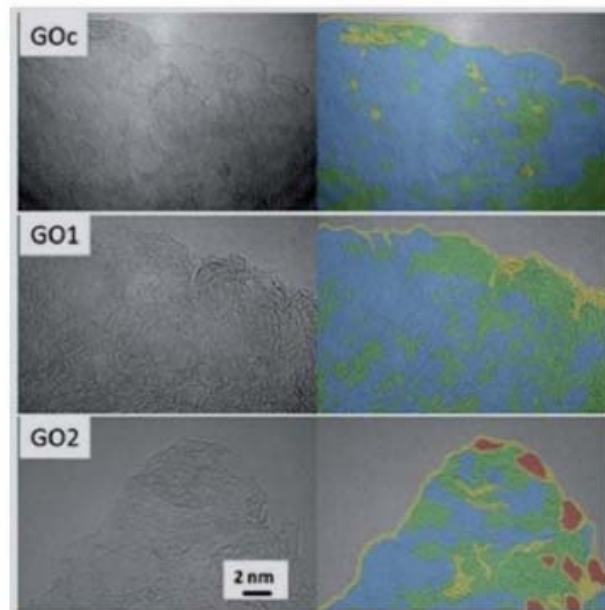


Figura 12. (izquierda) Imágenes HR-TEM de diferentes muestras de GO. (Derecha) Imágenes filtradas, el color azul representa estructuras de grafeno ordenadas, con algunos defectos estructurales O/OH (verde); el color amarillo corresponde a grafeno desordenado o amorfo; el color rojo representa huecos [Diez-Betruu *et al.*, 2013].



En la figura 13 se observa el espectro Raman de distintas muestras con diferentes grados de oxidación, las cuales corresponden a métodos de síntesis modificados. En la gráfica se pueden observar cambios en la relación de las intensidades de las bandas D y G, además de la dependencia que tienen en la cantidad de defectos generados en el proceso.

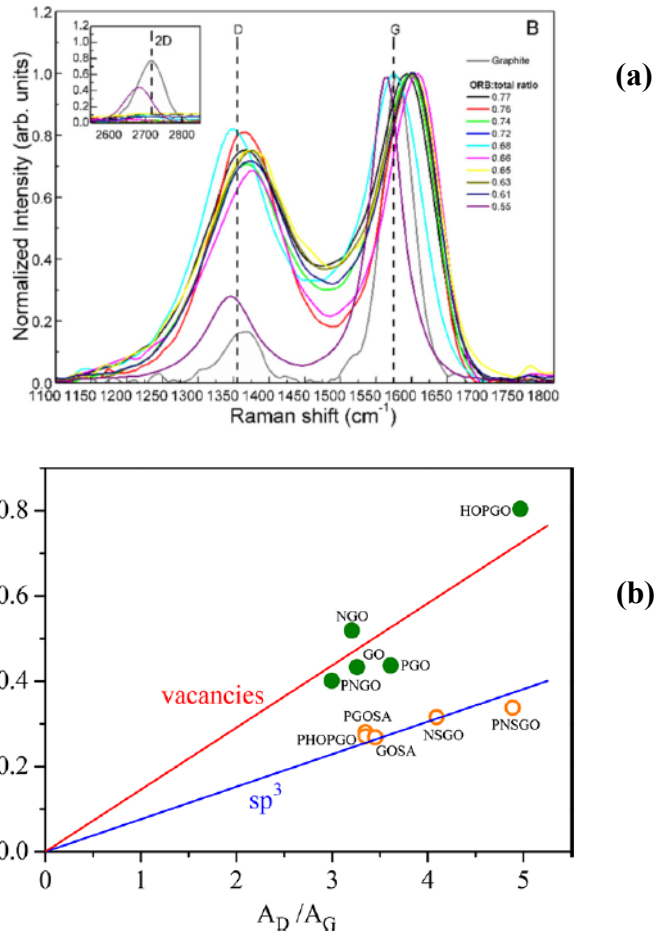


Figura 13. (a), Espectros Raman de muestras de GO sintetizados por distintos métodos empleando excitación a 488 nm. El inserto muestra la región alrededor de la banda 2D. [Guerrero-Contreras et al., 2015]. (b), variación de la intensidad relativa de la banda D' en términos del área de la intensidad de la banda D para diferentes tipos de óxidos de grafeno [Lopez-Diaz et al., 2017].

Eléctricamente el GO es considerado aislante debido a extendidos enlaces sp<sup>3</sup>, a vacancias y por la gran densidad de carga negativa de los enlaces de carbono, ampliando la brecha energética (o banda prohibida) del material.

Para el espectro Raman del GO, ver figura 14, las principales bandas observadas, debidas a la intensidad y anchura que presentan son: D, D'' G, D' y la 2D, sin embargo, existen otras de menor intensidad que también intervienen en el espectro. En comparación al espectro del grafeno prístino, la banda G es notoriamente más amplia y presenta un corrimiento hacia bajas frecuencias, aproximadamente en  $1590\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la banda D se incrementa en mayor medida que la banda G, debido al desorden estructural en los patrones  $sp^2$  provocado por la “contaminación” de grupos oxígenos del plano basal de carbono o en la zona de los bordes de red; en la banda 2D se presenta una reducción, además se vuelve más ancha en relación a las bandas D y G [Makharza *et al.*, 2013]; tanto la banda D como la banda G presentan “hombros” que modifican la forma original del espectro; la banda D'' localizada en el rango de  $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  presenta una dependencia con las fases amorfas del material debido a que su intensidad decrece al incrementar la cristalinidad. Por otro lado, tanto la banda D' como la D+D' están asociadas a la cantidad de defectos en el material [Lopez-Diaz *et al.*, 2017].

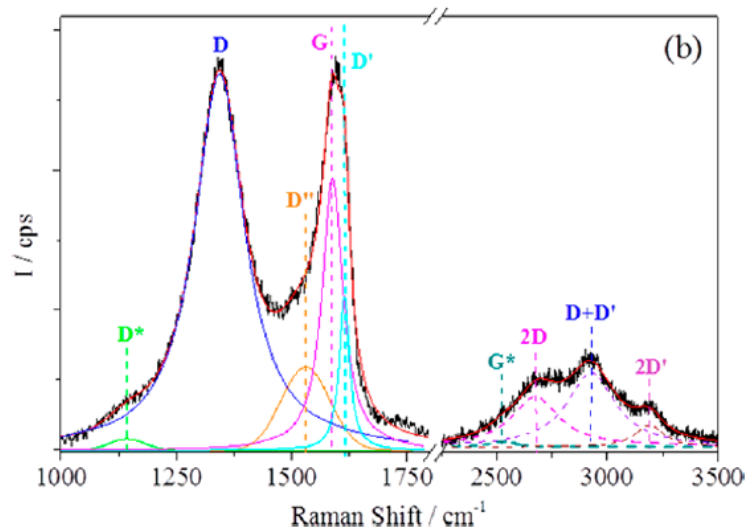


Figura 14. Espectro Raman de Oxido de grafeno con sus principales bandas deconvolucionadas [Lopez-Diaz *et al.*, 2017].

Otras de las bandas observadas es la D\* ( $1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) que aparece debajo de los  $1200\text{ cm}^{-1}$  y se encuentra relacionada al desorden de la red grafitica de los enlaces  $sp^2\text{-}sp^3$ .

## 2.3. INTERACCIÓN GRAFENO-MOLÉCULA

Muchas de las aplicaciones atribuidas al GO han sido descubiertas debido a la interacción con algunas moléculas. Estas interacciones han dado lugar a propiedades específicas del grafeno, entre ellas la adsorción de moléculas, disminución o *quenching* de la fluorescencia, y la amplificación de la señal Raman (GERS). Por otro lado, es posible alterar la estructura del grafeno por la presencia de moléculas, modificando su simetría, creando defectos e incluso dopándolo y modificando la densidad de portadores de carga. Todos estos fenómenos pueden ser estudiados a través de la espectroscopia Raman.

### 2.3.1. Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la unión de especies moleculares en la superficie de un material, siendo un fenómeno meramente superficial. En GO, el proceso de adsorción depende del área específica, los sitios de  $sp^2/sp^3$ , las características ambifílicas o la composición de la solución. En general, se ha demostrado que algunas moléculas son preferenciales a las regiones hidrofóbicas del GO debido a interacciones  $\pi$ - $\pi$  y otras a la interacción de los grupos hidroxilos debido a los enlaces de hidrógeno [Ren *et al.*, 2014].

### 2.3.2. *Quenching* de la fluorescencia

El término *quenching* se refiere al proceso de reducción de la intensidad de la fotoluminiscencia emitida por un fluoróforo. Como se ha mencionado anteriormente, el GO tiene la capacidad de disminuir la intensidad de la fotoluminiscencia de moléculas orgánicas, marcadores fluorescentes y puntos cuánticos. Este proceso puede ocurrir por diferentes mecanismos: dinámico, estático o una combinación de ambos [Lakowicz, 2006]. En el proceso dinámico la disminución de la intensidad de la luminiscencia se produce a partir de interacciones, desactivando la fluorescencia de la molécula (fluoróforo) por el contacto directo de otra molécula (*quencher*). Se trata de una interacción dependiente de la distancia, donde el estado excitado de una molécula fluorescente es transferido a una molécula aceptora

sin emisión de fotones. Por otro lado, cuando los fluoróforos forman complejos no-fluorescentes con los *quenchers* se produce un proceso estático, donde la reducción de la fluorescencia ocurre en el estado fundamental, reduciendo la población de fluoróforos, resultando en la reducción de la intensidad de la fluorescencia; en este caso el estado de excitación molecular no es afectado [Li *et al.*, 2012]. En algunos casos el *quenching* puede llevarse a cabo a través de mecanismos no-moleculares donde existe una atenuación de la luz incidente por algún elemento absorbente, disminuyendo la eficiencia de la fotoluminiscencia.

En particular, para el sistema molécula-GO se ha reportado un mecanismo mixto, atribuido a la combinación del *quenching* dinámico y el estático [Fan *et al.*, 2013]. Sin embargo, en la mayoría de los casos el *quenching* dinámico por transferencia foto-inducida de electrones (PET) es el más aceptado, donde el estado excitado de la molécula actúa como donador de electrones mientras que la superficie del GO actúa como aceptor [Li *et al.*, 2012]. Por otra parte la eficiencia del *quenching* es inversamente proporcional a la distancia entre el donante y el aceptor, teóricamente se ha calculado de en un rango de hasta 30 nm [X. Wu *et al.*, 2018].

Generalmente los marcadores fluorescentes contienen anillos aromáticos donde el *quenching* se genera vía interacciones covalentes, como la interacción electrostática, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y enlaces  $\pi$ - $\pi$  con el GO. La eficiencia del *quenching* mediante GO está influenciada por el cambio del pH, temperatura y tamaño de las hojuelas de GO [Lakowicz, 2006]. Por ejemplo, la modificación del pH produce un cambio electrostático en la superficie del GO y la molécula, cambiando su interacción y por lo tanto varía la distancia entre ambos. Por otro lado, de acuerdo con el modelo de Lerf-Klinowski [Lerf *et al.*, 1998], la lámina de GO está compuesta básicamente por dos dominios aleatorios,  $sp^2$  y  $sp^3$  (entre mayor sea la lámina de GO mayor será la cantidad de dominios), donde los dominios grafíticos  $sp^2$  son responsables de la absorción en el rango de 229 nm, provocando que la eficiencia del *quenching* de la fluorescencia de moléculas que emiten en torno a 229 nm sea dependiente de la cantidad de estos dominios [Srisantitham *et al.*, 2018].

### 2.3.3. Amplificación de señal Raman mediante el grafeno (GERS)

La espectroscopía por aumento superficial de la señal Raman, SERS (por sus siglas en inglés, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) es una técnica de espectroscopía altamente poderosa que permite incrementar la sensibilidad para la detección y análisis de moléculas a muy bajas concentraciones, incluso moléculas aisladas. Este fenómeno fue descubierto por Martin Fleischmann [Fleischmann *et al.*, 1974]. Se conoce que el fenómeno SERS está relacionado a la combinación de dos mecanismos, el electromagnético, colaborador dominante, y el químico [Harraz *et al.*, 2015]. La contribución del mecanismo electromagnético se basa principalmente en los plasmones de superficie excitados por la luz incidente. El incremento en la señal Raman de la molécula adherida al sustrato es proporcional a la cuarta potencia del campo eléctrico incidente, y puede incrementarse hasta ocho órdenes de magnitud. En cambio, el mecanismo químico se asocia a una transferencia de carga entre el sustrato y la molécula, generando una amplificación de hasta dos órdenes de magnitud; este mecanismo sólo es percibido como un efecto de primeras capas [Ling *et al.*, 2010]. En general la contribución química es subestimada debido a la alta eficiencia del mecanismo electromagnético.

En el caso de materiales tipo grafeno, el efecto SERS se conoce como GERS (Graphene Enhanced Raman Scattering) y se encuentra asociado únicamente al mecanismo químico. Esto es debido a que la absorción óptica del grafeno es muy baja (~2.3%) y la frecuencia de resonancia de su estructura cristalina se encuentra en el rango de THz ( $\lambda \sim 100 \mu\text{m}$ ), muy lejos de la región visible del espectro (380-750 nm). En la actualidad se ha explorado el efecto GERS en otras variantes como en el GO, puntos cuánticos de grafeno (grafeno 0D) y bordes de grafeno [W. Xu *et al.*, 2013]. Debido que las interacciones electrónicas son críticas para el mecanismo químico, los defectos en el material pueden ayudar a comprender el mecanismo del efecto GERS, por ejemplo, al variar el grado de reducción del GO para conocer el factor de amplificación [Yu *et al.*, 2011].

De acuerdo con diversas teorías que describen el comportamiento químico del efecto SERS, a partir de sustratos metálicos, las principales características que determinan la eficiencia de este mecanismo son: el efecto de las primeras capas, la modulación del nivel de Fermi y la excitación de múltiples longitudes de onda [W. G. Xu *et al.*, 2013].

La primera característica del GERS es el efecto de corto alcance, llamado también efecto de primeras capas, mostrada en la figura 15a. Por lo tanto, es necesario un contacto directo para obtener una mayor eficiencia del GERS; la capa molecular más cercana al grafeno es la que contribuye predominantemente con la intensidad Raman y no se observa ninguna contribución a partir de la tercera capa [W. Xu *et al.*, 2013]. Esta propiedad generalmente se utiliza como prueba del mecanismo químico de amplificación. Si uno de los orbitales moleculares frontales (HOMO o LUMO) se encuentra cerca del nivel de Fermi de la partícula metálica (en nuestro caso grafeno), se genera una transferencia dinámica entre ambas [Otto, 2001].

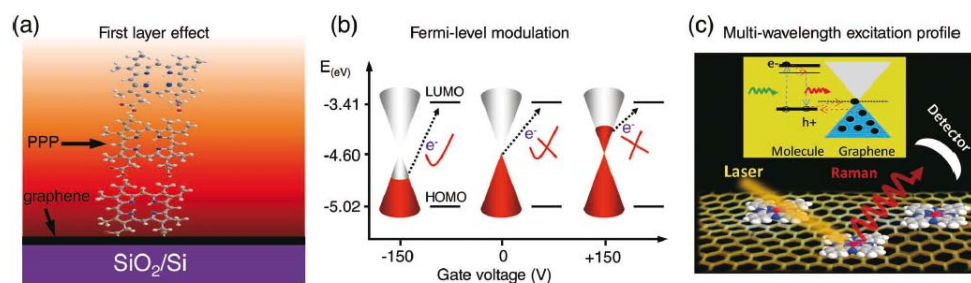


Figura 15. Características del mecanismo químico del GERS. (a) Efecto de primeras capas, (b) modulación del nivel de Fermi, (c) perfil de excitación del GERS con múltiples longitudes de onda [W. Xu *et al.*, 2013].

La siguiente característica, la modulación del nivel de Fermi (figura 15b), es debida por la propiedad del grafeno de contar con un ancho de banda prohibida cero, cambiando la cantidad de cargas positivas o negativas al aplicar un voltaje de polarización [Shegai *et al.*, 2009]. Debido a que el mecanismo químico es un proceso de transferencia de carga, la amplificación puede ser considerado como un efecto Raman resonante “modificado” y por lo tanto la amplificación es relacionada con el nivel de Fermi del grafeno. Se requiere que los niveles energía HOMO y LUMO de la molécula de prueba se igualen con el nivel de



El efecto GERS ha sido reportado en moléculas adheridas a grafeno prístino y también en GO y GO reducido [S. X. Huang *et al.*, 2015], [Feng *et al.*, 2016]. Se ha reportado que la intensidad de la señal Raman se reduce al incrementar el número de capas de grafeno. En contraste, para el GO, la intensidad de la señal Raman de las moléculas se incrementa al incrementar el número de capas, aquí los grupos funcionales adheridos a la superficie son los responsables de este comportamiento [H. P. Yang *et al.*, 2013]. En este trabajo los sustratos de GO y r-GO presentaron mayor eficiencia en el mecanismo SERS en comparación a láminas de grafeno apiladas, donde las películas de GO presentan un efecto GERS mayor que los otros dos tipos de grafeno.

### 2.3.4. Dopaje del grafeno

El dopaje de grafeno consiste en la modificación del nivel de Fermi al inyectar o extraer electrones de su estructura, creando materiales tipo n o tipo p, respectivamente. Generalmente este proceso se lleva a cabo de dos maneras, por sustitución de átomos de carbono y la incorporación de dopantes a través de adsorción física o química sobre la superficie del grafeno. Para el primero, la modificación estructural es inevitable, induciendo desorden, y por tanto disminuyendo la movilidad electrónica. Por otra parte, en el método de adsorción, los dopantes crean una perturbación local, conservando en gran medida su integridad estructural, sin embargo, no garantizan un sistema estable [H. Lee *et al.*, 2018].

Las mediciones eléctricas en una geometría FET y la espectroscopia Raman son generalmente las técnicas más empleadas para observar el comportamiento del grafeno dopado [A. Das *et al.*, 2008], [Dresselhaus *et al.*, 2010]. Para el primero, dependiendo del voltaje aplicado se inducen portadores, electrones o huecos, modificando el nivel de Fermi sin incrementar el nivel de desorden ni de defectos en el grafeno. En espectroscopia Raman, debido a que diferentes bandas del grafeno son sensibles al nivel de Fermi, se han reportado cambios en la concentración de portadores de carga, tales como, la posición de las bandas G y 2D, la intensidad relativa de las bandas 2D/G y la anchura de la banda G. En la figura 17a y 17b se puede observar los cambios de la posición de las bandas G y 2D al cambiar el



contenido de electrones a diferentes valores del voltaje de polarización. Así como la influencia de huecos y electrones en la relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$ , figura 17c, exhibiendo una clara dependencia de la concentración electrónica, siendo útil para el monitoreo del nivel de dopaje del grafeno. También se observa una clara dependencia en la anchura de la banda G, figura 17d.

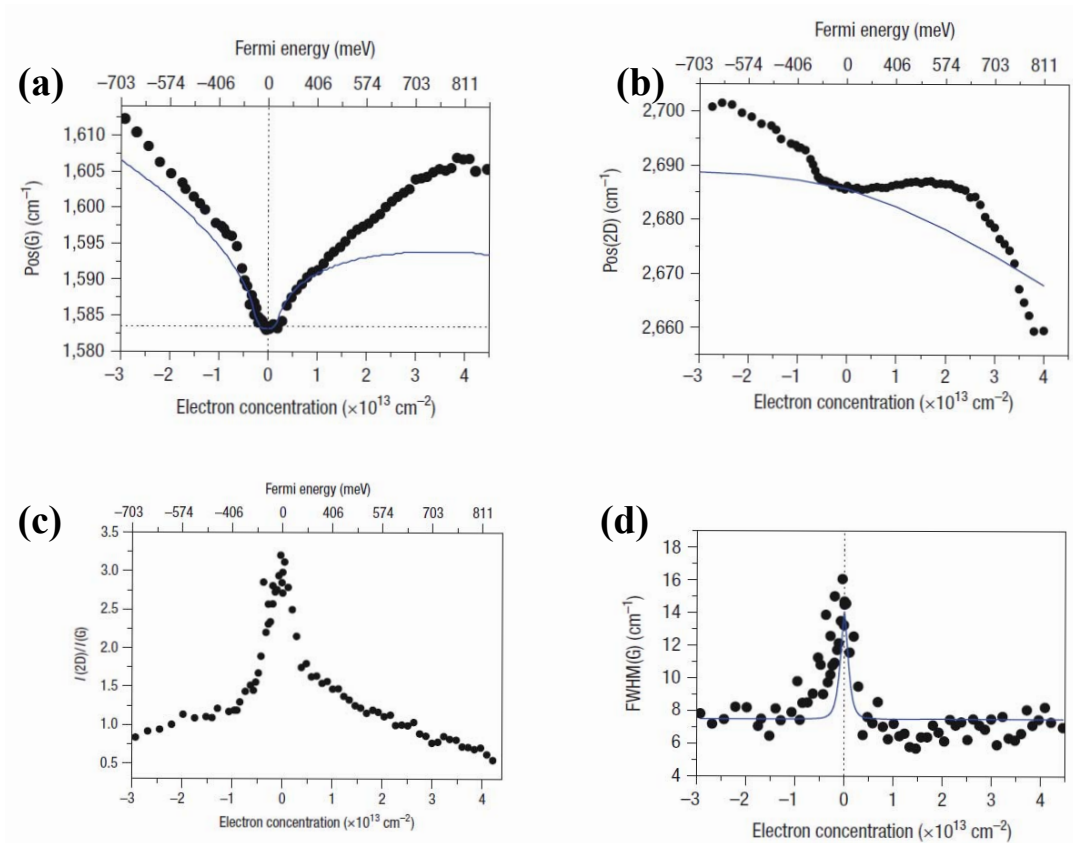


Figura 17. Bandas de espectro Raman del grafeno en función del voltaje de compuerta (a) Posición del pico G. (b) posición del pico 2D en función del dopaje. (c) Influencia del dopaje por huecos y electrones en la intensidad de los picos G y 2D. (d) Anchura del pico G en función de la concentración de electrones [A. Das *et al.*, 2008].

