

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNIONES MOLECULARES
ORO-MOLÉCULA-GRAFENO**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICA**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

YESSENIA ALEXANDRA FALCONÍ CASTILLO

yessenia.falconi@epn.edu.ec

DIRECTOR: HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPIÑA, PH.D.

henrry.osorio@epn.edu.ec

QUITO, AGOSTO, 2022



DECLARACIÓN

Yo, Yessenia Alexandra Falconí Castillo, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Yessenia Alexandra Falconí Castillo

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Yessenia Alexandra Falconí Castillo, bajo mi supervisión.

Dr. Henry Marcelo Osorio Calvopiña

DIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor el Dr. Henry Osorio, por su paciencia y guía constante durante todo el desarrollo de este trabajo. También le agradezco por su calidez humana, por ser un verdadero mentor y amigo. Gracias a todos mis profesores de la Facultad de Ciencias por su tiempo y dedicación durante la carrera.

A todo el Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional por permitirme desarrollar mi tesis en sus instalaciones y por brindarme todo lo necesario para realizarla. Extiendo mi agradecimiento especial a Katherine Encalada y al Dr. Cristian Santacruz por compartir sus conocimientos y solidaridad conmigo durante este proceso.

Agradezco a toda mi familia ya que son mis pilares y las personas que me brindan su amor y apoyo constante. Gracias a mi mamá, mi papá, mi hermana, mis tíos y primos. En especial, a Mony por tus cuidados y tu ayuda. Y gracias infinitas a quienes ya no están y ya no van a poder leer esto: Mamion, Papi Juan, Marce, abuelita July, Bruno, Camila y Carlos. Les extraño siempre y de alguna forma siempre están a mi lado (aunque mi Física aún no lo logre explicar).

Quiero agradecer también mis amigos de la universidad: Alejo, Ale, Dani, Isa, Marlli y Jack. Gracias por su apoyo moral y académico durante el desarrollo de esta tesis y en la carrera. Alejo, gracias por tu ayuda tanto en el LMC, como al escribir esta tesis. Llevo en mi corazón cada salida, cada mimosa, cada risa y cada momento juntos. Gracias también a mis amigas de “la secta” por recordarme que existe una vida afuera de la universidad, son las mejores amigas que alguien puede pedir. Y por supuesto, no puedo dejar de agradecer a mis almas gemelas, mis mejores amigos: Pedro y Diana. Pedro, gracias por sufrir segundo a segundo este proceso conmigo, por ser incondicional y por darme la oportunidad de crecer y aprender juntos. Diana, gracias por ser mi refugio y mi centro, por ser mi compañera y mi cómplice en cada una de mis etapas. Ambos saben que no tengo palabras para expresar todo lo que significan para mí. Finalmente, quiero agradecer a esos amigos que quizás por las circunstancias ya no son parte de mi vida, pero no por eso han sido menos importantes en este camino. No me puedo imaginar haber llegado hasta aquí sin ustedes.

DEDICATORIA

Esta tesis va dedicada a las personas que más amo en el mundo, a los Patricios de mi vida: mami, papi y Patty.

Por su apoyo incondicional en cada instante de la carrera, por nunca presionarme, por darme todo lo necesario para llegar a este punto de mi vida y por siempre dejarme ser quien soy, por celebrar mis decisiones y mis excentricidades. Soy sólo un mosaico de cada uno de los momentos que vivo con ustedes, de sus enseñanzas, actitudes y valores. No puedo expresar la gratitud infinita que siento todos los días de mi vida al saber que ustedes me acompañan.

A ti mami, gracias por tu paciencia, por tus palabras de aliento en cada fracaso, en cada noche sin dormir, por celebrar y llorar conmigo durante este proceso, por no dejar que me rinda jamás. Gracias por siempre creer en mis capacidades y soñar conmigo. A mi padre, por ser quien sembró en mí el amor por la ciencia y el arte. Gracias por responder a mi curiosidad con más curiosidad, por enseñarme que aprender es lo más importante y por transmitirme esa certeza de que se puede cambiar el mundo una ecuación a la vez. Y a ti, Patty, mi persona favorita, mi fan #1 y mi mecenas. Gracias por tu interés, tu amor y por hacerme la vida más ligera con tus locuras. Todo esto es por ti y para ti, como siempre, como todo.

También dedico esta tesis a mis fieles compañeros: Toño, Gricha, Nala, Bruno, Carlos y Camila.

ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE ACRÓNIMOS	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Ley de Moore	2
1.2 Electrónica Molecular	2
1.3 El grafeno y su rol en la electrónica molecular	6
1.4 Objetivos	12
1.4.1 Objetivo general	12
1.4.2 Objetivos específicos	12
2 MATERIALES Y MÉTODOS	13
2.1 Obtención de grafeno	13
2.2 Fabricación de electrodos de grafeno	17
2.3 Técnicas de Caracterización	17
2.3.1 Espectroscopia UV-VIS	17
2.3.2 Microscopía de fuerza atómica	18
2.4 Preparación y caracterización eléctrica de uniones moleculares	21
2.4.1 Autoensamblaje de moléculas	21
2.4.2 Microscopia de efecto túnel	23
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 Caracterización del grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica	28
3.2 Caracterización de los electrodos de grafeno	31

3.3 Caracterización de las uniones moleculares	38
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	48
4.1 CONCLUSIONES	48
4.2 RECOMENDACIONES	49
5 REFERENCIAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Evolución del número de transistores en un microprocesador a través de los años. _____	2
Figura 1. 2 Esquema de la técnica MCBJ. _____	4
Figura 1. 3 Estructura del grafeno monocapa _____	6
Figura 2. 1 Proceso de exfoliación electroquímica _____	14
Figura 2. 2 Proceso de lavado del material exfoliado _____	15
Figura 2. 3 Esquema del proceso LCC _____	15
Figura 2. 4 Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. _____	19
Figura 2. 5 Muestras de grafeno depositadas sobre mica, usadas para su análisis mediante AFM, en una plancha de calentamiento para la evaporación del solvente. ____	21
Figura 2. 6 Esquema de una SAM _____	22
Figura 2. 7 Estructura de la molécula 4-4' bifenil ditiol _____	23
Figura 2. 8 Esquema de funcionamiento del modo “corriente constante” y “altura constante” del STM [71] _____	25
Figura 2. 9 Esquema de la técnica STM-BJ _____	26
Figura 2. 10 Ejemplo representativo de diferentes curvas I(s). _____	26
Figura 2. 11 Funcionamiento de la técnica I(s) _____	27
Figura 2. 12 Esquema de la unión molecular oro-BD-grafeno. _____	28

Figura 3. 1 Espectros UV-Vis de las muestras a) P y b) P2. El hombro observado a 400 nm corresponde a un artefacto debido al cambio de lámpara Vis→Uv durante los experimentos. _____ 29

Figura 3. 2 Imagen 20x20 μm obtenida mediante microscopia de fuerza atómica con su respectivo acercamiento de 8x8 μm de las nanohojas de grafeno P2 y corte transversal de una de las nanohojas. _____ 30

Figura 3. 3 Histogramas de longitud y espesor de las nanohojas de grafeno a) muestra P b) muestra P2. _____ 31

Figura 3. 4 Imagen 15x15 μm de la muestra p ($0.041 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) con deposición de 3 capas con su respectiva representación contrastada e imagen 15x15 μm de la muestra P ($0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) con su representación contrastada. _____ 32

Figura 3. 5 Imágenes afm de tamaño 15x15 μm correspondientes a los diferentes tipos de recubrimiento estudiados usando la dispersión P a una concentración de $0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ con su respectiva representación contrastada y porcentaje promedio de recubrimiento. 34

Figura 3. 6 Imágenes AFM de tamaño 15x15 μm correspondientes a los diferentes tipos de recubrimiento estudiados usando la dispersión P2 a concentración de $0.11 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ con su respectiva representación contrastada y porcentaje promedio de recubrimiento 35

Figura 3. 7 Imagen 5x5 nm de un electrodo de grafeno P obtenida mediante un STM a corriente y voltaje constantes (3 nA, 0.03 V) ____ ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 3. 8 Imagen de 4x4 nm de un electrodo de grafeno P2 obtenida con el STM con el modo corriente y voltaje constantes (30 nA, 0.03 V). _____ ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 3. 9 Estructura ideal del grafeno multicapa, formado por el apilamiento de la monocapa A y la monocapa B. _____ ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 3. 10 Imagen 1x1 μm del electrodo de oro obtenida mediante el STM. En la imagen se puede observar la morfología del electrodo, con las terrazas de oro propias de la deposición mediante evaporación. _____ ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