A partir de estos resultados, se ha demostrado que el desplazamiento de la posición de la banda G está relacionado a la concentración de portadores, incrementado el desplazamiento de la banda tanto para dopaje tipo n como para tipo p, asociándolo al incremento de la frecuencia del fonón  $E_{2g}$  en el centro de la zona de Brillouin [B. Das *et al.*, 2008], [Pisana *et al.*, 2007]. Además, el tipo de dopaje puede ser comprobado por el

incremento o disminución de la posición de la banda 2D, de tipo p o n, respectivamente, donde la expansión o contracción de la red del grafeno resulta del exceso de cargas inducidos (defectos). Sin embargo, para un análisis cuantitativo no se recomienda el uso de las bandas 2D debido a que el desplazamiento no es proporcional a la concentración de cargas [A. Das et al., 2008].

La intensidad de la banda G no es alterada por el dopaje inducido por voltaje, y la de la banda 2D decrece para ambos tipos de dopantes. Este comportamiento es asociado con la sensibilidad de la banda 2D a la dispersión de los electrones y huecos foto-excitados. La dispersión debida a colisiones electrón-electrón son sensibles al dopaje ya que nuevos portadores son agregados a la red, permitiendo colisiones intra-bandas que contribuyen a la dispersión [Basko *et al.*, 2009]. Este mecanismo también es responsable de la disminución de las áreas de las bandas de D y D'', al incrementarse los defectos tipos n y p en grafenos defectuosos [Bruna *et al.*, 2014] Sin embargo una dependencia inversa se ha observado en la banda D para el dopaje por voltaje para el grafeno defectuoso, donde el voltaje de polarización activa la banda D a través de la formación de sitios  $sp^3$  debida a la quimisorción de moléculas de agua atrapadas entre el sustrato  $SiO_2$  y la monocapa de grafeno [Ott *et al.*, 2014].

Otro método de dopaje es la adsorción de moléculas sobre grafeno, que permite el acoplamiento electrónico dando lugar a la formación de nuevas estructuras electrónicas y subsecuentemente a la transferencia de carga. Este tipo de sistemas no-covalentes mantiene la integridad de la estructura del grafeno [H. Lee *et al.*, 2018]. Se han investigado numerosas moléculas orgánicas y polímeros como adsorbatos para controlar el nivel de dopaje del grafeno. [X. C. Dong, Fu, *et al.*, 2009]. Dong et al. demostró que el enlace no-covalente de moléculas aromáticas con grupos donadores o aceptores de electrones a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  permiten dopar al grafeno tipo n o tipo p. En su experimento observó la aparición de la banda D al incorporar moléculas a monocapas de grafeno, debido al incremento del desorden en el plano basal del grafeno. Además, la posición bandas G y 2D de incremento ligeramente, así como el decremento de la relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$ .

La figura 16 muestra el espectro Raman típico de grafeno prístino al incorporar moléculas en su superficie.

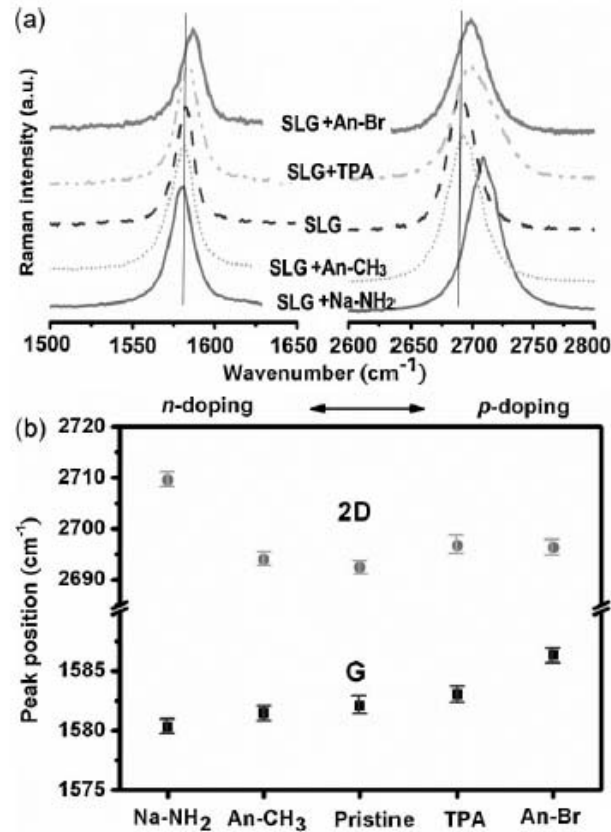


Figura 18. (a) Bandas G (izquierda) y 2D (derecha) del espectro del grafeno monocapa dopado con diferentes moléculas aromáticas. (b) Efecto del dopaje molecular en las bandas Raman G y 2D. Las barras de error indican la desviación estándar de la posición de los picos Raman [X. C. Dong, Fu, et al., 2009].

El resultado estadístico de estos espectros muestra que la posición de la banda 2D se incrementa de igual forma tanto para moléculas donadoras de electrones como lasceptoras. Por otra parte, la frecuencia de la banda G se incrementa en el dopaje tipo p y disminuye para el tipo n, distinto al inducido por voltaje donde la posición se incrementa a pesar del tipo de dopaje, lo cual es debido al efecto dinámico de la población de portadores [X. C. Dong, Fu, et al., 2009]. Entre los resultados presentados se determinó que a altas frecuencias de las bandas 2D acompañadas de bajas frecuencias de la banda G indican un grafeno altamente dopado.

### 2.3.5. Molécula de prueba: RhB

La Rodamina B, RhB, es un compuesto empleado como colorante que presenta una intensa fluorescencia, la cual puede ser detectada fácilmente, por lo que se ha empleado como biomarcador en aplicaciones como microscopia de fluorescencia, citometría de flujo, espectroscopia de correlación de fluorescencia, etc. Diversos trabajos han estudiado el *quenching* de la fluorescencia [Bakkialakshmi *et al.*, 2013] y el efecto GERS [Feng *et al.*, 2016] utilizando esta molécula. La molécula de RhB es soluble en mezclas de agua-etanol, por lo tanto, puede depositarse fácilmente mediante las técnicas de adsorción por inmersión y *spin coater* (*recubrimiento por giro*) [F. P. Yin *et al.*, 2016].

La RhB es conocida también como FOOD red 15 o basazol red 71P, de fórmula química  $C_{28}H_{31}N_2O_3$ , pertenece a los compuestos orgánicos conocidos como xantenos. Posee una estructura coplanar rígida, un anillo espirolactámico y un enlace de puente de oxígeno entre los anillos de benceno, ver figura 19. La RhB exhibe un alto rendimiento cuántico de fluorescencia, buena foto-estabilidad y termo-estabilidad, longitud de onda de emisión larga y alto coeficiente de extinción. Es además un compuesto potencialmente tóxico [X. Wang *et al.*, 2019].

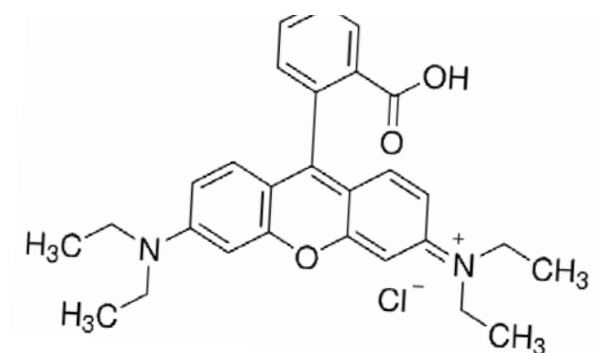


Figura 19. Estructura química de la molécula Rodamina B [Kristoffersen *et al.*, 2014].

Su espectro de absorción se encuentra en el rango de 450 a 580 nm con el máximo a 550 nm y su emisión aparece de 500 a 650 nm con máximo a 569 nm, [Kristoffersen *et al.*, 2014], ver figura 20.

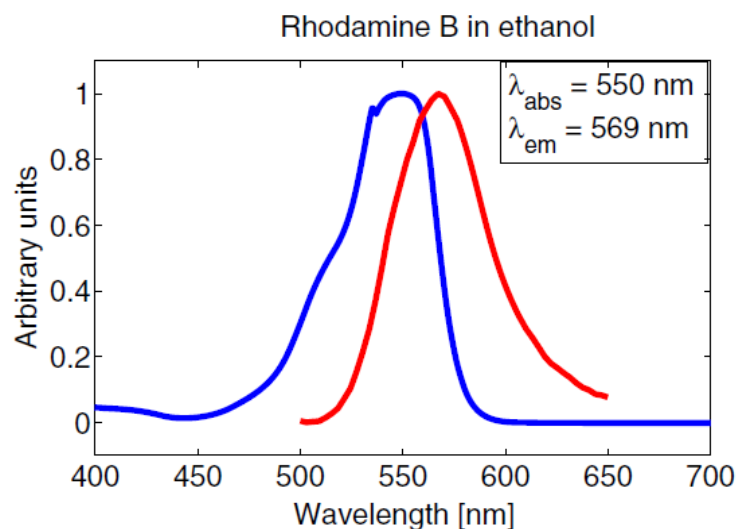


Figura 20. Espectro de absorción (línea azul) y emisión (línea roja) de rodamina B, a una concentración de  $5 \times 10^{-5} M$  en solución de etanol. [Kristoffersen et al., 2014].

El espectro Raman característico de la RhB presenta 8 bandas siendo la más intensa la que se encuentra alrededor de  $1647 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 21).

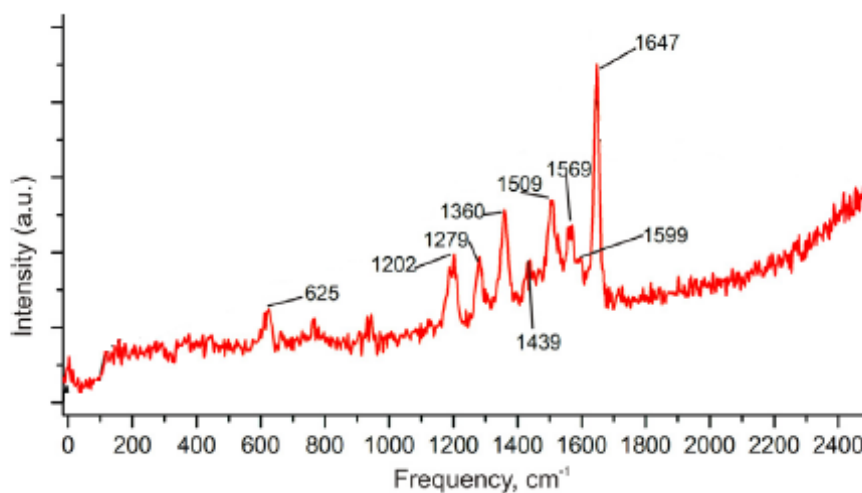


Figura 21. Espectro Raman de la molécula RhB, empleando una longitud de onda de excitación de  $488 \text{ nm}$  [Grzhegorzhevskii et al., 2015].

# CAPITULO III

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describirán las técnicas empleadas para el desarrollo del experimento. El trabajo se llevó a cabo en tres etapas fundamentales (a) fabricación de sustratos de GO (b) depósito de moléculas de RhB sobre GO y (c) estudio de la interacción GO-RhB. La tabla 1 muestra las etapas del desarrollo del experimento.

Tabla 1. Etapas para la fabricación y análisis de películas delgadas de GO en interacción con la molécula RhB.

<b>Etapas 1</b>	Síntesis de GO	Por método Hummers
<b>Etapas 2</b>	Preparación de sustrato Si/SiO <sub>2</sub>	Superficie hidrofílica, 2 M de KOH por 15 minutos.
<b>Etapas 3</b>	Depósito por spin coater	Sedimentación 5 minutos, depósito a 900 rpm por 2 minutos.
<b>Etapas 4</b>	Mapeo RAMAN	Mapeos de 30 μm <sup>2</sup> con 35 x 35 puntos (1225 espectros).
<b>Etapas 5</b>	Mapeo AFM	Área de 30 μm <sup>2</sup> para obtención de espesor y rugosidad.
<b>Etapas 6</b>	Adsorción RhB	Empleando distintas concentraciones 10 <sup>-4</sup> M, 5 x 10 <sup>-5</sup> M, 10 <sup>-5</sup> M, 5 x 10 <sup>-6</sup> M, 10 <sup>-6</sup> M.
<b>Etapas 7</b>	Mapeo Raman	Mapeos de 30 μm <sup>2</sup> con 35 x 35 puntos (1225 espectros).
<b>Etapas 8</b>	Mapeo AFM	Área de 30 μm <sup>2</sup> para obtención de espesor y rugosidad.
<b>Etapas 9</b>	Deconvoluciones espectrales de Mapeos	Obtención de parámetros de posición central, anchura y área bajo la curva de las bandas obtenidas.
<b>Etapas 10</b>	Análisis y presentación de resultados	Análisis estadístico a partir de histogramas, representación de datos por mapeos espaciales 2D, gráficas de correlación y curvas de evolución.

Cada etapa será detallada en las secciones siguientes, sin embargo, los datos obtenidos en cada una de ellas serán presentados en la sección de resultados.

## 3.1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE GO

### 3.1.1. Síntesis de GO

El GO fue preparado a partir de la oxidación de polvo de grafito de acuerdo con el método Hummer modificado [Zaaba *et al.*, 2017]. Todos los reactivos: polvo de grafito, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99.99%), NaNO<sub>3</sub> (99.0%), KMnO<sub>4</sub> (99.0%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) y KOH (85%) se adquirieron de Sigma-Aldrich y fueron usados sin purificaciones adicionales tal como lo especifica la bibliografía.

El proceso inicia con la agitación de 60 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 230 mg de polvo de grafito por 25 minutos a una temperatura controlada alrededor de 0°C. Posteriormente se incorpora en varias porciones 230 mg de NaNO<sub>3</sub> agitando por una hora. Se agregó cuidadosamente 4.2 g de KMnO<sub>4</sub> mientras se incrementaba lentamente la temperatura hasta 35°C manteniéndolo así por 35 minutos. Posteriormente se incorporaron 60 mL de agua desionizada (DIW por sus siglas en inglés) agregada gradualmente a la mezcla hasta obtener una solución café, en este paso se controló la temperatura de la reacción por debajo de 90°C por un período de 30 minutos. Después de este lapso se agregaron a la mezcla 100 ml de DIW. El exceso de KMO<sub>4</sub> fue disuelto por un tratamiento con 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, hasta que la solución se vuelve café brillante y sin emisión de gases, en este punto se añade DIW abundantemente a la solución. Seguido a esto, la solución es filtrada a través de una membrana de poros de tamaño 0.22 µm y centrifugada a 10,000 rpm por 10 minutos, seguidas de varios lavados con DIW. Finalmente, la solución de GO es colocada dentro de un horno a 50°C por 3 días, donde se obtiene polvo de GO. Una vez preparada la solución con la concentración seleccionada, deberá ser agitada mediante un baño de ultrasonido con sonda durante 10 minutos a 400 W (Q700 de Qsonica).

### 3.1.2. Preparación de sustratos de silicio (SiO<sub>2</sub>/Si)

El tipo de sustrato empleado para el experimento fueron obleas de silicio sin dopar y otras con una capa de 300 nm de SiO<sub>2</sub> (enteras o fraccionadas) con orientación cristalográfica (100), donde el óxido superior permite la visualización de capas muy delgadas de las láminas de GO [Blake *et al.*, 2007]. La preparación previa del sustrato es un punto crítico ya que de esto dependerá la adhesión de la lámina de GO, permitiéndonos analizar los resultados de manera confiable.

Para el experimento se utilizaron sustratos de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>, ya que es el tamaño óptimo para la manipulación en el microscopio; sustratos con dimensiones mayores podrían golpear los bordes del cabezal AFM o quedarse fuera del porta-muestras, generando una pendiente y por lo tanto una medida errónea.

El procedimiento de limpieza previo al depósito del material es habitual en los laboratorios de producción de nanomateriales y consiste en varios pasos donde los sustratos son colocados dentro de un baño ultrasónico a temperatura ambiente por cinco minutos en cada uno de ellos: (1) Inmersión en acetona para remover cualquier contaminante orgánico adherido a la superficie, siendo incluso capaz de disolver aceite o grasa, sin embargo, evapora rápidamente y puede dejar residuos sobre el sustrato; (2) Baño en alcohol isopropílico para remover rastros de acetona y eliminando las partículas suspendidas que hubiesen quedado, además remueve contaminantes no-polares; (3) Limpieza con agua desionizada, donde se elimina los residuos provenientes de los dos procesos anteriores. Por último, se realiza un secado con flujo constante de nitrógeno, para eliminar residuos de humedad.

Para finalizar con el acondicionamiento del sustrato será necesario promover hidrofobicidad de su superficie. El depósito de las láminas de GO se favorece si los sustratos fueron previamente tratados para mejorar esta propiedad [Haiss *et al.*, 2006] [Yamaguchi *et al.*, 2010]. Este tratamiento consiste en: (1) sumergir lo sustratos en una solución 2 M de KOH por un tiempo de 15 minutos, (2) lavar abundantemente con agua desionizada, (3) secar con flujo de Nitrógeno y (4) calentar en un horno a 200°C por 5 minutos.



### 3.1.3. Depósitos de Películas Delgadas de GO mediante *Spin Coating*

Para el desarrollo de este trabajo se requiere la obtención de películas delgadas homogéneas, repetibles para asegurar que la contribución al espectro Raman de las bandas asociadas al GO sea prácticamente constante a lo largo de los mapeos Raman; además requerimos láminas de espesores de pocos nanómetros (cercano a una monocapa de GO) para que la intensidad de las bandas Raman del GO sea mínima y permitan detectar las bandas asociadas a la molécula orgánica.

Las soluciones acuosas de GO son altamente estables y por ello se han desarrollado numerosas técnicas para el depósito de láminas delgadas, tales como Langmuir-Blodgett [Hidalgo *et al.*, 2015], Filtración por vacío [Gascho *et al.*, 2019], *Drop Casting* [Li *et al.*, 2012] y *Spin Coating* [Diez-Betriu *et al.*, 2013].

En este trabajo se emplea la técnica de depósito por Spin-Coating por su confiabilidad, flexibilidad y relativa facilidad de uso. La técnica de *Spin coating* se basa en la rotación a alta velocidad del sustrato con una cierta cantidad de la solución a depositar (usualmente mayor a 600 rpm). La fuerza centrípeta combinada con la tensión superficial del material forma una película delgada de la solución a lo largo de toda la superficie del sustrato (Figura 22).

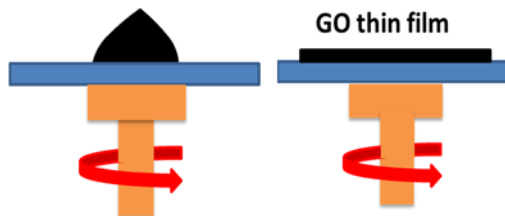


Figura 22. Técnica *Spin coating* para fabricación de películas GO, depósitos sobre sustrato de silicio

Las condiciones óptimas para la obtención de láminas de GO se obtuvieron mediante diversas pruebas con diferentes parámetros del depósito con la concentración fija de GO a 0.5 mg por cada ml de solución agua/etanol. Los parámetros evaluados en el depósito fueron: (1) proporción de agua/etanol en la solución; (2) centrifugación de la solución de GO previa al depósito; (3) tiempo de esparcimiento de la solución de GO sobre el sustrato en el rango de 1 a 5 minutos; (4) velocidad de giro en el rango de 900 – 3000 rpm.

## 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

### 3.2.1. Espectroscopia XPS

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica analítica cuantitativa y cualitativa, capaz de identificar materiales superficialmente (de entre 1 y 2 nm), sus estados de oxidación y la proporción de cada uno de ellos en la muestra. Este trabajo se centra en las bandas C1s y O1s que son empleadas para estimar el grado de oxidación del material. Una muestra en polvo de GO fue estudiada con el equipo Perkin-Elmer PHI 5100 con fuente Mg/Al, potencia 15 KeV, 300W (laboratorio de XPS, DIFUS). Posteriormente los datos fueron procesados con Origin, para su deconvolución.

### 3.2.2. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de AFM es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas de interacción en el orden de nano-Newtons. Es una técnica que nos permite ver y caracterizar estructuras superficiales con gran resolución y precisión. A partir de la deflexión de un *cantilever* generada por la interacción con la muestra, y a un desplazamiento lateral sobre la superficie de la muestra, se genera un mapeo en tres dimensiones, creando una imagen topográfica de las estructuras superficiales, ver figura 23 [Eaton & West, 2010].

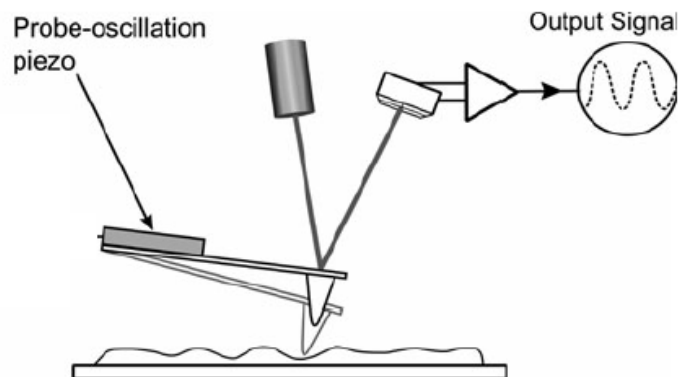
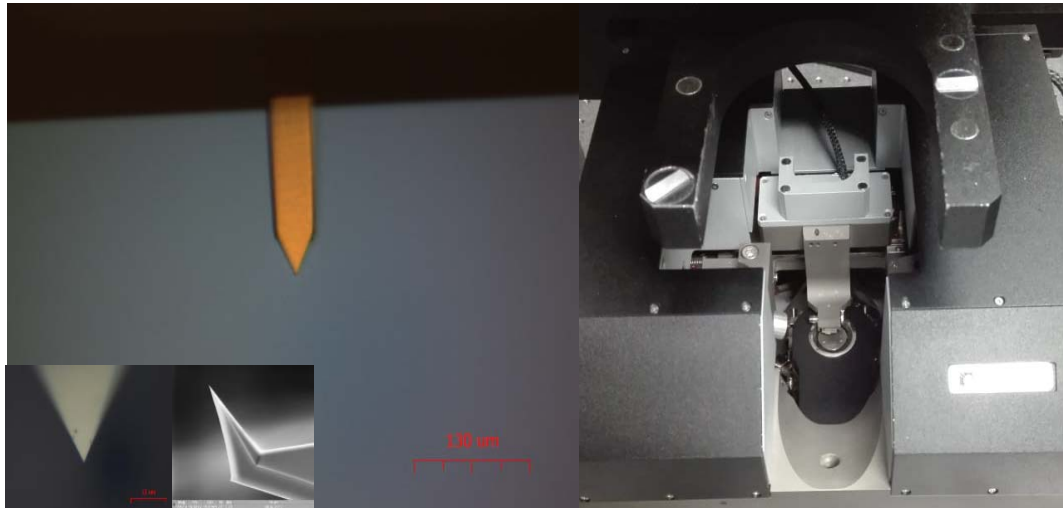


Figura 23. Diagrama esquemático del funcionamiento general del Microscopio de Fuerza Atómica [Eaton et al., 2010].

El equipo empleado para el experimento fue el sistema Spectra II (fabricado por NT-MDT) diseñado para obtener mapeos simultáneos de Raman y AFM (figura 24). Con una resolución espacial de 6 nm (definida por el radio de la punta empleada, VIT-P de NT-MDT) y vertical de 0.1 nm. El proceso de caracterización AFM fue realizado en modo intermitente (*tapping*). Se emplearon las puntas ópticas VIT\_P/IR (NT-MDT) que permiten visualizar el área específica a escanear, con una resonancia típica de 300 kHz y constante de fuerza típica de 50 N/m. Los escaneos AFM fueron realizados en áreas de 50, 30 y 10  $\mu\text{m}^2$  a 256 líneas, con una frecuencia de escaneo típica de 0.8 Hz. Mediante los experimentos de AFM se identificaron tamaños y espesores de hojuela de GO además de la rugosidad y espesor de las películas depositadas, antes y después del depósito de la molécula de prueba.



*Figura 24. Microscopio Raman-AFM, NT-MDT Spectra II, izquierda cantiléver de punta óptica para escaneos vista desde la cámara del equipo con un objetivo x10, derecha vista superior de cabezal AFM.*

### 3.2.3. Espectroscopia Raman

El equipo utilizado para la obtención de espectros Raman es un sistema Spectra II (NT-MDT) acoplado a un espectrómetro iHR550 (Horiba) con un detector CCD con enfriamiento Peltier (Horiba), con resolución espectral de  $0.002 \text{ nm}$  ( $< 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ). ver figura 25. Se emplearon dos fuentes de excitación láser a  $488 \text{ nm}$  y  $532 \text{ nm}$  (Diodos laser OBIS, Coherent) a  $1 \text{ mW}$  de potencia. Dos distintos filtros notch (Semrock) se utilizaron para evitar que la luz de excitación ingrese al detector.

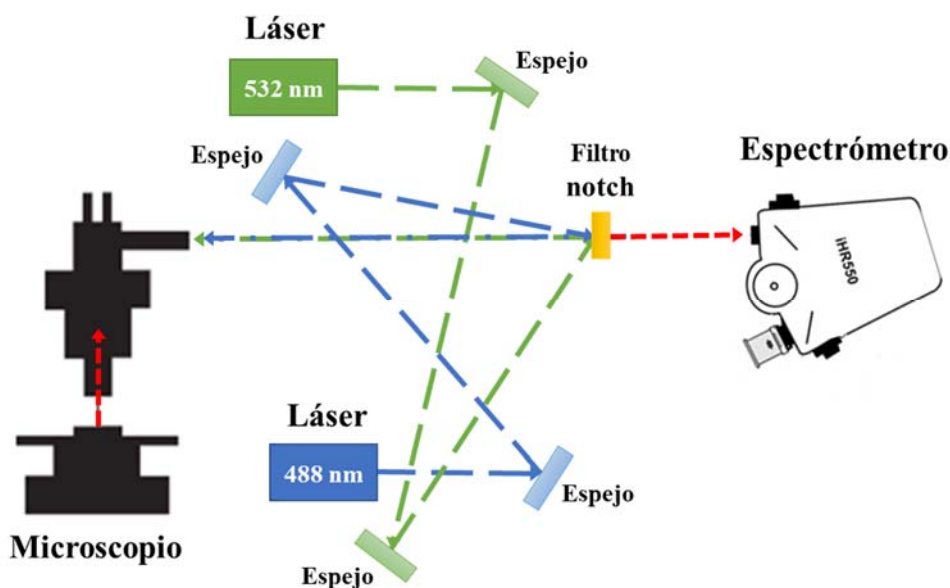
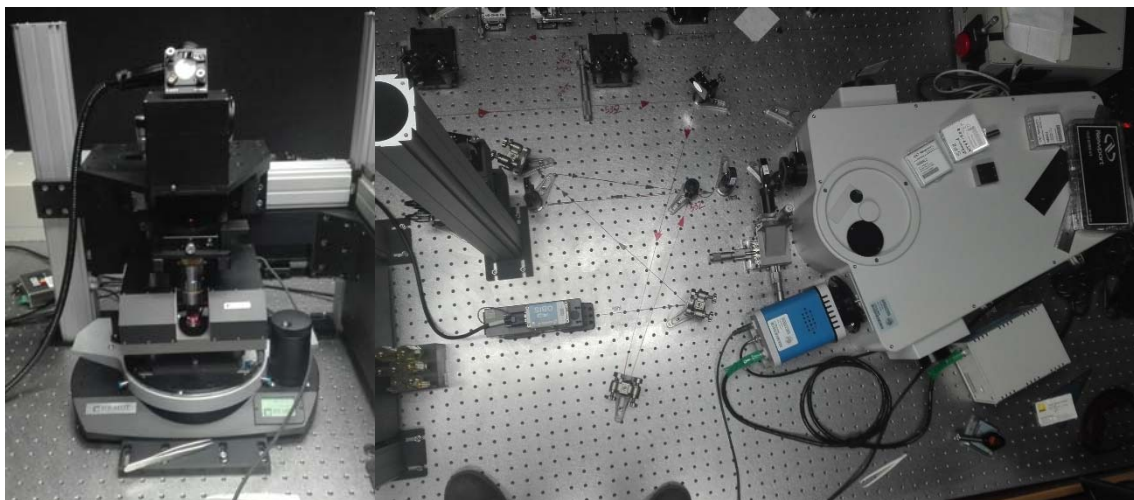


Figura 25. Diagrama general del equipo de espectroscopia Raman con dos líneas de excitación  $488 \text{ nm}$  y  $532 \text{ nm}$ .

El equipo también cuenta con dos objetivos marca Mitutoyo X10 (NA 0.28) y X100 (NA 0.9) que nos permiten capturar imágenes ópticas de la muestra. Para las mediciones Raman se emplea el objetivo X100 para focalizar la excitación y coleccionar la emisión en un área de trabajo de diámetro inferior a  $1 \mu\text{m}$ . El sistema está compuesto de caminos ópticos expuestos, dirigido por espejos. La ventaja de este tipo de configuración es el uso de un gran número de líneas de excitación. Ver figura 26.



*Figura 26. Microscopio Raman-AFM, NT-MDT Spectra II, izquierda vista completo del equipo, derecha espectrómetro para la adquisición de espectros.*

Los espectros Raman individuales fueron adquiridos mediante el software LabSpec 6.0 (Horiba), que controla el sistema de detección. Para los mapeos Raman, se empleó el software Nova (NT-MDT) adaptado para controlar el sistema de detección y el sistema de posicionamiento piezoeléctrico de la muestra.

Se realizaron un total de 1,225 espectros para cada mapeo Raman en un área de  $35 \times 35 \mu\text{m}^2$  con tiempo de adquisición de 8 segundos por espectro. Los mapeos Raman de las muestras de GO-RhB, se realizaron con dos excitaciones: 488 nm y 532 nm, las cuales son no-resonante y resonante con la molécula de RhB, respectivamente. En ambas longitudes de onda se mantuvo la potencia por debajo de 1 mW, para evitar efectos de calentamiento de la muestra. Los mapeos Raman se realizaron en la misma región de cada muestra con la siguiente secuencia: películas de GO a excitación de 488 nm (GO-488) y 532 nm (GO-532), después de depositar RhB excitación a 532 nm (GO-RhB-532) y 488 nm (GO-RhB-488).

### 3.2.4. Análisis de los mapeos Raman

Los datos de los espectros de los mapeos Raman adquiridos en el software NOVA fueron exportados al software LabSpec 6.0, ya que éste último contiene múltiples opciones de manipulación y análisis de espectros Raman. Para ello, se empleó una rutina en el software Origin reorganizando filas y columnas de los datos en NOVA, volviéndolos así compatibles con LabSpec 6.0.

El procedimiento de análisis de los mapeos Raman en LabSpec se realizó en los siguientes pasos:

1. Corrección de la señal que proviene de la corriente de fondo (sin luz) del detector y puede variar ligeramente de espectro a espectro. En general, se considera como fondo a la señal más baja detectada en una región del espectro donde no se observen bandas de emisión o Raman.
2. Corrección de imperfecciones en los espectros. Esta etapa consiste en la eliminación de *spikes (picos de ruido)* que son señales aleatorias muy intensas y estrechas de unos pocos pixeles de anchura, provenientes de la incidencia de Rayos cósmicos al detector. El software realiza la corrección “casi” automática, salvo en algunas ocasiones donde debe realizarse manualmente. Otro defecto típico para corregir es el ajuste del corrimiento completo del espectro y se realiza al referenciar alguna banda intensa conocida. En nuestro caso se utilizó la señal principal del espectro del silicio ubicada en  $520\text{ cm}^{-1}$ .
3. Deconvolución de mapeos Raman. Este término se refiere a la descomposición del espectro en distintas bandas, con cada uno de sus múltiples parámetros, para la obtención un espectro simulado lo más aproximado a los datos experimentales. Como se comentó en la sección de antecedentes, se han reportado diferentes tipos de curvas que se ajustan a las bandas Raman del GO sin que esté completamente claro cuál es el

ideal. En el ajuste de múltiples espectros sobre una misma muestra es de esperar que los parámetros de las diferentes bandas sean similares en cuanto a forma de la banda, posición central y anchura, donde únicamente varíen en intensidad, ya que ésta depende fuertemente de las condiciones de la medida (intensidad de la luz de excitación, distancia objetivo-muestra, ángulo de incidencia del haz de excitación, etc.). En el caso de muestras heterogéneas también se espera que la posición central y anchura de las bandas varíe de espectro a espectro. Por tanto, el proceso de deconvolución es “casi manual” con la ayuda del software LabSpec que permite fijar algunas de las condiciones iniciales de los parámetros y realizar automáticamente la deconvolución de todos los espectros que componen el mapeo Raman. El procedimiento para obtener el mejor ajuste consta de las siguientes etapas:

- a. Se inicia con la deconvolución de un espectro individual estableciendo los parámetros: forma de la curva, posición central, anchura e intensidad o área de cada banda según los datos reportados en la bibliografía. En general la forma de la curva de un espectro Raman es de tipo Voigth, es decir la convolución de una curva lorentziana que corresponde el comportamiento teórico de una banda Raman y una curva gaussiana que corresponde a la función instrumental del equipo. Por simplicidad se suele emplear una curva tipo pseudo-Vohgt, suma de una curva gaussiana y una lorentziana con la misma anchura, con un factor  $g$  que no dará la proporción de cada una de ellas ( $g=1$  pura gaussiana,  $g=0$  pura lorentziana). Este procedimiento se repite tantas veces como numero de bandas sean, para finalmente iniciar la rutina de ajuste del software, a partir de un numero específico de iteraciones, encontrando el menor error posible ( $\chi^2$ ).
- b. Automáticamente el programa Labspec realiza la deconvolución del conjunto de espectros que componen el mapeo Raman (Ver figura 27). Para ello, emplea el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El objetivo es estimar los parámetros de las curvas que mejor describan los datos, iterando todos hasta minimizar el error estándar. Un mayor número de iteraciones permite obtener parámetros finales con



mayor precisión, sin embargo, se compromete el tiempo de obtención de resultados [Gavin, 2013].

- c. Revisión y análisis preliminar del comportamiento de los diferentes parámetros a lo largo del mapeo y las diferentes muestras.
- d. Se establecen nuevas condiciones iniciales para repetir la deconvolución, los cuales suelen ser: añadir o eliminar bandas, fijar la forma de las bandas, posición central o anchura.
- e. Se repite el ajuste automático de todos los espectros de los mapeos de las diferentes muestras hasta obtener un comportamiento “suave” de la mayoría de los parámetros.

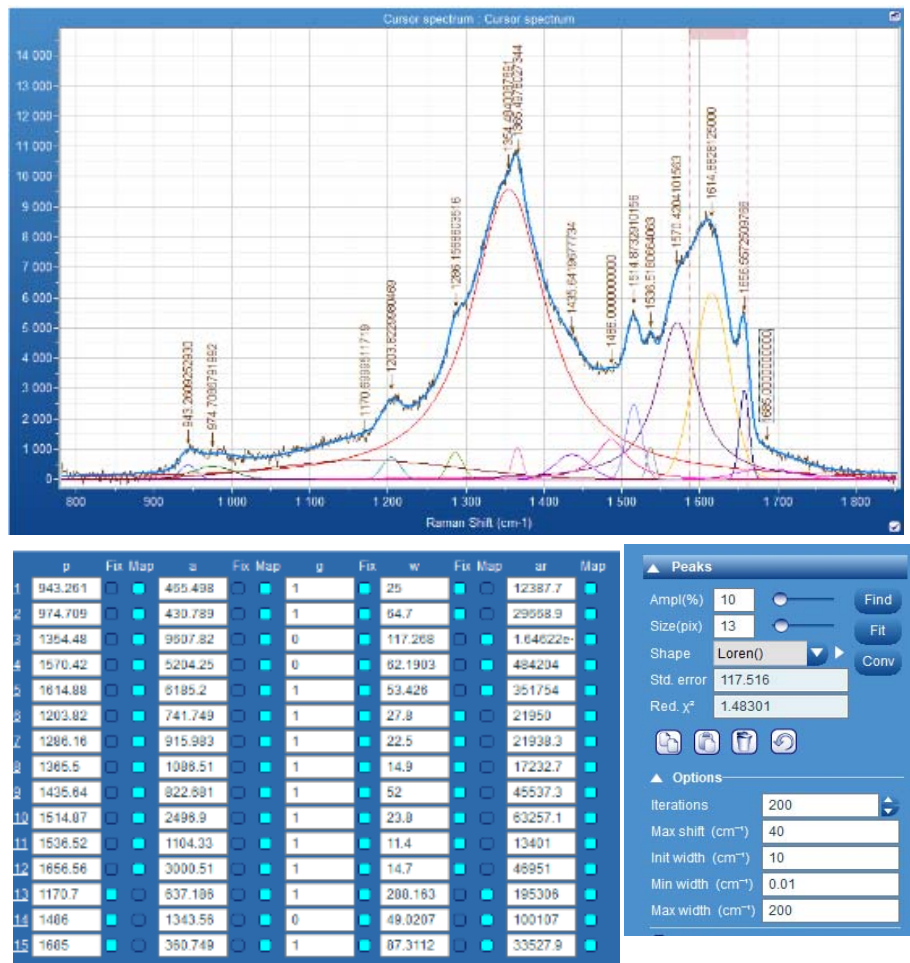


Figura 27. Proceso de deconvolución de espectros Raman en software LabSpec 6.0. La tabla inferior muestra los parámetros a ajustar para cada una de las bandas.

4. Análisis de los parámetros de los ajustes. Los datos de cada espectro descompuesto fueron agrupados en matrices y exportados al software Origin para su procesamiento. Se realizaron tres formas de representar los datos de los parámetros a lo largo de un mapeo Raman: (a) mapas 2D con la representación espacial de los valores de un parámetro, (b) graficas de correlación cruzada de los valores de dos parámetros en cada espectro, y (c) curvas de la representación estadística de los parámetros para los distintos escaneos. Esta última se obtuvo graficando un histograma de los valores de un parámetro a lo largo de un mapeo. El ajuste de este histograma a una función lorentziana o gaussiana permite obtener el promedio y la anchura a media altura de la intensidad máxima del pico (FWHM) que representan el valor más probable y la dispersión de ese parámetro en un mapeo.

# CAPITULO IV

## 4. RESULTADOS

Los resultados del estudio de la interacción del sustrato de GO y la molécula adsorbida serán mostrados por etapas a lo largo de este capítulo, describiendo desde características físicas de la síntesis del GO, la fabricación de las películas delgadas, hasta el análisis de los datos obtenidos en las deconvoluciones de los mapeos Raman.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL GO SINTETIZADO

La solución sintetizada de GO fue caracterizada mediante XPS, espectroscopia Raman y AFM para conocer su composición química, cantidad de defectos y morfología.

El espectro XPS de una muestra en polvo de GO, figura 28, presenta una banda principal en el rango de 280-292 eV asociada a la emisión C1s y una segunda centrada en 534.2 eV asociada a la emisión O1s, respectivamente. La banda C1s puede descomponerse en tres picos centrados en 284.6, 286.6 y 288.5 eV, los cuales están asociados a los enlaces  $sp^2$  C-C, C-O y O-C=O, que corresponden a las regiones ordenadas de C- $sp^2$ , los grupos hidroxilo y carboxilo, respectivamente [D. Yang *et al.*, 2009] [Botas *et al.*, 2012]. En la bibliografía también están reportados los picos centrados en 285.5 y 287.7 eV asociados al C- $sp^3$  y los grupos epoxi, respectivamente, sin embargo, la resolución del equipo de XPS no es suficiente para realizar un ajuste adecuado de los cinco picos en la banda C1s. La razón entre el área de cada uno de los picos individuales y el área de la banda completa permite calcular la proporción de los diferentes grupos funcionales (ver tabla 2), destacando la proporción de C $sp^2$  ordenados que es del 55%. Por otro lado, la razón entre la banda C1s y la banda O1s permite obtener la proporción C/O que es de 1.97.

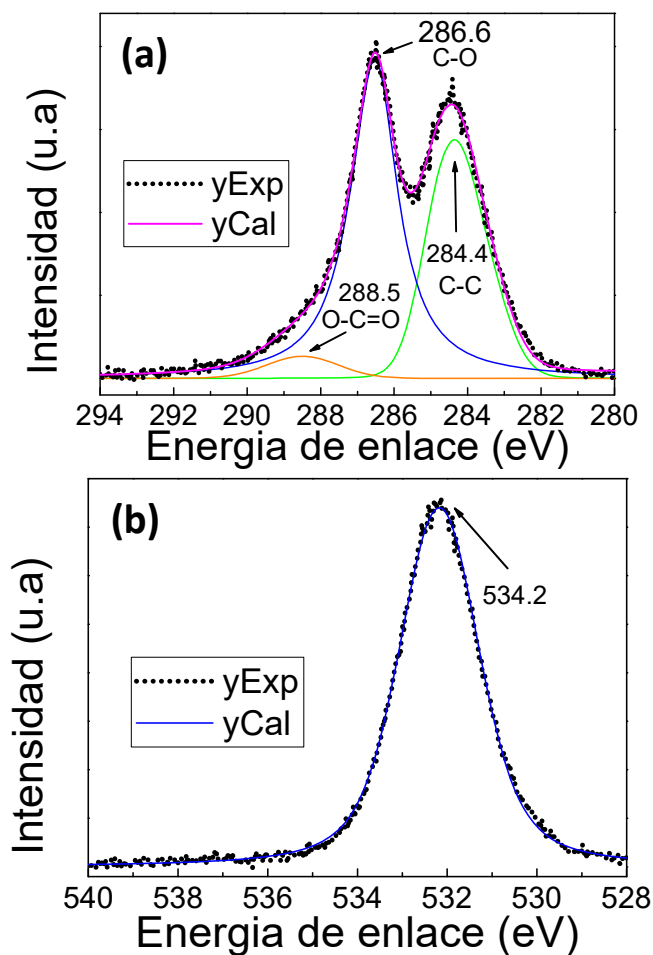


Figura 28. Deconvolución de espectros XPS de la síntesis de GO. (a) región C1s, (b) región O1s.

Tabla 2. Parámetros de las bandas deconvolucionadas del espectro XPS del GO sintetizado.

Enlace	Posición central	Área bajo la curva	% en Área	Anchura (eV)	Forma de pico
C-C $sp^2$	284.6	4,461	55%	1.69	Gaussiano
C-O	286.6	2,293	28%	1.42	Lorentziano
O-C=O	288.5	1,400	17%	2.62	Gaussiano
O1s	532.2	9,812.35			

La imagen de AFM del depósito de una solución con baja concentración de GO nos permitió la identificación de hojuelas individuales. La dispersión de tamaños está centrada en 395 nm con una desviación estándar de 49.3 nm de un total 81 muestras determinadas a

partir de un análisis de detección de partículas con el que cuenta el software. Figura 29. El espesor de una hojuela individual es  $\sim 1.0$  nm y por tanto corresponde a una monocapa de GO.

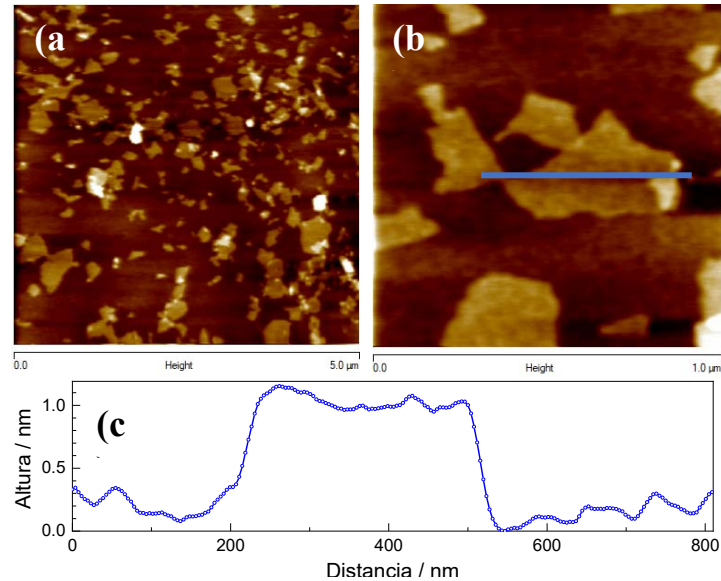


Figura 29. Imágenes AFM de muestra de GO, (a) hojuelas dispersas de GO sobre sustrato de silicio, (b) hojuelas aisladas de GO. (c) Perfil de alturas para hojuela de GO.