- Figura 3. 11** Curvas $I(s)$ representativas sin la formación de la unión molecular y curva promedio $\ln(i)$ vs. S , con su respectivo ajuste lineal. _____ 40
- Figura 3. 12** Curvas $I(s)$ representativas correspondientes a eventos con formación molecular utilizando la técnica $I(s)$ y STM-BJ _____ 42
- Figura 3. 13** Histogramas de conductancia para la técnica a) $I(s)$ y b) STM-BJ obtenidos con 100 curvas $I(s)$ para la unión oro-BD-oro _____ 44
- Figura 3. 14** Histogramas de conductancia para la técnica a) $I(s)$ y b) STM-BJ obtenidos con 100 curvas $I(s)$ para la unión oro-BD-grafeno P _____ 45
- Figura 3. 15** Histogramas de conductancia para la técnica a) $I(s)$ y b) STM-BJ obtenidos con 100 curvas $I(x)$ para la unión oro-BD-grafeno P2 _____ 45

LISTA DE TABLAS

TABLA 3.1 DISTANCIA S_0 PARA LOS ELECTRODOS DE ORO, GRAFENO P Y GRAFENO P2 _____ 41

TABLA 3.2 RESUMEN DE LOS PICOS DE CONDUCTANCIA PARA LAS TRES UNIONES MOLECULARES ESTUDIADAS CON LAS TÉCNICAS I(S) Y STM-BJ _____ 46

LISTA DE ACRÓNIMOS

- **EM:** Electrónica Molecular
- **CMOS:** Complementary metal-oxide semiconductor
- **CVD:** *Chemical Vapor Deposition* (Evaporación química en fase de vapor)
- **STM:** *Scanning Tunneling Microscope* (Microscopio de efecto túnel)
- **AFM:** *Atomic Force Microscope* (Microscopio de fuerza atómica)
- **STM-BJ:** *Scanning Tunneling Microscope Break Junction* (Técnica de union por ruptura asistida por un STM)
- **UV-Vis:** Ultravioleta-visible
- **BD:** 4-4' Bifenil Ditiol
- **LCC:** Centrifugación en cascada en fase líquida

RESUMEN

En el mundo actual, los dispositivos electrónicos son una herramienta imprescindible en todos los ámbitos de la sociedad. La tecnología vigente para la fabricación de estos dispositivos es la basada en el semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS), la cual ha permitido la constante mejora de los dispositivos electrónicos, a partir de la constante miniaturización de sus componentes. Sin embargo, esta tecnología ha alcanzado su límite de miniaturización y es importante encontrar mecanismos que permitan seguir promoviendo la constante evolución tecnológica. Una de estas alternativas es la Electrónica Molecular (EM); la cual propone utilizar moléculas individuales, ubicadas entre dos o tres electrodos, para formar un dispositivo electrónico. Hasta el momento, la tendencia en EM ha sido utilizar electrodos metálicos para el estudio del transporte de carga en las uniones moleculares. Aunque existen muchas ventajas al usar estos electrodos, su uso es limitado debido a su alto costo de producción, ya que se convierten en desechos contaminantes después de su vida útil. Por este motivo, en los últimos años ha crecido la tendencia a estudiar uniones moleculares formadas a partir de electrodos no metálicos, especialmente aquellos a base de carbono. En este trabajo se demuestra que el grafeno obtenido a partir de exfoliación electroquímica, puede ser usado para la formación y estudio de uniones moleculares. Se construyeron electrodos de grafeno mediante la deposición por “*spray-coating*” de nanohojas de grafeno. En particular, se fabricaron dos tipos de electrodos: *i*) películas que incorporan nanohojas con una amplia distribución de espesores, preparadas a partir de la exfoliación electroquímica de grafito (P), y *ii*) películas que incorporan nanohojas de grafeno obtenidas a partir de la centrifugación en cascada en fase líquida (LCC); donde se logra una distribución de espesores más estrecha (P2). Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se evaluó las condiciones óptimas para la deposición del grafeno. Estos electrodos se utilizaron para evaluar la conductancia de uniones grafeno-molécula-oro mediante un microscopio de efecto túnel (STM). Específicamente, se usaron los métodos I(s) y STM-BJ; y como molécula el 4-4' bifenil ditiol (BD). Para su comparación, también se estudiaron las uniones oro-molécula-oro. Los resultados de este estudio muestran que el uso de las nanohojas tipo P conduce a valores de conductancia menores respecto a las uniones a partir de oro. Por su parte, las nanohojas tipo P2 conducen a conductancias comparables a las uniones basadas en oro.