Para corroborar el grado de desorden del material, con la relación  $I_D/I_G$ , se utilizaron espectros Raman con excitación a 488 nm (Figura 30). La deconvolución del espectro se realizó con un total de 5 bandas, 2 para la banda cercana a  $1,000\text{ cm}^{-1}$ , asociada al pico 2TO del Silicio y 3 para las bandas características del GO, de las que sólo se tomaron en cuenta las bandas D y G, en torno a  $1352$  y  $1604\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [Lopez-Diaz *et al.*, 2017]. Inicialmente se consideraron curvas de ajuste tipo pseudo-Voigth:

$$a = a_0 + ar \left[ t \frac{2}{\pi} \frac{w_L}{4(p-p_c)^2 + w^2_L} + (1-t) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w_G} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2_G} (p-p_c)^2} \right]$$

Los parámetros obtenidos después de varios ajustes pueden ser observados en la tabla 3.

Tabla 3. Bandas Raman obtenidas de síntesis de GO, excitación 488 nm.

	Nombre	Posición (p)	Intensidad (I)	Contribución Gaussiana (g)	Anchura a media altura (w)	Área bajo la curva (Ar)	
1	Si	942.486	70.2017	1	21.9392	1639.46	
2	Si	973.437	118.674	1	42.4503	5362.52	
3	D	1352.57	498.135	0.0348	114.765	82313.5	
4	D''	1548.92	167.297	0.941	132.84	24082.3	
5	G	1604.19	406.608	1	59.0303	25549.5	
						<b>ID/IG</b>	1.23
						<b>ArD/ArG+D''</b>	1.66

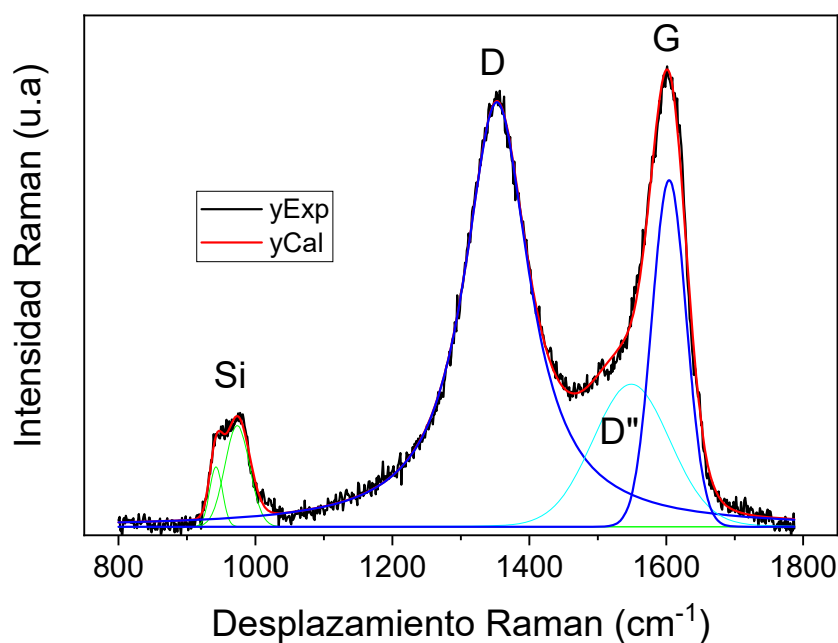


Figura 30. Deconvolución de las bandas del espectro Raman del GO a excitación de 488 nm.

La obtención de estos datos nos permite determinar la relación de intensidades  $I_D / I_G$  y la relación de áreas  $Ar_D / Ar_{G+D''}$ , que son 1.23 y 1.66, respectivamente. Este parámetro permite estimar el grado de desorden del GO y depende fuertemente del proceso de síntesis. Comparando con los datos de López-Díaz *et al* donde se reporta la caracterización de diversos GO sintetizados por diferentes procesos [Lopez-Diaz *et al.*], podemos afirmar que nuestro GO sintetizado es altamente desordenado con un porcentaje de enlaces  $C sp^2$  inferior al 60%, lo cual confirma los resultados de XPS.

## 4.2. PELÍCULAS DELGADAS DE GO

### 4.2.1. Variación en la proporción del solvente (agua: alcohol)

Se emplearon variantes en la relación del solvente del GO para establecer las condiciones de depósito sobre los sustratos de silicio. Se tomaron tres proporciones: 100% agua (1:0), 50% agua- 50% etanol (1:1) y 33.3% agua- 66.6% etanol (1:2). Además, se valoró la necesidad de realizar una centrifugación de la solución de GO previa al depósito. Los demás parámetros del depósito por *spin coating* se mantuvieron fijos a los valores de 900 rpm y 2 minutos el tiempo de esparcimiento.

La calidad de la película se valoró mediante imágenes ópticas y la homogeneidad de 20 espectros Raman separados una distancia de 50  $\mu\text{m}$  a lo largo de una línea, buscando siempre el espectro Raman característico del GO. Se considera que una muestra es aceptable cuando se obtienen espectros Raman de GO semejantes sobre el área de estudio.

La tabla 4 muestra los depósitos realizados con diferentes relaciones en la solución agua: etanol, sin y con centrifugación, donde se señalan las muestras aceptables o no, con los símbolos  $\checkmark$  y  $\times$ , respectivamente.

Tabla 4. Depósitos de soluciones GO variando la concentración agua/etanol.

Solución de GO (agua: etanol) sin centrifugar						Solución GO (agua: etanol) centrifugada (5000 rpm 10 min)					
	1:0		1:1		1:2		1:0		1:1		1:2
<b>G1</b>	$\times$	<b>G4</b>	$\times$	<b>G7</b>	$\times$	<b>G10</b>	$\checkmark$	<b>G13</b>	$\checkmark$	<b>G16</b>	$\checkmark$
<b>G2</b>	$\times$	<b>G5</b>	$\times$	<b>G8</b>	$\times$	<b>G11</b>	$\checkmark$	<b>G14</b>	$\checkmark$	<b>G17</b>	$\times$
<b>G3</b>	$\times$	<b>G6</b>	$\times$	<b>G9</b>	$\times$	<b>G12</b>	$\checkmark$	<b>G15</b>	$\times$	<b>G18</b>	$\times$

La figura 31, muestra imágenes ópticas de las películas de GO depositadas sobre sustratos de silicio, en solución agua/etanol 1:0, con y sin centrifugación previa. Claramente se aprecia que la centrifugación es necesaria para la eliminación de cúmulos.

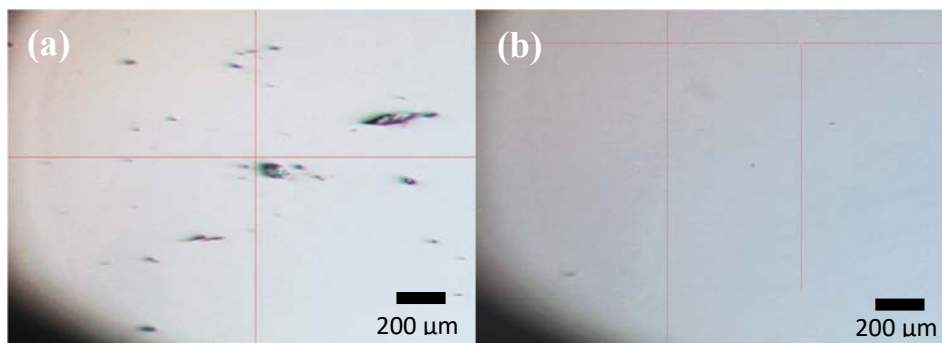


Figura 31. Imágenes con un microscopio óptico con un objetivo x10 de películas GO con solución agua/etanol 1:0 (a) solución sin centrifugar (b) solución centrifugada.

La figura 32 presenta los espectros Raman y la variación a lo largo de la distancia para las muestras G10 y G16 con centrifugación y concentración agua/etanol de 1:0 y 1:2, respectivamente. Los espectros Raman evidencian que en la muestra G10 existe un depósito GO, con una ligera variación en la intensidad de sus espectros. En cambio, en la muestra G16 espectro del GO no se distingue del nivel de ruido y por tanto el depósito de la película de GO no fue uniforme quedando áreas sin cubrir, por lo cual la muestra es descartable.

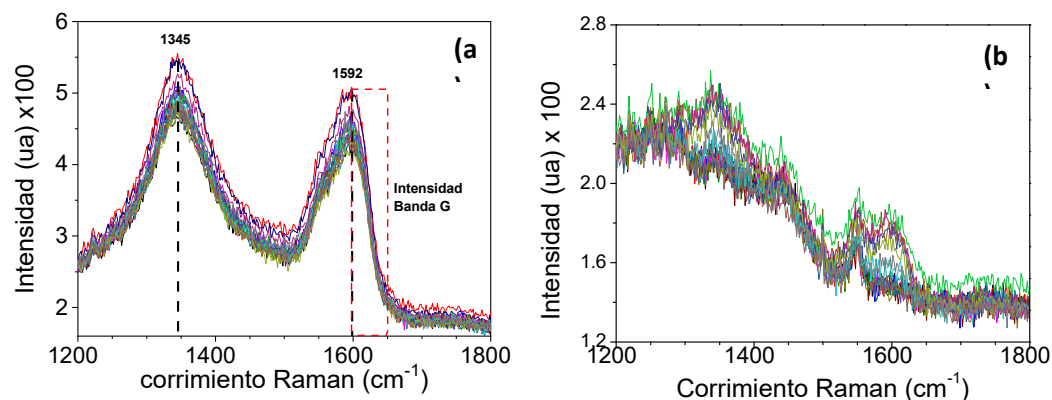


Figura 32. Espectros de los mapeos lineales sobre películas de GO (a) Muestra G10, concentración agua/etanol 1:0; (b) Muestra G16 concentración, agua/etanol 1:2. Excitación 488 nm.

Los mejores resultados fueron obtenidos disolviendo GO solamente en agua (agua/etanol 1:0) donde las 3 muestras fabricadas fueron aceptables (G10, G11 y G12). Sin embargo, la relación 50-50 también presentó zonas homogéneas, pero solo 2 de las 3 mostraron espectros con las bandas del GO a lo largo de la línea de estudio.



#### 4.2.2. Variación en la velocidad de giro

La velocidad de giro del equipo *spin coater* permite controlar el espesor y la homogeneidad de la película de GO. Para el experimento se utilizaron velocidades desde 900 rpm a 3000 rpm, estos datos fueron tomados de la bibliografía [Diez-Betriu *et al.*, 2013]. Se realizaron pruebas con los siguientes valores 900, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm (muestras MG1, MG2, MG3, MG4 y MG5, respectivamente). Los demás parámetros del depósito fueron: solución de agua/etanol 1:0, pre-centrifugada (5000 rpm por 10 min.), 1.5 minutos para el tiempo de esparcimiento y 2 minutos para el depósito (ya que la muestra se encuentra seca a mayor tiempo). Mediante mapeos Raman e imágenes de AFM (realizadas en un área de  $5 \mu\text{m}^2$  en modo intermitente y con una velocidad de rastreo de 0.8 Hz) se determinaron espesores, rugosidades y distribución de hojuelas de GO sobre el sustrato. La caracterización Raman se realizó con la medida de 20 espectros separados  $50 \mu\text{m}$  en línea recta, excitación de 488 nm, tiempo de adquisición de 1 segundo y 5 acumulaciones.

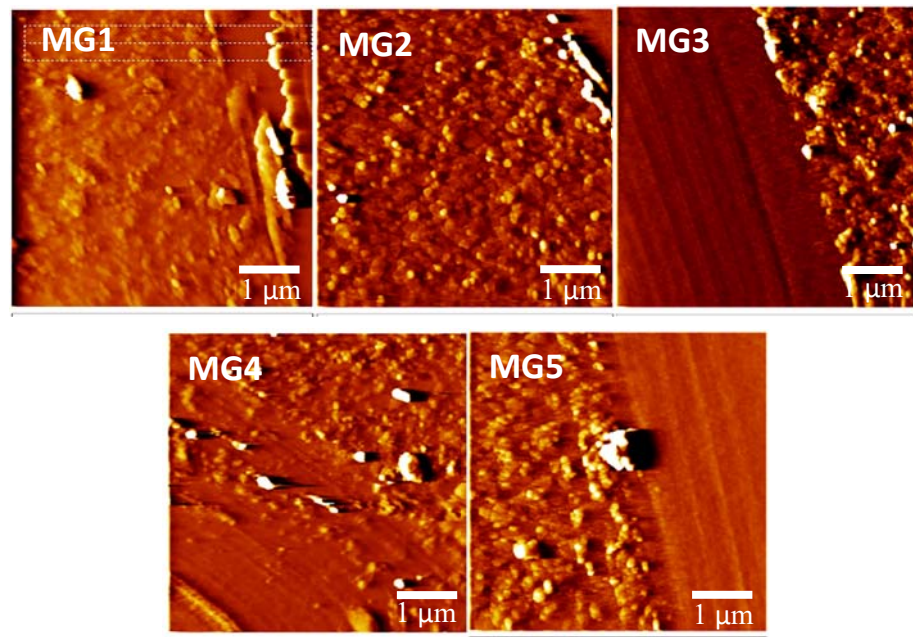


Figura 33. Imágenes AFM de las películas de GO a diferentes velocidades de giro: solución centrifugada (5000 rpm por 10 min) MG1, MG2, MG3, MG4 y MG5 a 900, 1500, 2000, 2500 y 3000 rpm, respectivamente. Las zonas lisas, como en MG3 y MG5 corresponden a regiones del sustrato de silicio donde no hay depósito GO, facilitando la medida de su espesor.

En la figura 33 se observa la superficie de los cinco depósitos de GO al variar la velocidad de giro en la formación de la película delgada. Para las muestras MG1 y MG2 se observa una película delgada que cubre casi por completo todo el sustrato. Sin embargo, conforme se incrementó la velocidad de giro se observaron películas con menor área superficial, es decir, islas en la zona de estudio. En la figura 34a) se muestra la dependencia del espesor de la película al variar la velocidad de giro. Entre mayor es la velocidad, menor es el espesor de la película delgada. Sin embargo, en la figura 34b), se observa un comportamiento contrario, donde las muestras fabricadas a mayor velocidad de giro presentan mayor grado de rugosidad. Esto puede ser debido a que son más frecuentes las áreas sin película, exponiendo al silicio y ya que la rugosidad es un promedio de la altura de los picos en una región, y las zonas descubiertas con la altura de la película se promedia con la rugosidad de la superficie incrementan el valor de la rugosidad.

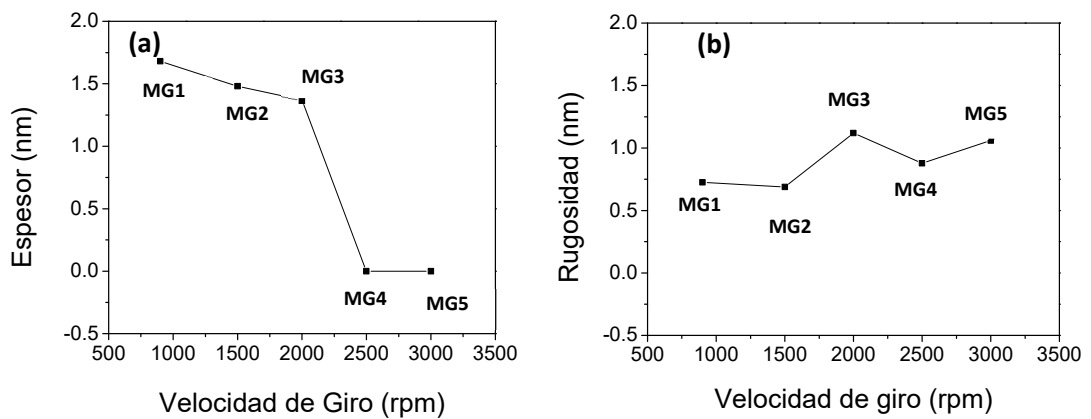


Figura 34. (a) Espesor y (b) rugosidad de las películas GO a diferentes velocidades.

Para evaluar la homogeneidad de la muestra, los espectros Raman de cada muestra (figura 35a) fueron normalizados a la intensidad máxima de la banda D y se promediaron los valores de la intensidad de la banda G a lo largo de los diferentes espectros de una muestra, figura 35b); la variación estándar de los valores se representa por la barra de error.

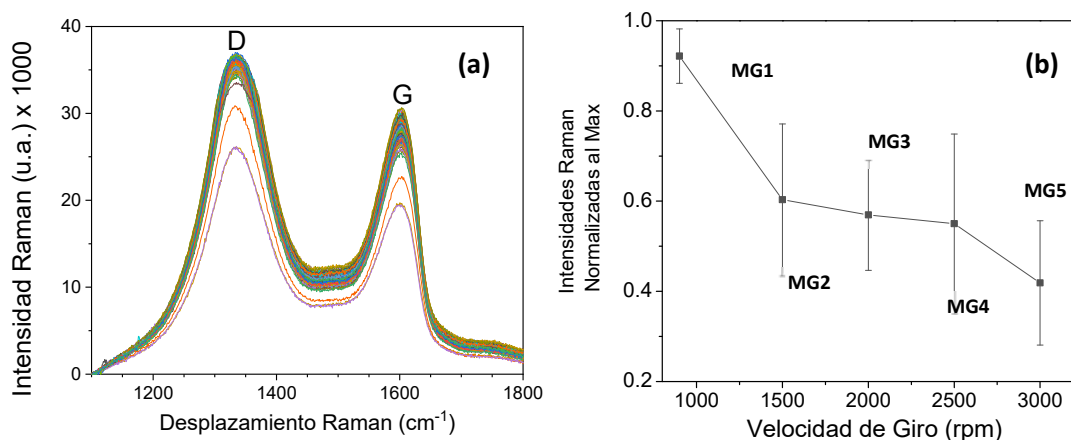


Figura 35. (a) Espectros Raman a lo largo de la muestra para la muestra MG1 (900 rpm). (b) Intensidades de la banda G al variar la velocidad de giro del depósito.

A partir de los datos anteriores se observó que la muestra con mejor uniformidad es el 900 rpm (MG1), esta conclusión se establece debido a la baja dispersión (barra de error) de los espectros Raman, el espesor de la película en torno al de una monocapa de GO, la baja rugosidad de la muestra y la imagen de AFM, es decir, la película es homogénea.

Sin embargo, no solo la muestra MG1 presentaba características de una película aceptable. La muestra MG2 depositada a 1500 rpm también presentan espesor y rugosidad aceptables, por lo cual también puede ser empleada. Para esta sección, podemos concluir que las películas fabricadas con velocidad de giro en un rango de 900 a 1500 rpm son adecuadas para el experimento.

### 4.2.3. Tiempo de esparcimiento

El tiempo de esparcimiento se refiere al tiempo de reposo de la solución de GO sobre el sustrato previo al proceso de centrifugación y dispersándose sobre la muestra. De esta manera se busca una mejor adhesión del material al sustrato y propiciado una mejor homogeneidad de la película depositada. Para este experimento se realizaron pruebas a cinco intervalos de tiempo: (1, 2, 3, 4 y 5 min). El resto de los parámetros del depósito fueron: solución agua/etanol 1:0, centrifugación 5000 rpm por 10 minutos y velocidad de giro de 900 rpm por 2 minutos.

Al igual que en la sección anterior, para determinar el espesor de la película, se realizaron escaneos de AFM en un área de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  y frecuencia de 0.8 Hz. A partir de los perfiles de la topografía de la superficie se determinó el valor del espesor y rugosidad. La figura 36 muestra películas GO semejantes para todos los casos, con una distribución homogénea.

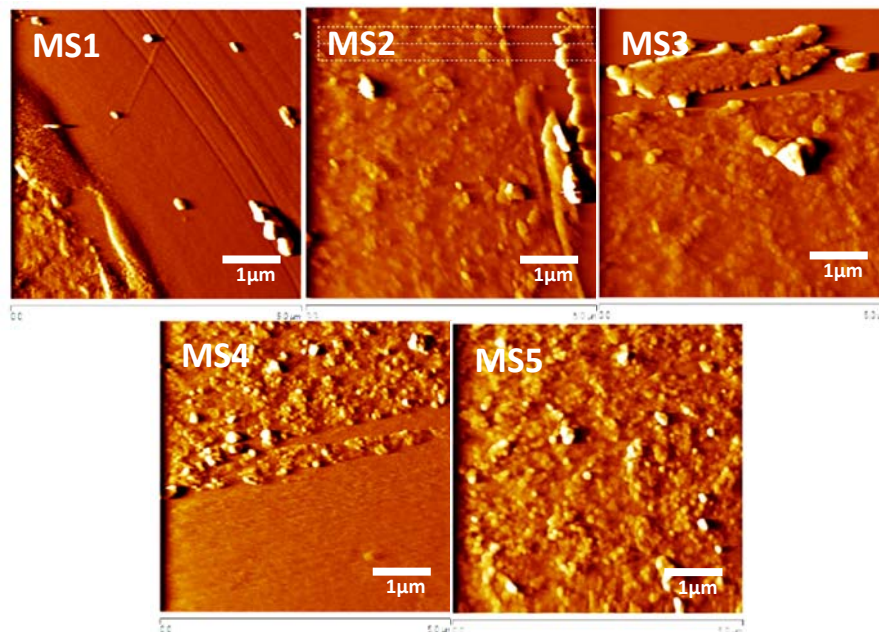


Figura 36. Imágenes AFM de las de película GO con diferente tiempo de esparcimiento: muestras MS1 a MS5 con tiempos de 1 a 5 minutos.

A pesar de que la muestra MS1 no se encuentra totalmente centrada en el área de escaneo, se puede apreciar la formación de la capa del material. La figura 37 a muestra la gráfica de comportamiento del espesor y rugosidad de los depósitos al variar tiempo de esparcimiento. Destaca con mayores espesores, la MS5 correspondiente a mayor tiempo, este comportamiento puede ser asociado a la evaporación del solvente, aumentando la densidad y por lo tanto la viscosidad, modificando la adhesión del material al sustrato de silicio al momento del depósito de la película.

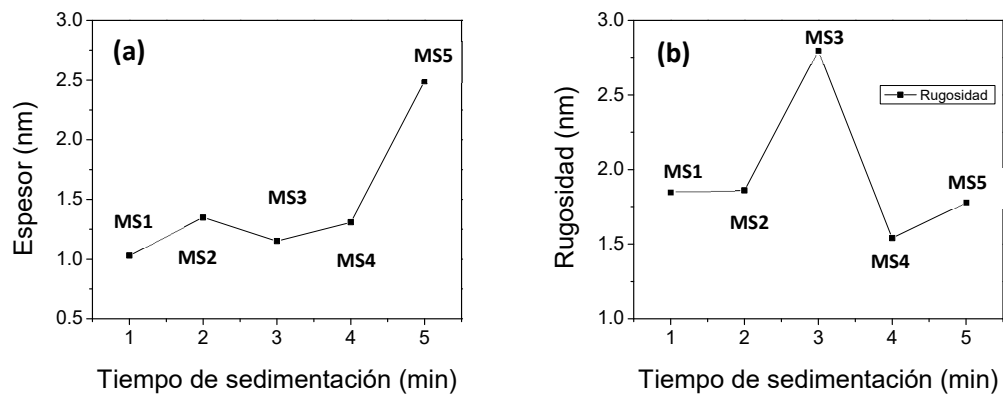


Figura 37. Variación del espesor (a) y rugosidad (b) con respecto al tiempo de esparcimiento en depósitos de GO en agua con 900 rpm por 2 minutos.

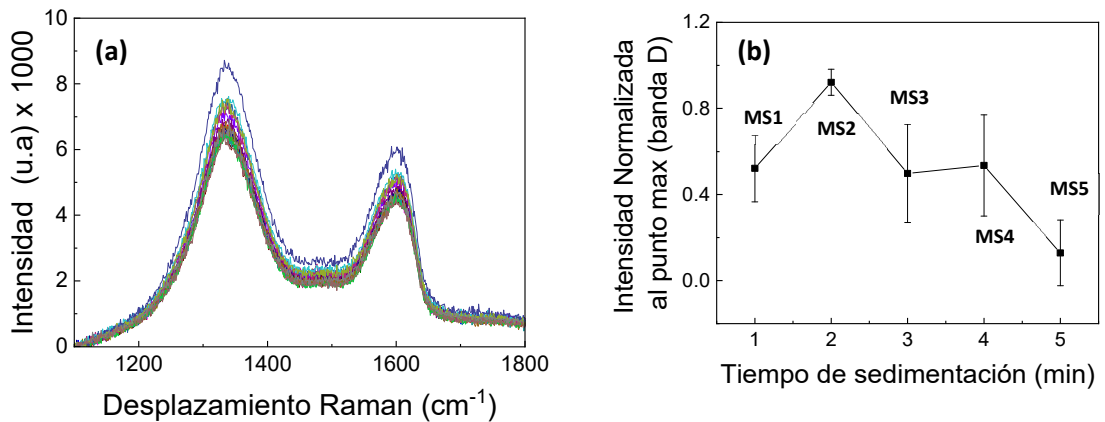


Figura 38. (a) Conjunto de espectros Raman de estudios puntuales para la muestra MS5 (de 5 minutos de esparcimiento), velocidad de giro 900 rpm por 2 minutos. (b) Promedio de Intensidades de la banda G al variar el tiempo de esparcimiento, las barras de error representan la variación de los espectros. La normalización fue obtenida utilizando la máxima intensidad de la banda D.

Por otra parte, los espectros Raman también mostraron una buena homogeneidad del material depositado, la mejor muestra en términos estadísticos fue la MS2, sin embargo, fue la que presentó mayor variación en los espectros Raman. Probablemente esto sea debido a la presencia de aglomerados en la película. Figura 38.

Para mejores resultados se sugiere el uso de 5 minutos de esparcimiento, ya que fue la de mayor espesor y dando la mayor certeza de que no existen depósitos sub-monocapas, sin embargo, técnicamente todas las muestras pueden ser empleadas para la fabricación de los sustratos GO, debido a que todas presentan rugosidades e intensidades de los espectros Raman semejantes. Por otro parte las muestras MS2 y MS3 visualmente son las más adecuadas al presentar una película más definida, sin embargo, la muestra MS2 es la que presenta la menor dispersión en la relación de intensidades Raman, lo que indica zonas con cantidades de material semejante, es decir más homogéneas.

Como conclusión, las muestras de GO que se emplearán en el estudio de la interacción de GO-RhB serán preparadas sobre sustratos de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de Silicio (100) recubiertos con 300 nm de  $\text{SiO}_2$  según las siguientes condiciones:

1. Proporción solvente: 1:0 agua-etanol
2. Tiempo de esparcimiento: 5 minutos
3. Velocidad de giro y tiempo de depósito: 900 rpm por 2 minutos

Las muestras así preparadas presentan una lámina de GO que se extiende en la mayor parte del sustrato y con un espesor en torno a 4 nm, según medidas de AFM.

### 4.3. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA INTERACCIÓN GO-RhB.

En esta sección se presenta un estudio preliminar de la interacción GO-RhB, con el objetivo de establecer las condiciones de medida para la reproducción de resultados ya publicados como son el *quenching* de la fluorescencia de la RhB y/o el efecto GERS.

El depósito de la RhB sobre los sustratos de GO se realizó mediante la técnica de adsorción por inmersión [F. Yin *et al.*, 2016], [Shin *et al.*, 2016]. Se empleó una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M de RhB en solución de etanol para sumergir una película de GO sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si. El tiempo de depósito es de 60 minutos, posteriormente se realizó un lavado con el solvente (etanol) para eliminar las moléculas no-adsorbidas.

La figura 39a) muestra una imagen óptica de la película de GO. Las zonas azules corresponden al GO, mientras que las grises son zonas expuestas del sustrato de silicio. Se complementó con una imagen topográfica (AFM) de la superficie de la muestra en un área de  $20 \mu\text{m}^2$  y una frecuencia de escaneo de 0.8 Hz, figura 39b). El espesor de la película ronda los 4 nm (~ 3 capas) con una rugosidad media de 1.6 nm.

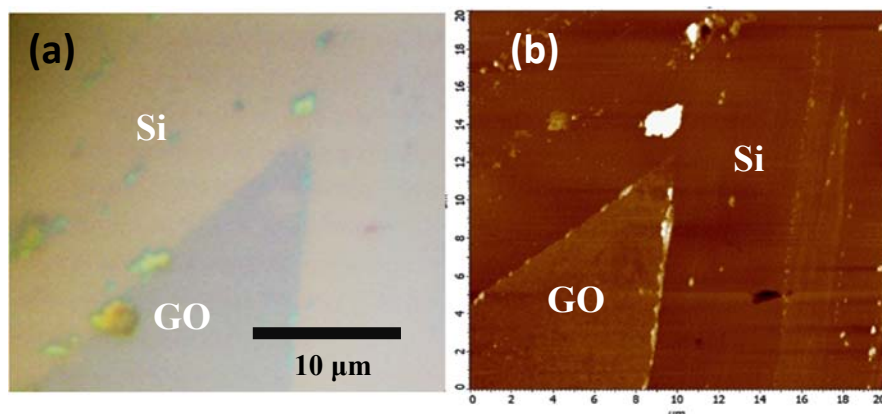


Figura 39. (a) Imagen óptica y (b) imagen AFM de película GO depositada por spin coater sobre Si/SiO<sub>2</sub>.

Se realizaron espectros Raman en diferentes puntos para identificar el GO, figura 40a), realizados a una excitación de 488 nm, tiempo de adquisición de 1 segundo y 5

repeticiones. En estos espectros no se aprecia que las bandas principales D y G varíen en forma y posición de punto a punto. Además, se realizó un escaneo Raman en 35 líneas, con 35 espectros por línea cubriendo un área de  $20 \mu\text{m}^2$ , tiempo de adquisición por espectro de 10 segundos. Sin realizar la deconvolución espectral, se graficó la intensidad máxima de la banda G y se confirmó la presencia del GO cubriendo la superficie, ver Figura 40b).

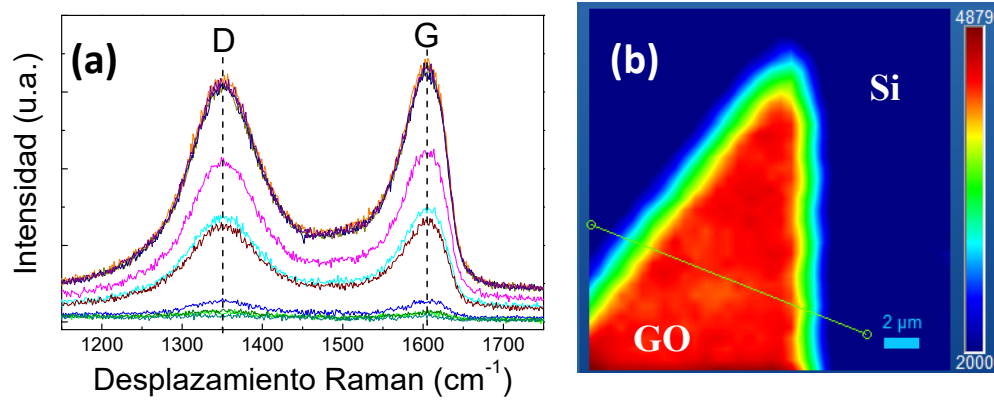


Figura 40. (a) Espectros Raman puntuales sobre la película de GO. (b) imagen de la intensidad máxima de la banda G de la película de GO. Excitación a 488 nm.

Después del depósito de RhB se repitió el procedimiento AFM-Raman. La imagen óptica corresponde a la figura 41a) y la imagen AFM de la superficie a la figura 41b). Se observaron algunos aglomerados en la imagen después de la adsorción de la molécula.

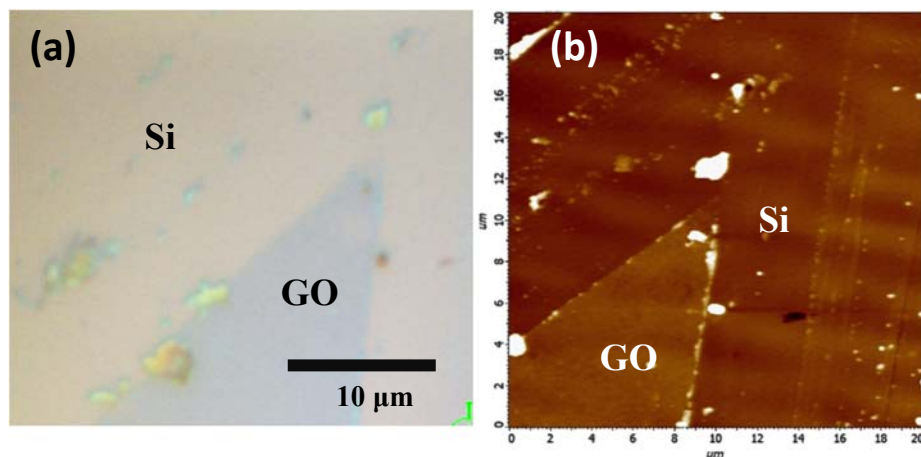
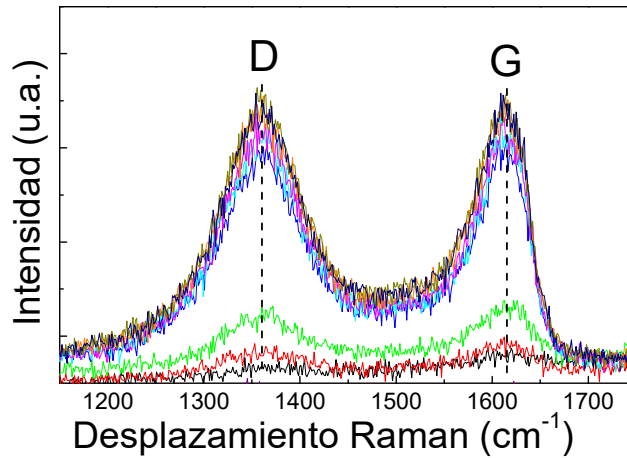


Figura 41. (a) Imagen óptica y (b) imagen AFM de película de GO sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (área de  $20 \mu\text{m}^2$ ), después de la adsorción de RhB.



Con respecto a la distribución de la RhB sobre la muestra después de la adsorción, los espectros Raman puntuales a una excitación de 488 nm, demostraron que la intensidad de la banda más intensa de la RhB (en torno a  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) no se diferencia de la banda G del grafeno, en la gran mayoría de los espectros, figura 42. Se repitieron las medidas Raman a una excitación de 532 nm que se sitúa cercana al máximo de la banda de absorción de la RhB, y por tanto es de esperar que produzca una señal Raman más intensa (Raman Resonante).



*Figura 42. Espectros Raman puntuales en película de GO después de adsorción de RhB. Excitación 488 nm.*

Se compararon los espectros puntuales a ambas excitaciones (488 nm y 532 nm) para antes y después de la adsorción de la RhB en una región del GO donde la imagen óptica muestra un aglomerado de la RhB, figura 43. Se puede observar que el espectro del GO tiene un ligero desplazamiento de las banda D a diferentes excitaciones, sin embargo, esto se debe a que es una banda dispersiva cuya posición central depende de la longitud de onda de excitación. Además, se observa que las bandas Raman asociadas a la RhB son más intensas para la excitación de 532 nm.

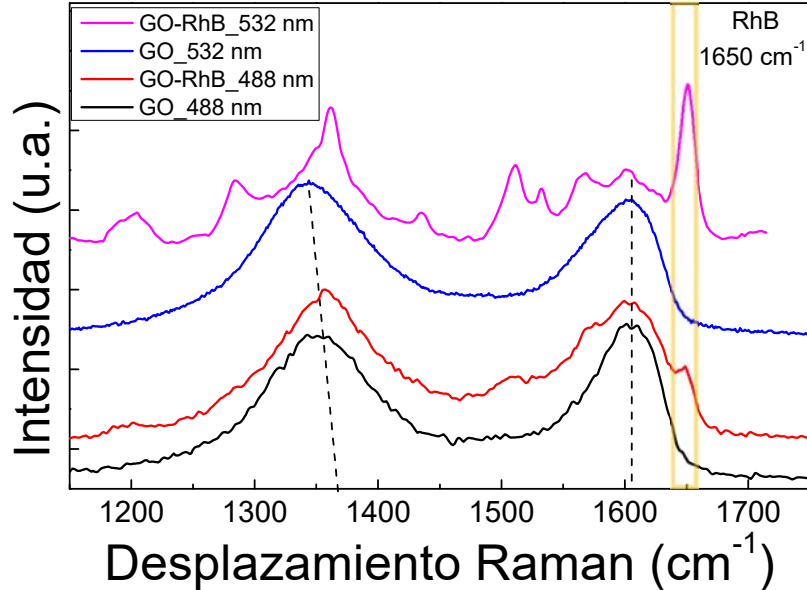


Figura 43. Espectros Raman sobre GO antes y después del depósito de la RhB a excitación 488 nm y 532 nm. Por claridad, en los espectros se restó el fondo. Franja amarilla corresponde a la banda de RhB en  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

En general en la mayoría de los espectros Raman sobre GO-RhB a excitación de 488 nm no es posible observar las bandas asociadas a la RhB., sin embargo, en los espectros Raman a 532 nm se observa que contiene la contribución de varias componentes: (1) el espectro Raman del GO, (2) el espectro Raman de la RhB, (3) el fondo debido a la fluorescencia de la RhB. En la figura 44 se muestra una deconvolución detallada del espectro GO-RhB, donde se diferencia cada una de las contribuciones.

Por otro lado, observamos que en las zonas expuestas de silicio únicamente se observa el espectro de fluorescencia de la RhB. La figura 45 muestra el espectro de emisión en el rango 565 – 800 nm sobre una posición de la muestra sobre el Silicio y sobre el GO. Eso demuestra que el GO produce el *quenching* de la fluorescencia de la RhB facilitando la detección de las bandas Raman de la RhB, tal y como estaba reportado.

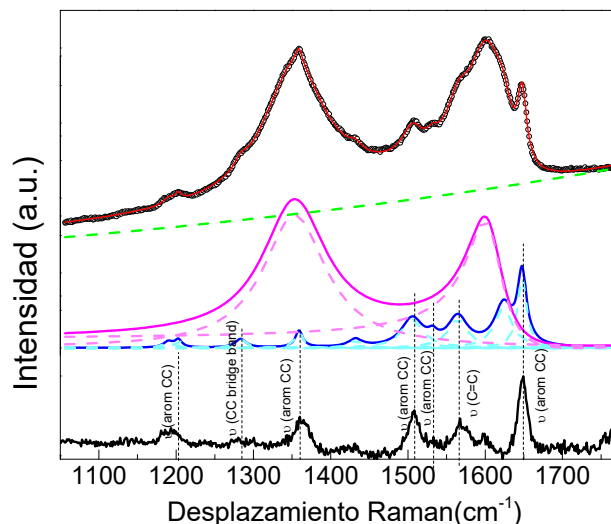


Figura 44. Espectro Raman sobre GO-RhB con excitación de 532 nm: (puntos negros) y deconvolución (línea roja) suma de las siguientes componentes: fondo de fluorescencia de la RhB (línea verde), bandas Raman del GO (bandas D y G), bandas Raman de la RhB. Por comparación se incluye el espectro Raman de la RhB obtenido en una solución con alta concentración (de RhB) donde se restó el fondo de fluorescencia, de ahí la baja señal-ruido del espectro (línea negra).

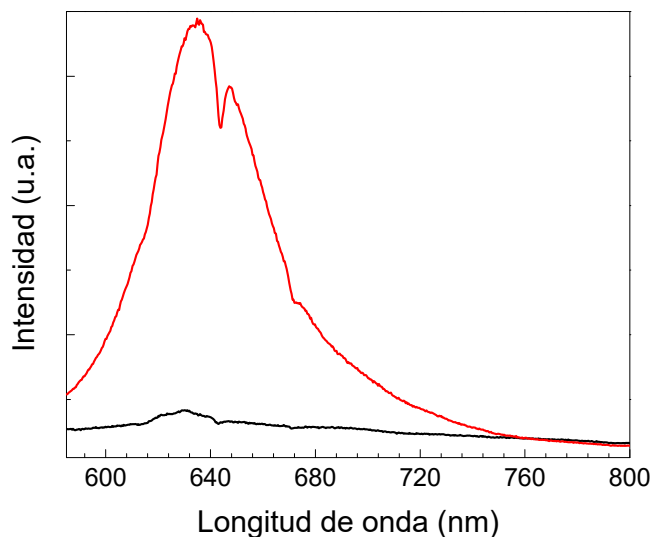


Figura 45. Espectro de emisión de una muestra de GO después del depósito de RhB en una posición sobre el GO (línea negra) y una región expuesta del Silicio (línea roja). Las absorciones que se observan en los espectros son debido al montaje experimental.

Para determinar las zonas donde la RhB fue absorbida se realizaron escaneos Raman con una excitación de 532 nm (área  $20 \mu\text{m}^2$ , 35 líneas, 35 espectros por línea, 10 segundos

por espectro). Corroborando que la molécula está adherida en la totalidad de película de GO y en algunas zonas expuestas del silicio. Sin embargo, la imagen Raman para esta excitación contiene participación de varias bandas solapadas, complicando el análisis, por lo que es necesario llevar a cabo deconvoluciones individuales para determinar la contribución de cada banda.

En conclusión, las medidas Raman sobre las muestras de GO con moléculas de RhB adsorbidas, presentan grandes diferencias con excitación a 488 nm y 532 nm, las cuales son no-resonante y resonante con la RhB. Además, el GO produce el *quenching* de la fluorescencia de la RhB lo que permite observar el espectro Raman de la RhB.

#### 4.4. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE GO Y RhB MEDIANTE MAPEOS RAMAN DECONVOLUCIONADOS

En esta sección se presenta un estudio detallado de los cambios producidos en el espectro Raman del GO y de la molécula RhB al interactuar entre ellos. Se analizará la dependencia con la concentración de RhB depositada, así como con la excitación no-resonante o resonante con la molécula de RhB.

Se depositaron por *spin coating* cinco muestras de GO sobre sustratos de 1 cm<sup>2</sup> silicio (100) con 300 nm de SiO<sub>2</sub> a 900 rpm por 2 minutos y un tiempo de esparcimiento de 5 minutos. Sobre cada muestra de GO se depositó por inmersión una solución con concentración 10<sup>-4</sup>, 5x10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup>, 5x10<sup>-6</sup>, y 10<sup>-6</sup> M de RhB en etanol, obteniendo cinco muestras denominadas: S1, S2, S3, S4 y S5, respectivamente.

Se realizaron imágenes de AFM antes y después del depósito de RhB en áreas de 50 μm<sup>2</sup>, 256 líneas y velocidad de escaneo de 0.8 Hz. Para la medición de espesores se tomó de referencia un escalón generado por una marca intencional que mostraba el sustrato de silicio. Además, se realizaron Mapeos Raman con excitación no-resonante (488 nm) y resonante (532 nm) a la molécula, para antes y después del depósito de la RhB en cada una de las muestras. Se obtuvieron un total de 1225 espectros en un área de 35 μm<sup>2</sup> (35 espectros cada 1 μm a lo largo de 35 líneas separadas verticalmente en 1 μm) con 8 segundos de adquisición por cada uno. Ésto nos permitió observar cambios casi indetectables para un análisis convencional en los espectros, siendo capaz de detectar alteraciones en intensidad, anchura y desplazamiento de las bandas, incluso si se encontraban solapadas.

Los espesores de las 5 muestras antes del depósito de RhB se encuentran entre 2 y 4 nm, correspondiendo a 2 – 3 capas de GO ya que el espesor de una monocapa de GO está reportado en torno a 1.3 nm [Warner *et al.*, 2013]. Todas las muestras presentaron una rugosidad alrededor de 1.4 nm. Ver figura 46, donde se puede observar la variación de la rugosidad de las películas de GO de las cinco muestras antes y después del depósito de RhB.