Palabras clave: Electrónica Molecular, Grafeno, Exfoliación Electroquímica, Método I(s), Método STM-BJ

ABSTRACT

In today's world, electronic devices are an essential tool in all areas of society. The current technology for manufacturing these devices is CMOS, which has allowed the constant improvement of electronic devices, based on the constant miniaturization of their components. However, CMOS technology has reached the limits of miniaturization. In this regard, it is urgent to come up with the mechanisms that promote the constant technological evolution based on the miniaturization of electronic components. One of these alternatives is Molecular Electronics (EM), which proposes to use of individual molecules located between two or three electrodes to construct an electronic device. Until now, the tendency in EM has been to use noble metal electrodes for the study of charge transport at single molecule (electrode-molecule-electrode) junctions. Unfortunately, the use of these materials is limited because of their high cost of production and the fact that they become polluting waste after their useful life. The use of non-metallic electrodes has attracted growing attention because of the apparition of new properties and to avoid the use of rare, expensive and potentially toxic materials. In this work, we demonstrate that readily available graphene can be used for the formation of single-molecule junctions. Graphene electrodes were constructed by spray-coating deposition of graphene nanosheets. In particular, two types of graphene films were obtained: *i*) films incorporating graphene nanosheets with a wide thickness distribution as prepared from electrochemical exfoliation of bulk graphite (P) and *ii*) films incorporating graphene nanosheets obtained by application of the liquid phase cascade centrifugation (LCC) to nanosheets prepared by electrochemical exfoliation, where a narrower thickness distribution is achieved (P2). Atomic force microscopy (AFM) was used to evaluate the optimal conditions for graphene film deposition. Graphene electrodes were used to study the conductance of graphene-molecule-gold junctions using scanning tunneling microscopy (STM). Specifically, $I(s)$ and STM break junction (STM-BJ) techniques were used; and, 4-4' biphenyl dithiol was used as the molecule. For comparison, gold-molecule-gold junctions were also evaluated. The results show that P-type graphene electrodes lead to lower conductance values with respect to gold-based junctions. On the other hand, P2-type graphene electrodes lead to conductances similar to gold-based junctions.

Keywords: Molecular Electronics, Graphene, Electrochemical Exfoliation, $I(s)$ Method, STM-BJ Method

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LEY DE MOORE

En 1965, Gordon Moore enunció la “ley de Moore”, la cual establece que cada 2 años se debe duplicar el número de transistores en un microprocesador. Moore planteó esta ley basándose en sus observaciones acerca del desarrollo de la Microelectrónica en la década de los 60s. En este sentido, la ley de Moore se trata más acerca de una observación que de una ley de rigor científico. A pesar de esto, científicos y desarrolladores han mantenido la tendencia propuesta por esta ley ya que su aplicación implica una serie de beneficios para la industria electrónica (Figura 1.1). La ventaja principal de mantener esta tendencia es que se ha incentivado el desarrollo de dispositivos electrónicos con muchas más funciones, más rápidos y que tienen un tamaño reducido (proceso de miniaturización). Esto a su vez, implica un beneficio monetario, ya que promueve una producción de dispositivos electrónicos más barata, más accesible y que requiere menor cantidad de recursos. [1]