Aunque las condiciones de depósito de la película son idénticas este cambio de rugosidad se debe a un distinto apilamiento de las monocapas de GO. Además, se observa una disminución de la rugosidad después del proceso de adsorción de RhB, eso puede ser debido a que las moléculas adsorbidas por inmersión en solución acuosa tienden a unirse en los valles de la superficie de las películas [Robbins *et al.*, 1991].

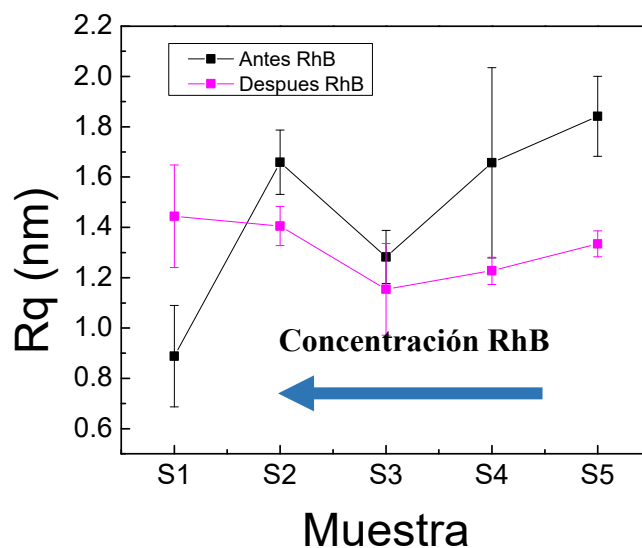


Figura 46. Gráfica rugosidad de las películas de GO antes y después del depósito de RhB.

#### 4.4.1. Deconvolución de Mapeos Raman

Al excitar las muestras con diferentes longitudes de onda se obtienen espectros Raman que expresan una gran cantidad de información referente a la interacción entre el GO y la molécula RhB adsorbida. La figura 47 muestra diferentes espectros Raman de los mapeos de las muestras S2 y S4 a diferentes excitaciones antes y después de la RhB. A simple vista se observan grandes diferencias entre los espectros de un mismo mapeo, sin embargo, esas variaciones son la consecuencia del cambio en la uniformidad de la muestra de GO y el depósito de RhB. Para obtener una descripción más realista de los procesos de interacción entre el GO y la RhB, realizamos una deconvolución detallada de todos los espectros Raman:

1,225 espectros por mapeo, 4 mapeos por muestra (con dos excitaciones para antes y después de la RhB), para las 5 muestras. Por tanto, analizamos un total de 24,500 espectros individuales.

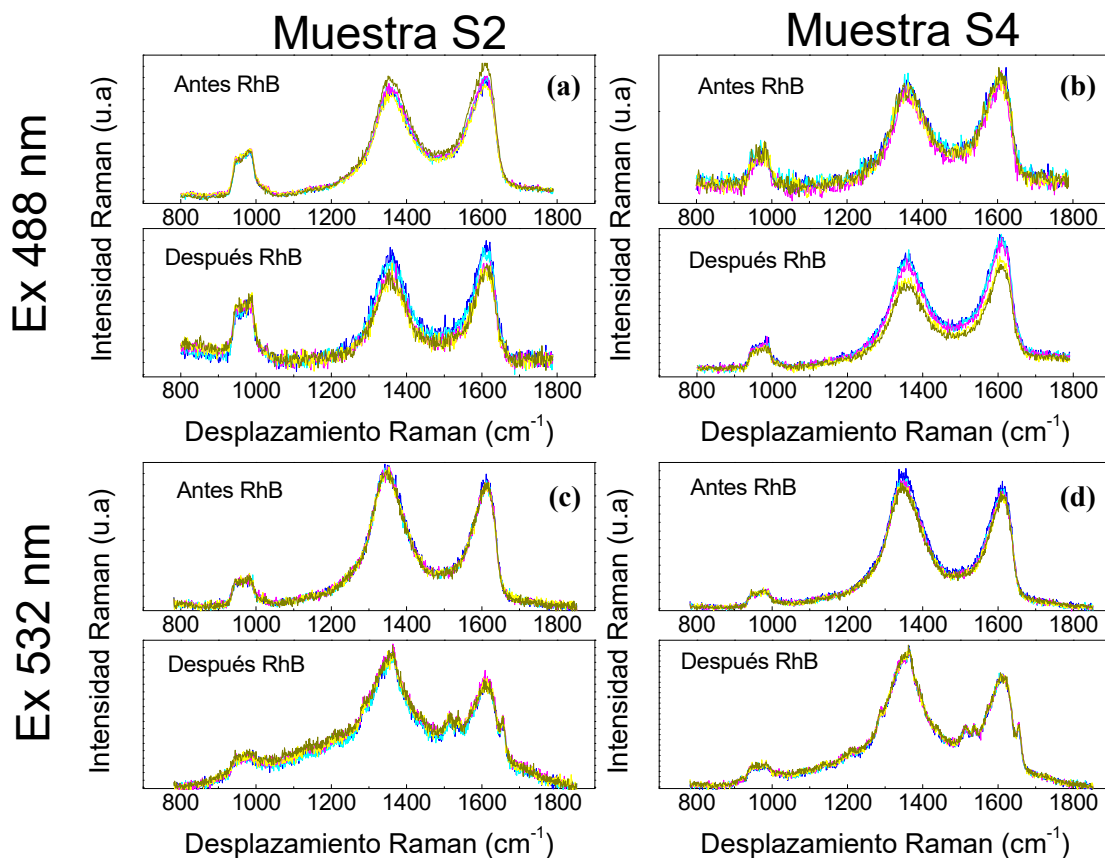


Figura 47. Espectros de los mapeos Raman para las muestras S2 (columna izquierda) y S4 (columna derecha) a excitación con 488 nm (arriba) y 532 nm (abajo) antes y después de la adsorción de RhB.

Para la deconvolución de los espectros agrupamos los mapeos de las diferentes muestras (S1 a S5) en series: GO-488, GO-532, GO-RhB-532 y GO-RhB-488. Las series a excitación de 488 y 532 nm deben deconvolucionarse por separado ya que algunas bandas Raman del Grafeno son dispersivas, es decir su posición depende de la longitud de onda de excitación. En la serie GO-RhB-488 se observan las mismas bandas que en la serie GO-488 ya que al emplear una excitación no-resonante con la RhB, no se observa su emisión luminiscente y su espectro Raman tampoco se observa. Por tanto, la serie GO-RhB-488 se

deconvolucionará a las mismas bandas individuales que la serie GO-488. Para la serie GO-RhB-532 observamos que aparece un fondo, en algunos casos no-despreciable, asociado a los remanentes de la emisión luminiscente de la RhB y además las bandas Raman asociadas a la RhB. Por tanto, esperamos que la serie GO-RhB-532 incluya las bandas Raman asociadas a la RhB y las bandas del GO de la serie GO-532.

Antes de iniciar las deconvoluciones se establecieron las siguientes condiciones para considerar que el resultado era válido: (1) la forma de cada banda individual debe ser idéntica en todos los espectros; (2) las propiedades que caracterizan a cada banda (posición central, anchura y área bajo la curva) deben variar “suavemente” de unas posiciones a otras a lo largo de un mapeo, aunque en ocasiones eran fijados dada su escasa variación a lo largo del mapeo. En la deconvolución espectral de las diferentes series, se espera que los parámetros de las bandas varíen debido a su naturaleza, como puede ser (1) los cambios en la intensidad relativa de las bandas (principalmente las D y G) y sus posiciones a diferentes excitaciones, (2) los cambios producidos por la interacción GO-RhB a diferentes concentraciones de RhB. Estos últimos nos permitirán identificar el mecanismo de esa interacción.

El proceso de deconvolución se realizó varias veces con diferentes opciones de los parámetros de ajuste, y finalmente consideramos que el resultado es aceptable cuando se cumplieron las condiciones anteriores con el valor mínimo del error residual. Para la deconvolución, el primer paso es eliminar el fondo constante de cada uno de los espectros, tomando como referencia el promedio de los valores en la región en torno a  $800\text{ cm}^{-1}$ , donde no se observan bandas de emisión. La banda de segundo orden (2TO (L)) del silicio se ajustó a dos curvas Gaussianas. Para estas bandas no requerimos determinar la forma precisa de la curva, posición y anchura, únicamente requerimos el área bajo la curva, el cual será empleada para estimar el espesor de la película de GO. Para la deconvolución de las bandas Raman del GO se utilizaron 4 picos Pseudo-voigt centrados en 1347, 1539, 1587 y  $1619\text{ cm}^{-1}$  correspondiendo a las bandas D, D'', G y D' del GO, respectivamente. Después de varias repeticiones con la mayoría de los parámetros libres se concluyó que el mejor resultado se obtiene considerando funciones Lorentzianas para las bandas D y G, y funciones Gaussianas



para las bandas D' y D''. Observamos que la banda D'' se requiere para ajustar la parte central de las bandas de GO, sin embargo, sus parámetros pueden mantenerse fijos en la mayoría de los espectros, por ello, su posición central y ancho de banda (FWHM) fueron fijados a los valores 1515-144  $\text{cm}^{-1}$  y 1539-131  $\text{cm}^{-1}$  para la serie GO-488 y GO-532, respectivamente. Por otro lado, la banda D\* previamente reportada a 1190  $\text{cm}^{-1}$  no fue incluida en nuestro estudio ya que representa una contribución despreciable. En la figura 48 puede verse la deconvolución de un espectro típico de la serie GO-488 (a) y la serie GO-532 (b). Claramente las intensidades relativas de las bandas principales del GO están invertidas, siendo menos intensa la banda D respecto a la banda resultante de las G y D'' para excitación a 488 nm, pero al contrario para la excitación a 532 nm.

Los espectros de la serie GO-RhB-488 fueron ajustados con los mismos parámetros que en GO-488 ya que no se observa emisión de fluorescencia o Raman procedente de la RhB. El ajuste de los espectros de GO-RhB-532 incluyen las bandas Gaussianas anteriores asociados al sustrato de silicio, los dos picos Lorentz (D y G), los dos picos Gaussianos (D' y D'') del GO, además de un conjunto de bandas Gaussianas muy estrechas en torno a: 1208, 1284, 1365, 1428, 1515, 1537 y 1657  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas Raman de la molécula RhB [Grzhegorzhevskii *et al.*]. Inicialmente las anchuras de estas últimas bandas se consideraron como parámetros libres, pero en el ajuste final fueron fijados a los valores más probable: 27.8, 22.5, 14.9 23.8, 17.0, 11.4, 14.7  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, se incluyeron dos bandas Gaussianas con posiciones 1170 y 1685  $\text{cm}^{-1}$  asociados al fondo de la emisión de la fluorescencia. Observamos que también la banda D'' tiene una contribución de la fluorescencia. En los primeros ajustes esta banda no presentó variaciones significativas y sus parámetros fueron fijados: posición a 1509  $\text{cm}^{-1}$  y anchura a 120  $\text{cm}^{-1}$ . La figura 48 (c) muestra la deconvolución de un espectro típico de la serie GO-RhB-532. Como puede observarse, la contribución de las bandas de la RhB es muy baja pero significativa para obtener un ajuste completo del espectro Raman. Además, el fondo de fluorescencia complica aún más el ajuste. Cabe destacar que la curva residual calculada como la diferencia entre los datos experimentales y la curva convolucionada varía menos del 0.1% en la mayoría de los espectros.

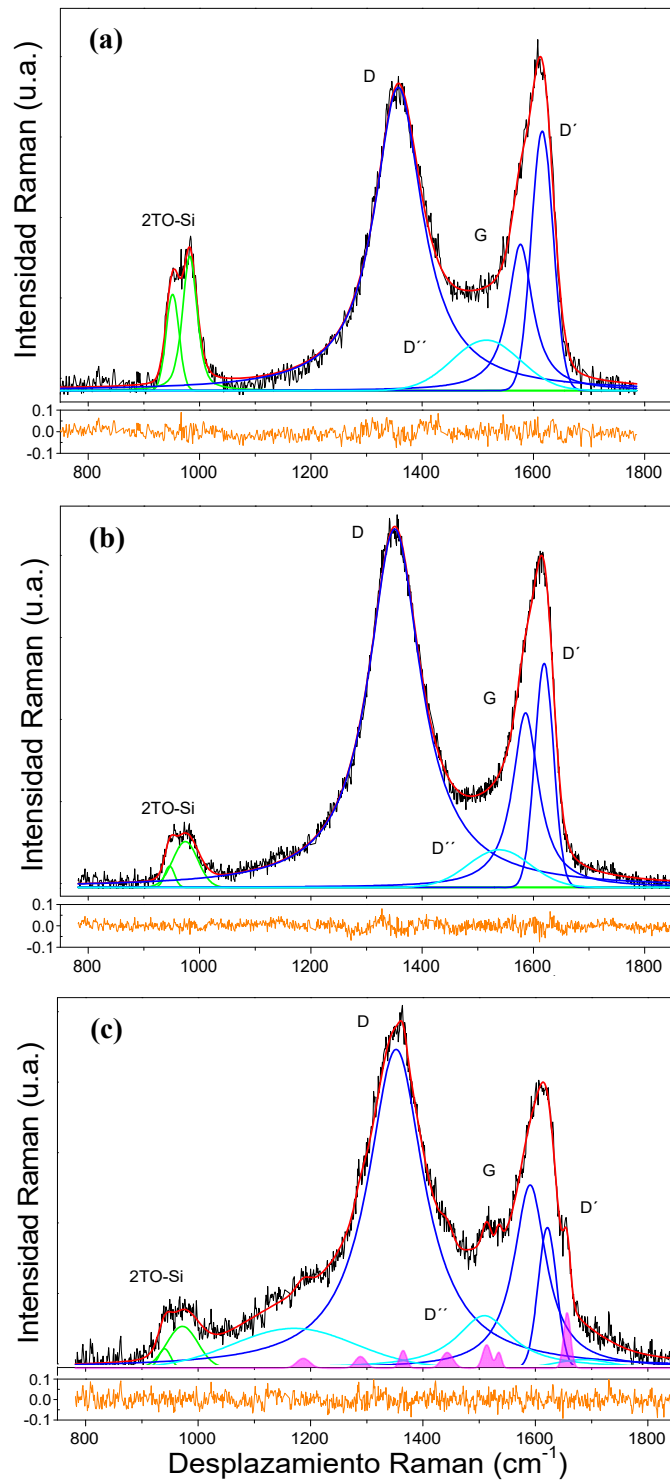


Figura 48. Ejemplo de deconvolución de espectro Raman de diferentes mapeos: (a) GO-488, (b) GO-532 y (c) GO-RhB-532. Bandas en rosa corresponden al espectro de RhB obtenido de la deconvolución. Los espectros Raman de los mapeos GO-RhB-488 son idénticos a los presentados en (a).

#### 4.4.2 ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DECONVOLUCIONADOS RAMAN

El procedimiento de deconvolución proporciona 1225 valores para cada parámetro de los espectros Raman en un mapeo. Como ya se mencionó, usaremos diferentes representaciones de estos valores para visualizar diversas características de la película de GO y de las moléculas de RhB: (i) mapas 2D de la dependencia espacial de los parámetros. (ii) representación estadística de los parámetros a través de curvas de comportamiento obtenida de histograma de los datos; (iii) curvas de correlación cruzada para los valores de dos parámetros a lo largo del mapeo. La “representación estadística” de un parámetro se refiere al valor promedio y la anchura a media altura (FWHM) de la curva que se ajusta al histograma de los valores de un parámetro en un mapeo.

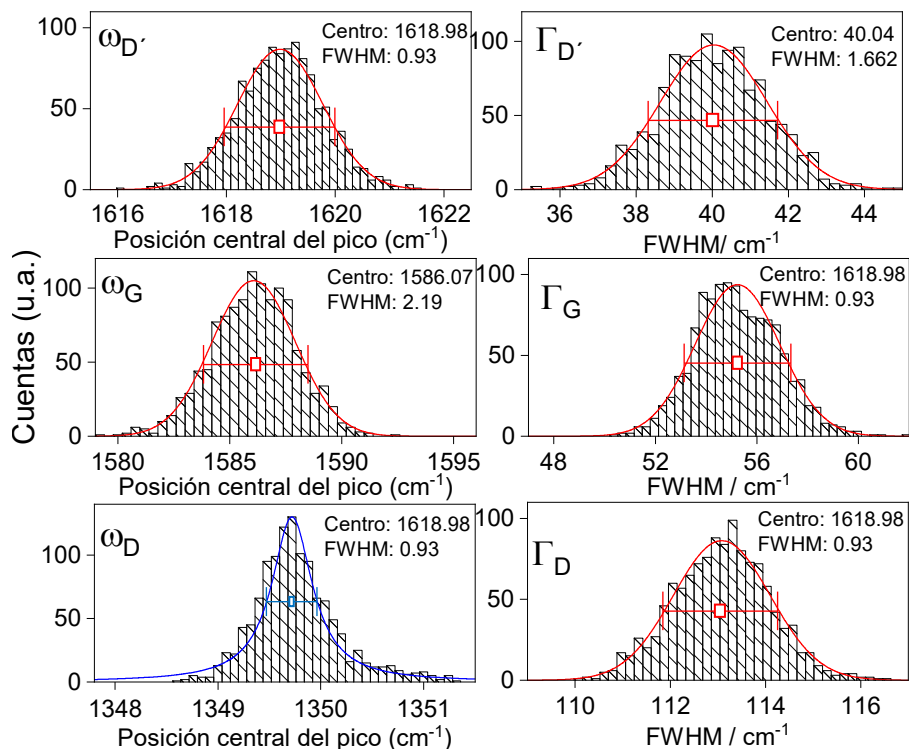


Figura 49. Histograma de los parámetros principales de la deconvolución de los espectros Raman de la serie GO-532, muestra S3:  $\omega$  y  $\Gamma$  significan la posición central y anchura de la banda Raman ( $D'$ ,  $G$  o  $D$ ). La línea azul y roja corresponde al ajuste del histograma a curvas Lorentzianas y Gaussianas, respectivamente.

La figura 49 representa diversos ejemplos de los histogramas y sus ajustes. En la mayoría de los casos, el ajuste se realiza a una función Lorentziana, sin embargo, en algunos casos los valores del parámetro están más dispersos y se obtiene un mejor ajuste con una curva gaussiana.

Las figuras 50a) y 50e) muestran el área de las bandas Raman del GO (D-, G-, y D'-) normalizadas a la banda del silicio (2TO (L)) lo cual es proporcional al espesor de la película de GO [Kostiuk *et al.*, 2016]. Se pueden identificar las muestras que presentan mejor homogeneidad, la S5 y la S3; las muestras S4 y S2 exhiben regiones con diferente espesor lo cual es de esperar que provoque que los parámetros de las deconvoluciones tengan una gran dispersión. Además, la muestra S1 presenta una buena uniformidad, pero con un espesor del doble de las otras muestras, y por tanto la señal Raman tendrá menos respuesta a la interacción con la molécula orgánica adsorbida, tomando en cuenta que la interacción sólo se presenta en las primeras capas.

Las figuras 50b) y 50f) muestran la relación de áreas de la banda principal de la RhB ( $\sim 1655\text{cm}^{-1}$ ) normalizada al área de la banda del silicio. Se observa que la intensidad Raman de la RhB se incrementa con la concentración de la molécula orgánica, sin alcanzar el nivel de saturación, debido a que la adsorción no completa una monocapa de espesor de RhB [C. Huang *et al.*, 2014]. La muestra S4 presenta una gran cantidad de molécula adsorbida, mayor a lo esperado, probablemente debido a que durante el lavado de la muestra después de la adsorción, no se eliminó completamente las moléculas no-adsorbidas. Es de esperar que esta muestra presente un comportamiento anormal de los parámetros de la deconvolución, por lo que se decidió excluirlos de los resultados. En general, se observa que la imagen Raman de la uniformidad del depósito de la RhB (Fig. 50a) se comporta de la misma manera que la imagen de la rugosidad de la superficie del GO (Fig. 50b).

Las figuras 50c) y 50g) presentan la dependencia de la posición central de la banda de RhB. Es importante mencionar que se identificaron otras bandas menos intensas de la RhB alrededor de  $1537$  y  $1515\text{ cm}^{-1}$  con un comportamiento similar, sin embargo, exhibían un mayor grado de dispersión de los datos. Para la banda principal de la molécula se observó un

desplazamiento Raman hacia menores energías al incrementar la concentración de RhB, excepto para la muestra S4 (la cual presenta un comportamiento anómalo, como se mencionó anteriormente). Esta banda está asociada al estiramiento del anillo xanteno (anillo aromático) de la molécula RhB, siendo sensible a la interacción del entorno [Vosgröne *et al.*, 2005]. El desplazamiento hacia menor energía de la banda RhB debido a un proceso de transferencia de carga foto-inducida desde la molécula RhB hacia otra molécula ya fue reportado anteriormente [Grzhegorzhevskii *et al.*, 2015].

Por otra parte, las figuras 50d) y 50h) muestran la dependencia de la posición central de la banda G del GO y claramente se observa un desplazamiento hacia las bajas frecuencias al incrementar la concentración de la RhB. Para este caso la muestra S1 exhibe un desplazamiento menor a lo esperado atribuido a la reducción de la sensibilidad de la muestra debido a su mayor espesor, tal como se comentó anteriormente. En general, los mapas Raman asociados al desplazamiento de las bandas (Fig 50 c y d) presentan menor uniformidad que aquellos asociados con el espesor de GO y el depósito de RhB (Fig. 50 a y b), siendo más evidente para la muestra S2.

Por lo tanto, la evolución de la posición de las bandas Raman de la RhB y el GO con la concentración de RhB, puede explicarse mediante un proceso de transferencia de electrones desde la molécula de RhB hacia la superficie de GO. Esta evolución de las bandas, únicamente se observa en los mapeos de la serie GO-RhB-532 y por tanto corresponde a un proceso de “transferencia de carga foto-inducida”.

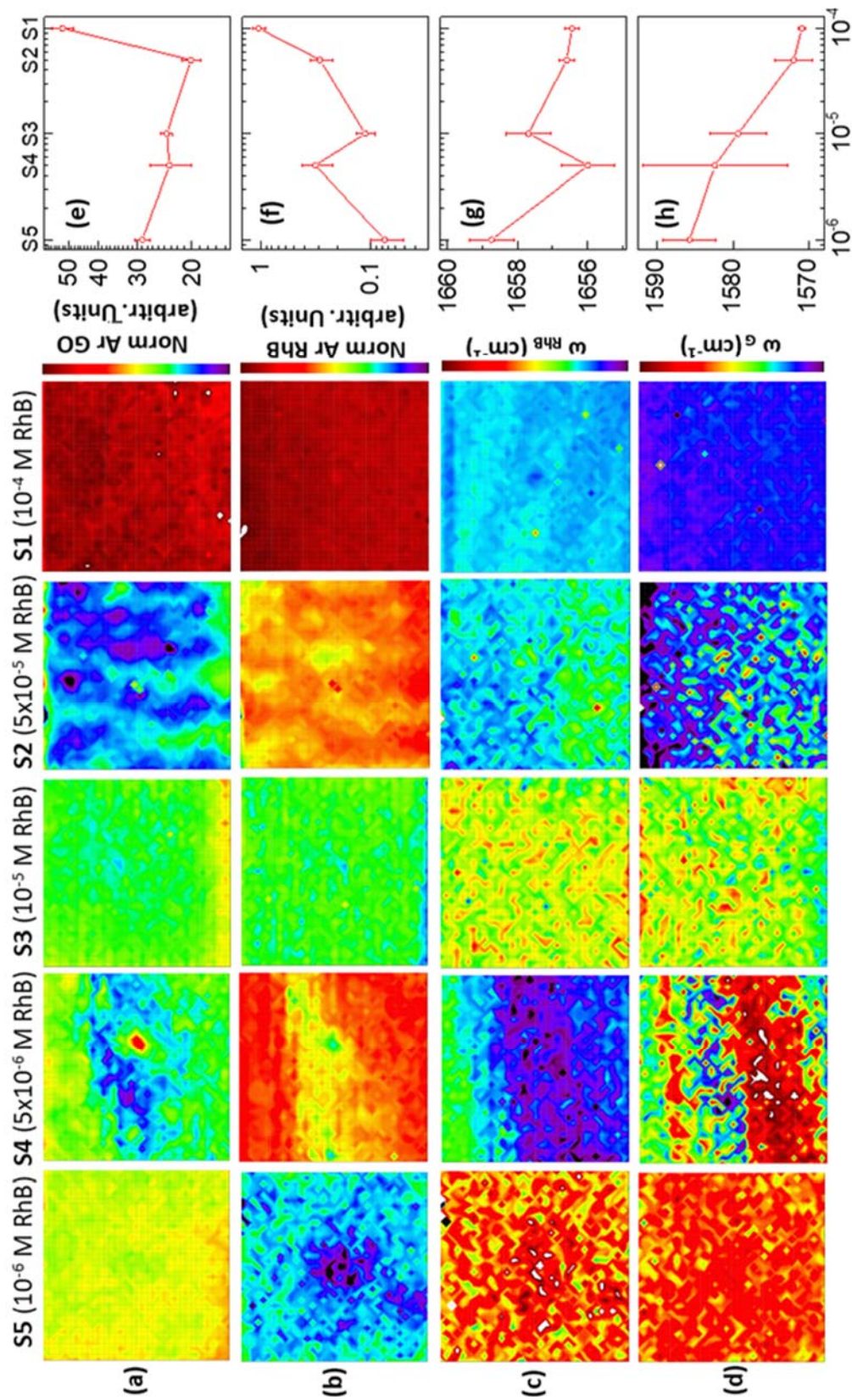


Figura 50. Imágenes Raman de parámetros de los espectros Raman en los escaneos GO-RhB-532. Los mapas de cada parámetro están organizados en líneas horizontales: (a) área Raman GO normalizada al área de la banda del Si; (b) área de la banda de RhB  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  normalizada al área de la banda del Si; (c) Posición central de la RhB, (d) Posición central de la banda G del GO. Los mapas Raman se complementan con la correspondiente gráfica de evolución de la representación estadística de los datos (e-h).

La figura 51 muestra la evolución de los diferentes parámetros (posición central, anchura y área) de las deconvoluciones de las bandas Raman del GO (D, G y D') en los mapeos GO-488 y GO-RhB-488 (antes y después de la adsorción de RhB para la excitación a 488 nm, no-resonante con la molécula de RhB).

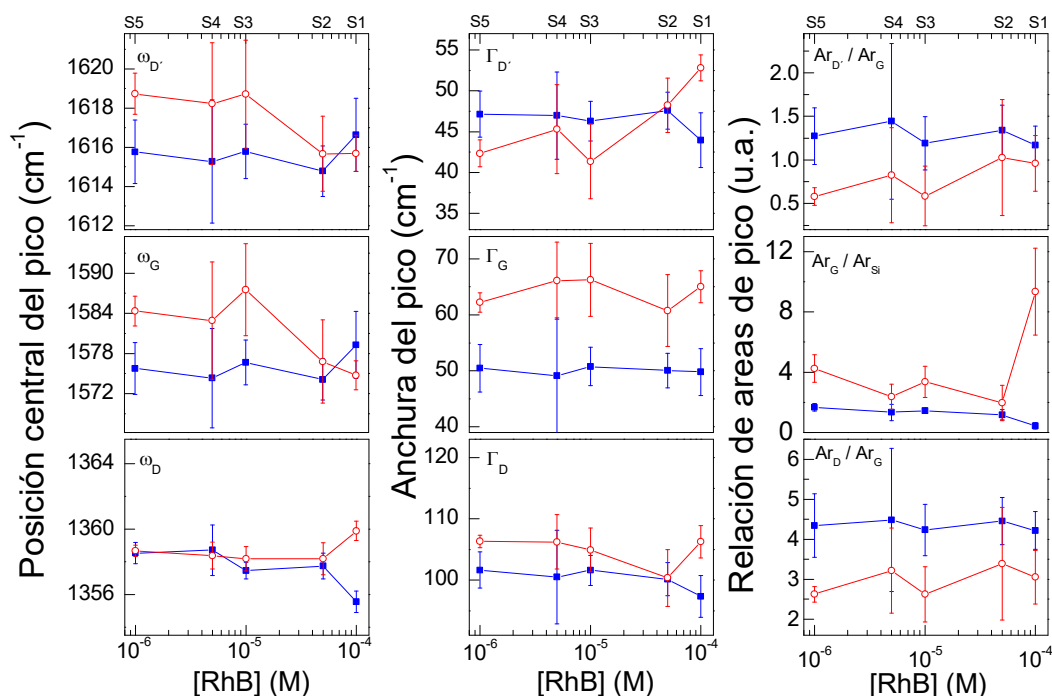


Figura 51. Evolución de la representación estadística de los parámetros posición central ( $\omega$ ), anchura ( $\Gamma$ ) y relación de áreas de las bandas principales del GO en los mapeos GO-488 (datos azules) y GO-RhB-488 (datos rojos).

Se observa que los mapeos GO-488 (datos azules) de las diferentes muestras presentan parámetros similares excepto la muestra S1. Los escaneos GO-RhB-488 (datos rojos) presentan diferentes variaciones de sus parámetros, respecto a los valores para GO-488: (1) la posición central de la banda D no es alterada; (2) la posición central de las bandas G y D' se incrementa en las muestras S3 a S5 alrededor de  $9 \text{ cm}^{-1}$  y  $3 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sin embargo los cambios son menores a las dispersión (barras de error); (3) la anchura de la banda D se incrementa alrededor de  $10\text{-}15 \text{ cm}^{-1}$  y para la banda G se incrementa claramente alrededor de  $5 \text{ cm}^{-1}$ ; (4) la anchura de la banda D' no presenta cambios significativos; (5) la

razón entre el área de la banda G y la del Silicio se incrementa después del depósito de la RhB, especialmente en la muestra S1 (pero este cambio fue debido a que la región de escaneo antes y después de la RhB no coincide); (6) la razón entre el área relativa de las bandas D y D' con la banda G disminuye, aunque en algunas muestras no es significativo considerando la dispersión de los datos.

De manera similar, la figura 52 muestra la evolución de los parámetros de las bandas Raman del GO en los escaneos GO-532 y GO-RhB-532, presentado diversos cambios significativos: (1) la posición de la banda D se desplaza a mayores frecuencias en las muestras de mayor concentración de RhB; (2) las posiciones de las bandas G y D' se desplazan progresivamente hacia bajas frecuencias al incrementar la concentración de RhB; (3) el ancho de la banda D se incrementa significativamente entre 5 y 15  $\text{cm}^{-1}$ ; (4) la anchura de la banda G se incrementa alrededor de 5  $\text{cm}^{-1}$  aunque no significativamente; (5) el ancho de la banda D' se incrementa progresivamente al aumentar la concentración de RhB; (6) la razón entre el área de la banda G y el área del Si es similar en ambas medidas, excepto para la muestra S1, como ya se comentó; (7) la razón entre el área relativa de las bandas D y D' con la banda G aumenta a mayor concentración de RhB.

Por tanto, concluimos que el comportamiento de las bandas Raman del GO es diferente para excitación no-resonante y resonante con la molécula de RhB adsorbida. Los cambios en el Raman de GO a excitación no-resonante (488 nm) pueden considerarse como efectos “permanentes” producidos por el proceso de adsorción. En general, todos los cambios observados en la figura 52 son despreciables comparados con la dispersión de los datos, excepto el incremento en la anchura de la banda G que puede asociarse con un incremento en la cantidad de defectos sobre la superficie del GO. Por otro lado, los cambios en el Raman del GO a excitación resonante (532 nm) son efectos foto-inducidos asociados a la excitación de la molécula de RhB y por tanto son efectos “no-permanentes”.



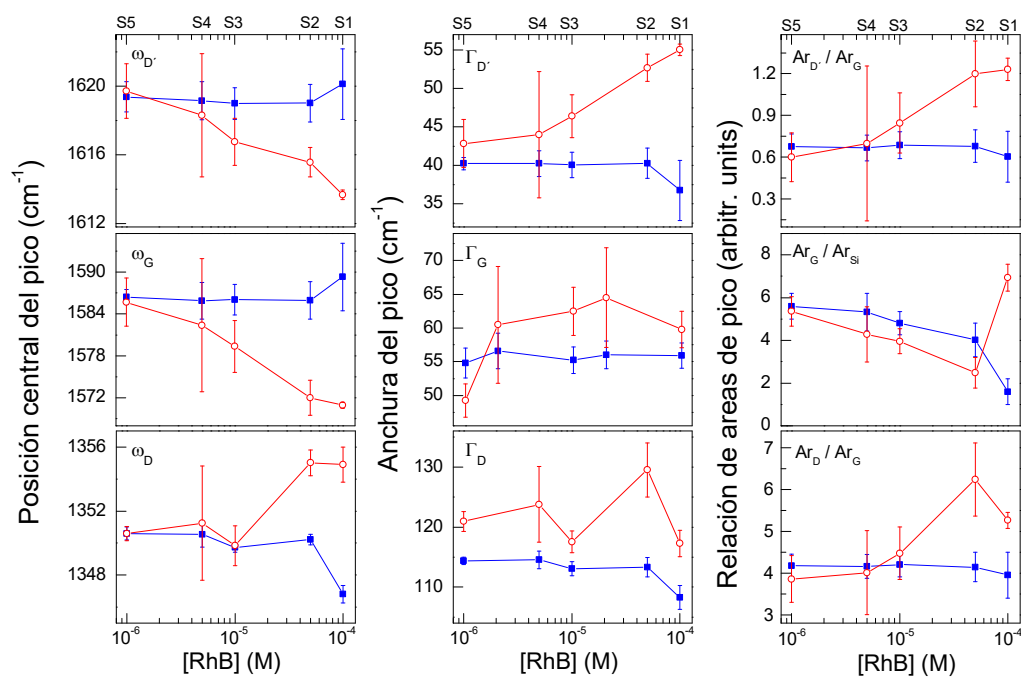


Figura 52. Evolución de la representación estadística de los parámetros posición central ( $\omega$ ), anchura ( $\Gamma$ ) y relación de áreas de las bandas principales del GO en los mapeos GO-532 (datos azules) y GO-RhB-532 (datos rojos).

El desplazamiento de la banda G ha sido reportado previamente en grafeno, interactuando con moléculas orgánicas y atribuido a la transferencia de carga entre ellos. El aumento o disminución de la posición de la banda G se asocia a un efecto de captación o donación de electrones desde la molécula adsorbida, produciendo un dopaje tipo p o tipo n de la superficie del grafeno, respectivamente [B. Das *et al.*, 2008], [Late *et al.*, 2011].

Para complementar la interpretación de la dependencia de los parámetros Raman con la adsorción de la molécula RhB, la figura 53 presenta las gráficas de correlación cruzada entre varios parámetros de los espectros Raman en los mapeos GO-RhB-532. Además, en estas gráficas se muestra como eje horizontal la cantidad de RhB adsorbida (en cada punto del mapeo) estimada mediante el área de la banda principal Raman de la RhB normalizada al área del Raman del Si.

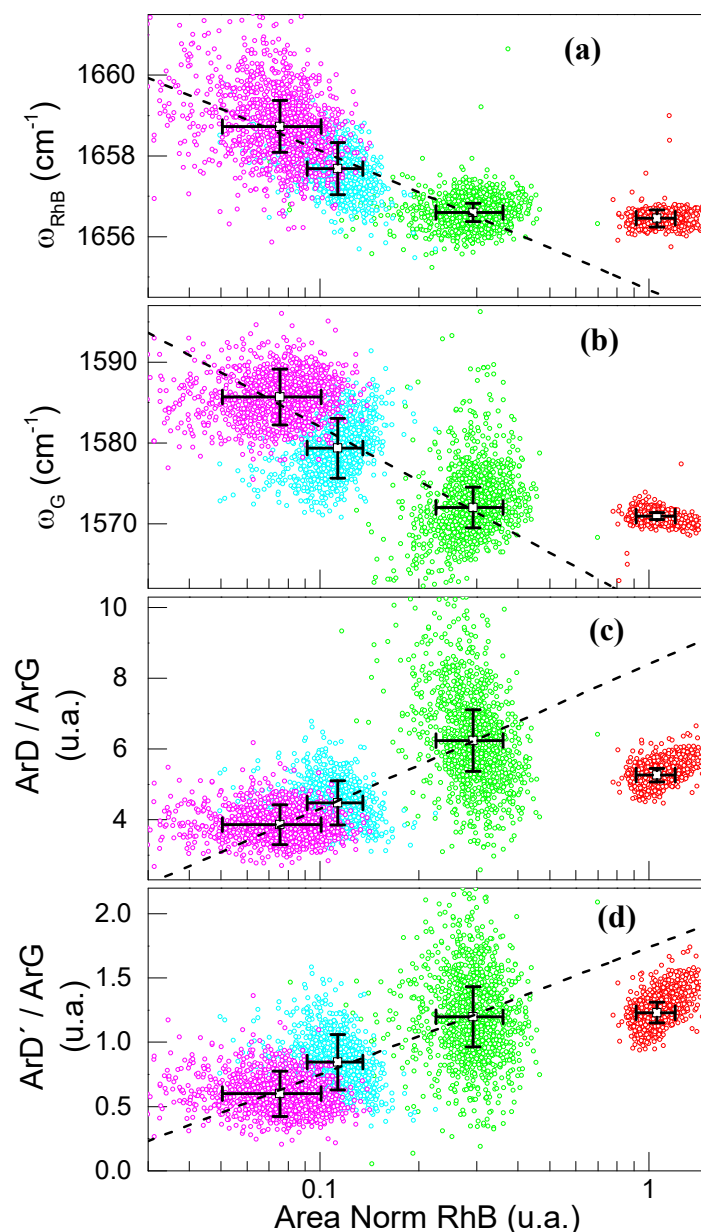


Figura 53. Gráfica de relación cruzada de parámetros obtenidos de los ajustes respecto a la cantidad de RhB adsorbida para los mapeos GO-RhB-532 (a) Posición central de la l banda Raman más intensa de la RhB ; (b) posición central de la banda G del GO; (c) razón entre las áreas de la banda D y la banda G del GO; (d) razón entre las áreas de la banda D' y la banda G del GO. Los puntos de color corresponden a los datos del mapeo a diferentes concentraciones de la solución RhB: (roja)  $10^{-4}$  M, (verde)  $5 \times 10^{-4}$  M, (cian)  $5 \times 10^{-5}$  M y (magenta)  $10^{-6}$  M. Los cuadros blancos y las barras de error corresponden a la representación estadística de los datos del parámetro correspondiente.

A pesar de la dispersión observada en los datos, se observa claramente la tendencia hacia bajas frecuencias (traducción del término en inglés “down-shift”) de la posición central de la banda G (figura 53 b) y la posición de la banda Raman principal de la RhB (figura 53 a), a mayor cantidad de RhB adsorbida. Esto confirma la dependencia con la cantidad de RhB adsorbida del proceso de transferencia de electrones foto-inducida entre la molécula de RhB y el sustrato de GO.

Por otro lado, las figuras 53c) y 53d) muestran la evolución de las áreas de las bandas D y D' normalizadas al área de la banda G, respectivamente. Claramente se observa un aumento de ambas áreas cuando la cantidad de RhB es mayor, sin embargo, esta dependencia no puede ser asociada al incremento en la concentración de defectos en la estructura del grafeno debido a la adsorción de la molécula RhB, ya que este cambio no se observa en el caso de excitación no-resonante (488 nm). Considerando los trabajos previos revisados en la sección de antecedentes [Ott *et al.*, 2014], estos cambios podrían estar relacionados con una reacción fotoquímica que funcionaliza la red del grafeno y por tanto incrementando la cantidad de defectos.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Un aspecto fundamental para el estudio de la interacción de los sustratos de GO con moléculas es la homogeneidad y las grandes áreas de trabajo, por lo cual se determinaron las condiciones ideales para el depósito de GO sobre sustratos de silicio (solvente del GO, tiempo de esparcimiento, velocidad de giro) para obtener películas homogéneas de entre 2 y 4 nanómetros de espesor que corresponde a 3 capas de GO.

Se demostró que la molécula de RhB se depositó de forma casi uniforme sobre la película de GO a través del método de adsorción. El GO produce el *quenching* de la fluorescencia de la RhB, permitiendo la detección de su espectro Raman, especialmente a excitación resonante. A pesar del estudio de la señal de RhB, no se puede concluir la contribución del efecto GERS, debido a que no fue posible comparar con un espectro Raman de la RhB sobre otro sustrato (como el silicio) debido a la presencia de una emisión intensa de fluorescencia.

En las muestras de GO-RhB con diferentes concentraciones de RhB, se observó un corrimiento de la banda G hacia menores frecuencias a mayores concentraciones de RhB adsorbida, exclusivamente para el espectro del Raman resonante. Este resultado revela la transferencia de carga foto-inducida desde la molécula RhB hacia la región libres de defectos del GO (responsable de las bandas Raman). De igual manera, este proceso puede ser considerado como un dopaje foto-inducido de las regiones ordenadas del carbono  $sp^2$ .

Adicionalmente se observó un incremento de la relación área D/área G y el área D'/área G al aumentar la cantidad de RhB que sugiere la producción de una reacción fotoquímica entre la RhB y el GO que funcionaliza la red del grafeno, incrementando la cantidad de defectos. Sin embargo, este punto requiere de un estudio más detallado.

El mayor reto de este trabajo fue la deconvolución espectral de una gran número de espectros Raman donde las bandas del GO y de la RhB se presentan solapadas. Se realizó una deconvolución detallada de 24,500 espectros individuales para obtener una gran cantidad

de parámetros (posición de pico, ancho de banda, área bajo la curva) de cada uno de los materiales involucrados (Silicio, GO y RhB) que varían “suavemente” de punto a punto de los mapeos Raman a lo largo de la superficie de las diferentes muestras. La cantidad de información que arroja el método aquí presentado puede considerarse altamente confiable, con alta precisión para la presentación de los resultados, si se compara con el análisis tradicional de espectros individuales. Este método de análisis podría ser aplicado al análisis de la uniformidad composicional en áreas extensas de cualquier muestra.