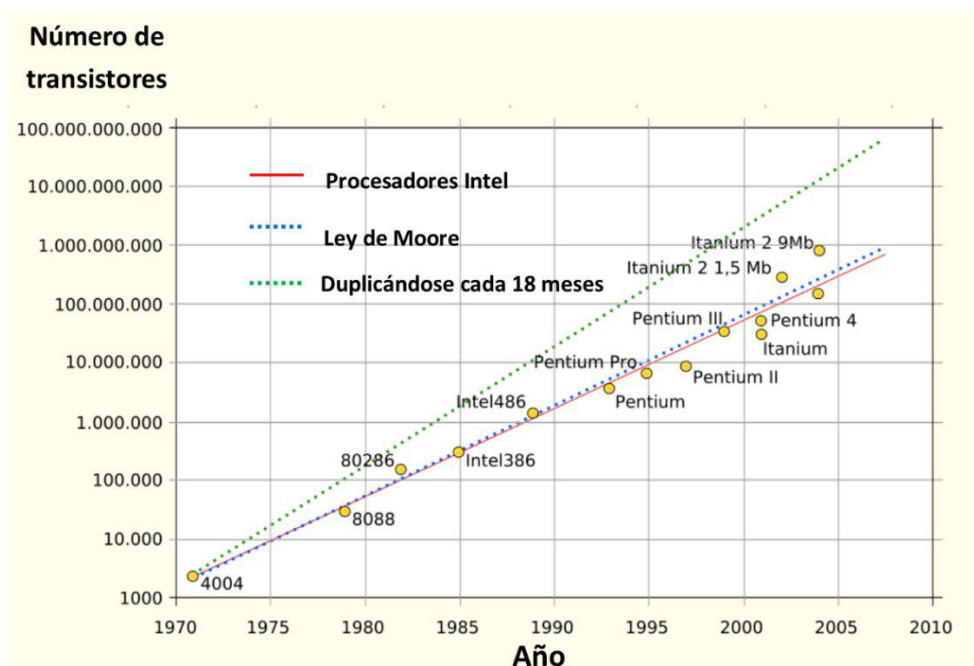


Figura 1. 1 Evolución del número de transistores en un microprocesador a través de los años. La línea roja representa la tendencia real de los procesadores, los puntos azules

representan la predicción de Moore y los verdes representan la tendencia que seguirían los microprocesadores al duplicarse cada 18 meses. Adaptado de [2]

Desde el inicio de su desarrollo, los dispositivos electrónicos han sido construidos mediante la tecnología CMOS (*“complementary metal-oxide semiconductor”*). Esta tecnología consiste en fabricar componentes electrónicos a base de semiconductores, principalmente silicio. Hasta la actualidad, la ley de Moore todavía se cumple gracias a los avances en técnicas de miniaturización que se desarrollan en el marco de esta tecnología. Sin embargo, la tecnología CMOS en la actualidad ha alcanzado su límite de miniaturización; lo cual representa un obstáculo para la mejora continua requerida por la ley de Moore. Así, aunque actualmente se desarrollan microprocesadores con transistores de un tamaño de 7 *nm*, estas dimensiones ya no pueden ser reducidas. Algunos de los principales factores que limitan esta reducción de tamaño son: la aparición de un flujo de corriente túnel entre los electrodos de los dispositivos basados en el silicio, capacitancias parásitas, distribución poco uniforme de las impurezas, aumento de calor debido al incremento de la resistencia dentro de los dispositivos, entre otros. Además, la fabricación de dispositivos de silicio de tamaño menor a 10 *nm* resulta poco práctica ya que el costo monetario se eleva considerablemente debido a la inconveniencia técnica de manipularlos e integrarlos en un chip. Asimismo, estos dispositivos suelen presentar una sensibilidad muy alta, son poco eficientes y requieren la aplicación de potencias eléctricas elevadas. [3]

1.2 ELECTRÓNICA MOLECULAR

Las limitaciones de la tecnología CMOS han impulsado a científicos de todo el mundo a buscar alternativas que permitan continuar con el proceso de miniaturización de los dispositivos electrónicos de acuerdo con la Ley de Moore. Una de las alternativas que más ha destacado es la Electrónica Molecular (EM). Esta nueva tecnología propone el uso de moléculas individuales, de entre 1 a 3 *nm* de longitud, como medio de transporte de carga en dispositivos electrónicos. Así, los dispositivos electrónicos basados en la EM, tienen el potencial de continuar la

tendencia a la miniaturización y así, aumentar la densidad de transistores en un factor de 10^4 en comparación a la tecnología actual. [4] Al ser construidos con una sola molécula, estos dispositivos, podrían agregar un nivel de funcionalidad y flexibilidad estructural y monetaria, nunca antes vistos debido a los modernos procesos de síntesis química existentes. [5]