Para darle continuidad a este tema de investigación se pretende retomar algunos trabajos realizados que no dieron lugar a resultados concluyentes (y por eso no fueron incluidos en este documento), como (1) el uso de distintas moléculas fluorescentes para comparar la interacción con el GO tales como PTCDA, CuPc, ZnPc, TCTA. (2) el efecto sobre la interacción GO-molécula de la concentración de defectos en la película de GO mediante su foto-reducción con un láser de pulsos ultracortos. También se considera estudiar la interacción ente moléculas adsorbidas y muestras de grafeno con una cantidad controlada de defectos, así como otros materiales 2D.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, *110*(1), 132-145. doi: 10.1021/cr900070d
2. Bakkialakshmi, S., Selvarani, P., & Chenthamarai, S. (2013). Fluorescence quenching of Rhodamine B base by two amines. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *105*, 557-562. doi: 10.1016/j.saa.2012.11.091
3. Bano, N., Hussain, I., El-Naggar, A. M., & Albassam, A. A. (2019). Reduced graphene oxide nanocomposites for optoelectronics applications. *Applied Physics A*, *125*(3), 215. doi: 10.1007/s00339-019-2518-8
4. Basko, D., Piscanec, S., & Ferrari, A. (2009). Electron–electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Phys Rev B*, *80*. doi: 10.1103/PhysRevB.80.165413
5. Beams, R., Cancado, L. G., & Novotny, L. (2015). Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, *27*(8), 26. doi: 10.1088/0953-8984/27/8/083002
6. Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., & Rodríguez, J. J. (2019). Chapter 22 - Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu & D. A. Gopakumar (Eds.), *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581-651): Elsevier.
7. Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., . . . Geim, A. K. (2007). Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, *91*(6), 063124. doi: 10.1063/1.2768624
8. Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Ares, P., . . . Menéndez, R. (2012). The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, *50*(1), 275-282. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.045>

9. Bruna, M., Ott, A. K., Ijäs, M., Yoon, D., Sassi, U., & Ferrari, A. C. (2014). Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene. *Acs Nano*, 8(7), 7432-7441. doi: 10.1021/nm502676g
10. Chang, C.-H., Fan, X., Li, L.-J., & Kuo, J.-L. (2012). Band Gap Tuning of Graphene by Adsorption of Aromatic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(25), 13788-13794. doi: 10.1021/jp302293p
11. Das, A., Pisana, S., Chakraborty, B., Piscanec, S., Saha, S. K., & Waghmare, U. V. (2008). Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat Nanotechnol*, 3. doi: 10.1038/nnano.2008.67
12. Das, B., Voggu, R., Rout, C. S., & Rao, C. N. R. (2008). Changes in the electronic structure and properties of graphene induced by molecular charge-transfer. *Chem Commun (Camb)*(41), 5155-5157. doi: 10.1039/b808955h
13. Diez-Betriu, X., Alvarez-Garcia, S., Botas, C., Alvarez, P., Sanchez-Marcos, J., Prieto, C., . . . de Andres, A. (2013). Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(41), 6905-6912. doi: 10.1039/c3tc31124d
14. Dong, S., Sun, Y., Wu, J., Wu, B., Creamer, A. E., & Gao, B. (2016). Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution. *Chemosphere*, 150, 759-764. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.075>
15. Dong, X. C., Fu, D. L., Fang, W. J., Shi, Y. M., Chen, P., & Li, L. J. (2009). Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. *Small*, 5(12), 1422-1426. doi: 10.1002/sml.200801711
16. Dong, X. C., Shi, Y. M., Zhao, Y., Chen, D. M., Ye, J., Yao, Y. G., . . . Li, L. J. (2009). Symmetry Breaking of Graphene Monolayers by Molecular Decoration. *Physical Review Letters*, 102(13), 4. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.135501

17. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., & Saito, R. (2010). Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, *1*(1), 89-108. doi: 10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919
18. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*, *39*(1), 228-240. doi: 10.1039/b917103g
19. Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic Force Microscopy*: Oxford University Press.
20. Eigler, S., Hof, F., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Muller, P., & Hirsch, A. (2014). Statistical Raman Microscopy and Atomic Force Microscopy on Heterogeneous Graphene Obtained after Reduction of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, *118*(14), 7698-7704. doi: 10.1021/jp500580g
21. Englert, J. M., Dotzer, C., Yang, G. A., Schmid, M., Papp, C., Gottfried, J. M., . . . Hirsch, A. (2011). Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature Chemistry*, *3*(4), 279-286. doi: 10.1038/nchem.1010
22. Fan, K. L., Guo, Z. K., Geng, Z. G., Ge, J., Jiang, S. L., Hu, J. H., & Zhang, Q. (2013). How Graphene Oxide Quenches Fluorescence of Rhodamine 6G. *Chinese Journal of Chemical Physics*, *26*(3), 252-258. doi: 10.1063/1674-0068/26/03/252-258
23. Feng, S. M., dos Santos, M. C., Carvalho, B. R., Lv, R. T., Li, Q., Fujisawa, K., . . . Terrones, M. (2016). Ultrasensitive molecular sensor using N-doped graphene through enhanced Raman scattering. *Science Advances*, *2*(7), 12. doi: 10.1126/sciadv.1600322
24. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., . . . Geim, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, *97*(18), 187401. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401
25. Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *61*(20), 14095-14107. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095



26. Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163-166. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
27. Fu, K., Wang, Y., Yan, C., Yao, Y., Chen, Y., Dai, J., . . . Hu, L. (2016). Graphene Oxide-Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries. doi: 10.1002/adma.201505391
28. Gascho, J. L. S., Costa, S. F., Recco, A. A. C., Pezzin, S., #x00E9, & H., r. (2019). Graphene Oxide Films Obtained by Vacuum Filtration: X-Ray Diffraction Evidence of Crystalline Reorganization. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 12. doi: 10.1155/2019/5963148
29. Gavin, H. P. (2013). *The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems*. Paper presented at the Computer Science.
30. Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., . . . Kim, K. S. (2012). Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6156-6214. doi: 10.1021/cr3000412
31. Giannakoudakis, D. A., & Badosz, T. J. (2019). 1 - Graphite Oxide Nanocomposites for Air Stream Desulfurization. In G. Z. Kyzas & A. C. Mitropoulos (Eds.), *Composite Nanoadsorbents* (pp. 1-24): Elsevier.
32. Grzhegorzhevskii, K., Ostroushko, A., Koriakova, O., Ovchinnikova, I., & Kim, G. (2015). Photoinduced charge transfer in the supramolecular structure based on toroid polyoxomolibdate Mo138 and xanthene dye – Rhodamine-B. *Inorganica Chimica Acta*, 436, 205-213. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.07.041>
33. Guerrero-Contreras, J., & Caballero-Briones, F. (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method.

*Materials Chemistry and Physics*, 153, 209-220. doi:  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>

34. Haiss, W., Raisch, P., Bitsch, L., Nichols, R. J., Xia, X. H., Kelly, J. J., & Schiffrin, D. J. (2006). Surface termination and hydrogen bubble surfaces during anisotropic dissolution adhesion on Si(100) in aqueous KOH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 597(1), 1-12. doi: 10.1016/j.jelechem.2006.07.027
35. Harraz, F. A., Ismail, A. A., Bouzid, H., Al-Sayari, S. A., Al-Hajry, A., & Al-Assiri, M. S. (2015). Surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates from silver plated-porous silicon for detection of crystal violet. *Applied Surface Science*, 331, 241-247. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.042>
36. Hidalgo, R. S., Lopez-Diaz, D., & Velazquez, M. M. (2015). Graphene Oxide Thin Films: Influence of Chemical Structure and Deposition Methodology. *Langmuir*, 31(9), 2697-2705. doi: 10.1021/la5029178
37. Hofmann, U., & Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72(4), 754-771. doi: 10.1002/cber.19390720417
38. Hong, B. J., An, Z., Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2012). Tunable Biomolecular Interaction and Fluorescence Quenching Ability of Graphene Oxide: Application to “Turn-on” DNA Sensing in Biological Media. *Small*, 8(16), 2469-2476. doi: 10.1002/smll.201200264
39. Huang, C., Kim, M., Wong, B., Safron, N., Arnold, M., & Gopalan, P. (2014). Raman enhancement of a dipolar molecule on graphene. *J Phys Chem*, 118.
40. Huang, S. X., Ling, X., Liang, L. B., Song, Y., Fang, W. J., Zhang, J., . . . Dresselhaus, M. S. (2015). Molecular Selectivity of Graphene-Enhanced Raman Scattering. *Nano Lett*, 15(5), 2892-2901. doi: 10.1021/nl5045988

41. Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE. *J Am Chem Soc*, 80(6), 1339-1339. doi: 10.1021/ja01539a017
42. Jiao, L. Y., Zhang, L., Wang, X. R., Diankov, G., & Dai, H. J. (2009). Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458(7240), 877-880. doi: 10.1038/nature07919
43. Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2011). Raman Spectroscopy
44. in Graphene Related Systems
45. WILEY-VCH *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (pp. I-XIV): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
46. Kasry, A., Ardakani, A. A., Tulevski, G. S., Menges, B., Copel, M., & Vyklicky, L. (2012). Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(4), 2858-2862. doi: 10.1021/jp207972f
47. Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H., Badshah, A., & Khan, W. U. (2016). A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 32(4), 336-379. doi: 10.1177/8756087915614612
48. Kong, L., Enders, A., Rahman, T. S., & Dowben, P. A. (2014). Molecular adsorption on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(44), 443001. doi: 10.1088/0953-8984/26/44/443001
49. Kostiuk, D., Bodik, M., Siffalovic, P., Jergel, M., Halahovets, Y., Hodas, M., . . . Majkova, E. (2016). Reliable determination of the few-layer graphene oxide thickness using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(4), 391-394. doi: 10.1002/jrs.4843
50. Kristoffersen, A. S., Erga, S. R., Hamre, B., & Frette, Ø. (2014). Testing Fluorescence Lifetime Standards using Two-Photon Excitation and Time-Domain Instrumentation:

- Rhodamine B, Coumarin 6 and Lucifer Yellow. *Journal of Fluorescence*, 24(4), 1015-1024. doi: 10.1007/s10895-014-1368-1
51. Kymakis, E., Savva, K., Stylianakis, M. M., Fotakis, C., & Stratakis, E. (2013). Flexible Organic Photovoltaic Cells with In Situ Nonthermal Photoreduction of Spin-Coated Graphene Oxide Electrodes. *Advanced Functional Materials*, 23(21), 2742-2749. doi: 10.1002/adfm.201202713
  52. Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer.
  53. Late, D. J., Ghosh, A., Chakraborty, B., Sood, A. K., Waghmare, U. V., & Rao, C. N. R. (2011). Molecular charge-transfer interaction with single-layer graphene. *Journal of Experimental Nanoscience*, 6(6), 641-651. doi: 10.1080/17458080.2010.529174
  54. Lee, H., Paeng, K., & Kim, I. S. (2018). A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*, 244, 36-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.001>
  55. Lee, J., Kim, J., Kim, S., & Min, D.-H. (2016). Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105, 275-287. doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.001>
  56. Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482. doi: 10.1021/jp9731821
  57. Li, S. H., Aphale, A. N., Macwan, I. G., Patra, P. K., Gonzalez, W. G., Miksovská, J., & Leblanc, R. M. (2012). Graphene Oxide as a Quencher for Fluorescent Assay of Amino Acids, Peptides, and Proteins. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4(12), 7068-7074. doi: 10.1021/am302704a
  58. Ling, X., Moura, L. G., Pimenta, M. A., & Zhang, J. (2012). Charge-Transfer Mechanism in Graphene-Enhanced Raman Scattering. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(47), 25112-25118. doi: 10.1021/jp3088447

59. Ling, X., Xie, L. M., Fang, Y., Xu, H., Zhang, H. L., Kong, J., . . . Liu, Z. F. (2010). Can Graphene be used as a Substrate for Raman Enhancement? *Nano Lett*, *10*(2), 553-561. doi: 10.1021/nl903414x
60. Liu, C. Y., Liang, K. C., Chen, W. L., Tu, C. H., Liu, C. P., & Tzeng, Y. (2011). Plasmonic coupling of silver nanoparticles covered by hydrogen-terminated graphene for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Optics Express*, *19*(18), 17092-17098. doi: 10.1364/oe.19.017092
61. Liu, J., Cui, L., & Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia*, *9*(12), 9243-9257. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.016>
62. Liu, Z. M., Guo, Z. Y., Zhong, H. Q., Qin, X. C., Wan, M. M., & Yang, B. W. (2013). Graphene oxide based surface-enhanced Raman scattering probes for cancer cell imaging. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(8), 2961-2966. doi: 10.1039/c2cp43715e
63. Lopez-Diaz, D., Holgado, M. L., Garcia-Fierro, J. L., & Velazquez, M. M. (2017). Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, *121*(37), 20489-20497. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06236
64. Majee, S., Song, M., Zhang, S.-L., & Zhang, Z.-B. (2016). Scalable inkjet printing of shear-exfoliated graphene transparent conductive films. *Carbon*, *102*, 51-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.013>
65. Makharza, S., Cirillo, G., Bachmatiuk, A., Ibrahim, I., Ioannides, N., Trzebicka, B., . . . Rummeli, M. H. (2013). Graphene oxide-based drug delivery vehicles: functionalization, characterization, and cytotoxicity evaluation. *Journal of Nanoparticle Research*, *15*(12), 26. doi: 10.1007/s11051-013-2099-y

66. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87. doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003
67. Melai, B., Salvo, P., Calisi, N., Moni, L., Bonini, A., Paoletti, C., . . . Francesco, F. D. (2016, 16-20 Aug. 2016). *A graphene oxide pH sensor for wound monitoring*. Paper presented at the 2016 38th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC).
68. Mohan, V. B., Lau, K.-t., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200-220. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>
69. Muti, M., Sharma, S., Erdem, A., & Papakonstantinou, P. (2011). Electrochemical Monitoring of Nucleic Acid Hybridization by Single-Use Graphene Oxide-Based Sensor. *Electroanalysis*, 23(1), 272-279. doi: 10.1002/elan.201000425
70. Nakajima, T., Mabuchi, A., & Hagiwara, R. (1988). A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26(3), 357-361. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90227-8)
71. Nematian, T., & Barati, M. (2019). Chapter 11 - Nanobiocatalytic processes for producing biodiesel from algae. In M. Rai & A. P. Ingle (Eds.), *Sustainable Bioenergy* (pp. 299-326): Elsevier.
72. Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z. (2010). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1(4), 273-291. doi: 10.1007/s12274-008-8036-1
73. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., . . . Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197-200. doi: 10.1038/nature04233

74. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, *306*(5696), 666-669. doi: 10.1126/science.1102896
75. Ogata, C., Kurogi, R., Awaya, K., Hatakeyama, K., Taniguchi, T., Koinuma, M., & Matsumoto, Y. (2017). All-Graphene Oxide Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, *9*(31), 26151-26160. doi: 10.1021/acsami.7b04180
76. Ott, A., Verzhbitskiy, I. A., Clough, J., Eckmann, A., Georgiou, T., & Casiraghi, C. (2014). Tunable D peak in gated graphene. *Nano Research*, *7*(3), 338-344. doi: 10.1007/s12274-013-0399-2
77. Otto, A. (2001). Theory of First Layer and Single Molecule Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). *physica status solidi (a)*, *188*(4), 1455-1470. doi: 10.1002/1521-396X(200112)188:4<1455::AID-PSSA1455>3.0.CO;2-4
78. Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol*, *4*(4), 217-224. doi: 10.1038/nnano.2009.58
79. Perreault, F., Fonseca de Faria, A., & Elimelech, M. (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem Soc Rev*, *44*(16), 5861-5896. doi: 10.1039/C5CS00021A
80. Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C., Novoselov, K., Geim, A., & Ferrari, A. (2007). Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nat Mater*, *6*. doi: 10.1038/nmat1846
81. Prochazka, M. (2016). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications Introduction *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications* (pp. 1-6): Springer, 233 Spring Street, New York, Ny 10013, United States.

82. Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., . . . Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett*, 9(1), 30-35. doi: 10.1021/nl801827v
83. Ren, H., Kukarni, D. D., Kodiyath, R., Xu, W. N., Choi, I., & Tsukruk, V. V. (2014). Competitive Adsorption of Dopamine and Rhodamine 6G on the Surface of Graphene Oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 6(4), 2459-2470. doi: 10.1021/am404881p
84. Robbins, M. O., Andelman, D., & Joanny, J. F. (1991). Thin liquid films on rough or heterogeneous solids. *Phys Rev A*, 43(8), 4344-4354. doi: 10.1103/physreva.43.4344
85. Rocha, C. G., Rummeli, M. H., Ibrahim, I., Sevincli, H., Börrnert, F., Kunstmann, J., . . . Cuniberti, G. (2011). Tailoring the Physical Properties of Graphene *Graphene* (pp. 1-26): CRC Press.
86. Romanchuk, A. Y., Slesarev, A. S., Kalmykov, S. N., Kosynkin, D. V., & Tour, J. M. (2013). Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2321-2327. doi: 10.1039/C2CP44593J
87. Ruess, G. (1947). Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 76(3), 381-417. doi: 10.1007/BF00898987
88. Santanu, D., & Wonbong, C. (2011). Graphene Synthesis *Graphene* (pp. 27-64): CRC Press.
89. Shegai, T., Vaskevich, A., Rubinstein, I., & Haran, G. (2009). Raman Spectroelectrochemistry of Molecules within Individual Electromagnetic Hot Spots. *J Am Chem Soc*, 131(40), 14390-14398. doi: 10.1021/ja904480r
90. Shin, D. W., Sung, D., Hong, J. S., Kim, M., Yoon, S. S., Song, Y. J., . . . Yoo, J. B. (2016). Observation of graphene grain boundaries through selective adsorption of



- rhodamine B using fluorescence microscopy. *Carbon*, 108, 72-78. doi: 10.1016/j.carbon.2016.07.001
91. Shtepliuk, I., Caffrey, N. M., Iakimov, T., Khranovskyy, V., Abrikosov, I. A., & Yakimova, R. (2017). On the interaction of toxic Heavy Metals (Cd, Hg, Pb) with graphene quantum dots and infinite graphene. *Scientific Reports*, 7(1), 3934. doi: 10.1038/s41598-017-04339-8
  92. Srisantitham, S., Sukwattanasinitt, M., & Unarunotai, S. (2018). Effect of pH on fluorescence quenching of organic dyes by graphene oxide. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 550, 123-131. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.04.047
  93. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487. doi: 10.1002/cber.18980310237
  94. Su, Y., Kravets, V. G., Wong, S. L., Waters, J., Geim, A. K., & Nair, R. R. (2014). Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide. *Nature Communications*, 5(1), 4843. doi: 10.1038/ncomms5843
  95. Suvarnaphaet, P., & Pechprasarn, S. (2017). Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review. *17*(10). doi: 10.3390/s17102161
  96. Tiwari, J. N., Mahesh, K., Le, N. H., Kemp, K. C., Timilsina, R., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2013). Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions. *Carbon*, 56, 173-182. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.001>
  97. Vales, V., Kovaricek, P., Ji, X., Ling, X., Kong, J., Dresselhaus, M. S., & Kalbac, M. (2016). Quenching of photoluminescence of Rhodamine 6G molecules on functionalized graphene. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 253(12), 2347-2350. doi: 10.1002/pssb.201600230

98. Vosgröne, T., & Meixner, A. J. (2005). Surface- and Resonance-Enhanced Micro-Raman Spectroscopy of Xanthene Dyes: From the Ensemble to Single Molecules. *ChemPhysChem*, 6(1), 154-163. doi: 10.1002/cphc.200400395
99. Vranic, S., Rodrigues, A. F., Buggio, M., Newman, L., White, M. R. H., Spiller, D. G., . . . Kostarelos, K. (2018). Live Imaging of Label-Free Graphene Oxide Reveals Critical Factors Causing Oxidative-Stress-Mediated Cellular Responses. *Acs Nano*, 12(2), 1373-1389. doi: 10.1021/acsnano.7b07734
100. Wang, L., Lee, K., Sun, Y.-Y., Lucking, M., Chen, Z., Zhao, J. J., & Zhang, S. B. (2009). Graphene Oxide as an Ideal Substrate for Hydrogen Storage. *Acs Nano*, 3(10), 2995-3000. doi: 10.1021/nn900667s
101. Wang, X., Guo, L., & Feng, L. (2019). A multi stimuli responsive material with rhodamine B and carbazole groups. *New Journal of Chemistry*, 43(10), 4181-4187. doi: 10.1039/C8NJ05716H
102. Warner, J. H., Schäffel, F., Bachmatiuk, A., & Rummeli, M. H. (2013). Chapter 5 - Characterisation Techniques. In J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk & M. H. Rummeli (Eds.), *Graphene* (pp. 229-332): Elsevier.
103. Woo, Y. S. (2018). Transparent Conductive Electrodes Based on Graphene-Related Materials. *Micromachines (Basel)*, 10(1). doi: 10.3390/mi10010013
104. Wroblewska, A., Duzynska, A., Judek, J., Stobinski, L., Zeranska, K., Gertych, A. P., & Zdrojek, M. (2017). Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 29(47), 6. doi: 10.1088/1361-648X/aa92fe
105. Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N., & Tan, P.-H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem Soc Rev*, 47(5), 1822-1873. doi: 10.1039/C6CS00915H

106. Wu, X., Xing, Y. Q., Zeng, K., Huber, K., & Zhao, J. X. (2018). Study of Fluorescence Quenching Ability of Graphene Oxide with a Layer of Rigid and Tunable Silica Spacer. *Langmuir*, *34*(2), 603-611. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b03465
107. Xie, L. M., Ling, X., Fang, Y., Zhang, J., & Liu, Z. F. (2009). Graphene as a Substrate To Suppress Fluorescence in Resonance Raman Spectroscopy. *J Am Chem Soc*, *131*(29), 9890-+. doi: 10.1021/ja9037593
108. Xin, G. Q., Hwang, W., Kim, N., Cho, S. M., & Chae, H. (2010). A graphene sheet exfoliated with microwave irradiation and interlinked by carbon nanotubes for high-performance transparent flexible electrodes. *Nanotechnology*, *21*(40), 7. doi: 10.1088/0957-4484/21/40/405201
109. Xu, W. G., Mao, N. N., & Zhang, J. (2013). Graphene: A Platform for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Small*, *9*(8), 1206-1224. doi: 10.1002/sml.201203097
110. Yamaguchi, H., Eda, G., Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2010). Highly Uniform 300 mm Wafer-Scale Deposition of Single and Multilayered Chemically Derived Graphene Thin Films. *Acs Nano*, *4*(1), 524-528. doi: 10.1021/nn901496p
111. Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., . . . Ruoff, R. S. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, *47*(1), 145-152. doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.045
112. Yang, H. P., Hu, H. L., Ni, Z. H., Poh, C. K., Cong, C. X., Lin, J. Y., & Yu, T. (2013). Comparison of surface-enhanced Raman scattering on graphene oxide, reduced graphene oxide and graphene surfaces. *Carbon*, *62*, 422-429. doi: 10.1016/j.carbon.2013.06.027
113. Yin, F., Wu, S., Wang, Y., Wu, L., Yuan, P., & Wang, X. (2016). Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering. *Journal of Solid State Chemistry*, *237*, 57-63. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.015>

114. Yin, F. P., Wu, S., Wang, Y. B., Wu, L., Yuan, P. L., & Wang, X. (2016). Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering. *Journal of Solid State Chemistry*, 237, 57-63. doi: 10.1016/j.jssc.2016.01.015
115. Yu, X. X., Cai, H. B., Zhang, W. H., Li, X. J., Pan, N., Luo, Y., . . . Hou, J. G. (2011). Tuning Chemical Enhancement of SERS by Controlling the Chemical Reduction of Graphene Oxide Nanosheets. *Acs Nano*, 5(2), 952-958. doi: 10.1021/nn102291j
116. Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W.-W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, 469-477. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
117. Zhao, W., Fang, M., Wu, F., Wu, H., Wang, L., & Chen, G. (2010). Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5817-5819. doi: 10.1039/C0JM01354D
118. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924. doi: 10.1002/adma.201001068