A pesar de que la idea fue propuesta en 1970, [6] la EM empezó a ganar el interés científico en 1974 gracias al trabajo de Aviram y Ratner. [7] Estos autores realizaron el primer estudio teórico de una estructura molecular conectada entre dos electrodos metálicos para el estudio de sus propiedades y propusieron un modelo teórico para el primer rectificador molecular. Los resultados de estos modelos pusieron en evidencia el enorme potencial eléctrico de los dispositivos de la EM. [8,9] Aunque el interés en la EM creció notablemente después de este estudio, no se realizaron avances importantes en toda de la década de los 70s y 80s debido a la dificultad en la manipulación de moléculas individuales cuyos tamaños se encuentran en el orden de los nanómetros. No fue hasta la década de los 90s, que se empezó a estudiar a profundidad las propiedades de las uniones metal-molécula-metal gracias a la invención del microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM). En este contexto, Wold y cols. [10] demostraron que el AFM es un método fiable para estudios fundamentales de la transferencia de electrones a través de un pequeño número de moléculas. Por su parte, en 1996, Bumm y cols. [11], usando un STM, lograron visualizar una molécula de 4,4'-di(fenileno-etinileno)-benzotioacetato embebida dentro de una monocapa de n-dodecanotiol. Asimismo, el uso del STM tomó fuerza gracias a que, en 1998, Li y Tao [12] mostraron una configuración experimental para estudiar el transporte de carga en un nanocable de cobre aplicando un voltaje a la punta del STM. Este resultado se considera como el progenitor de la técnica de unión por ruptura asistida por un microscopio de efecto túnel (STM-BJ), la cual es un referente dentro de la EM.

Otro de los desarrollos experimentales que permitieron continuar con el estudio detallado del transporte de carga en uniones metal-molécula-metal fue el realizado

por un grupo de científicos de la Universidad de Yale en colaboración con investigadores de la Universidad de Carolina del Sur. [13] En el estudio se fijó un alambre de oro a un sustrato flexible piezocontrolado. Con la flexión del sustrato, se producía el estiramiento y posterior ruptura del alambre de oro. Este proceso fue realizado con el alambre de oro sumergido dentro en una solución de moléculas de 1-4 benceno ditiol (Figura 1.2). La ruptura del alambre forma dos puntas (electrodos) de tamaño atómico y separación nanométrica. Al estar el alambre en presencia de moléculas, estas se unen por sus extremos a los electrodos, formando una unión molecular oro-molécula-oro. Los extremos del alambre de oro se conectaron a un sistema de medida, de tal forma que registró experimentalmente la relación corriente-voltaje de la unión formada. Esta técnica ahora es conocida como unión por ruptura mecánicamente controlada (MCBJ) y ha servido como base de muchas otras técnicas que permiten realizar estudios fundamentales en el campo de la EM. [14]

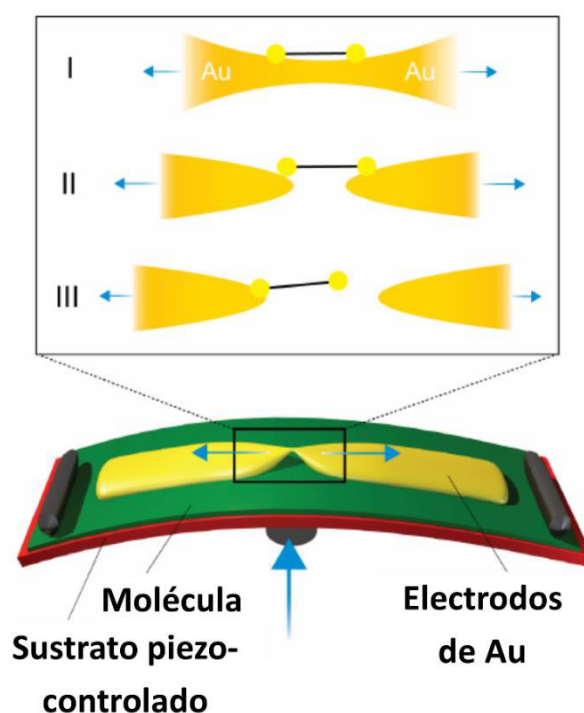


Figura 1. 2 Esquema de la técnica MCBJ. Adaptada de [15]

La formación de la unión electrodo-molécula-electrodo (la cual desde este punto se llamará simplemente “unión molecular”) de forma eficiente y reproducible es un factor clave para la integración de moléculas en circuitos electrónicos. Hasta la fecha, los electrodos metálicos han sido los materiales de preferencia en este tipo de experimentos. Por ejemplo, Zhou y cols. [16] estudiaron uniones moleculares a base de oro y cobre. Se utilizaron diferentes moléculas de bipyridilo y se comparó la conductancia promovida por cada electrodo; donde los electrodos de Cu mostraron una conductancia más baja. En otro estudio, Kaun y cols. [17] encontraron que la conductancia en las uniones oro-alcano ditiol-oro se incrementa cambiando las orientaciones de los electrodos de [100] a [111]. Su trabajo indica que los electrodos de Au[100] proporcionan una conductancia alta, mientras que los electrodos de Au[111] proporcionan una conductancia baja.

Los experimentos descritos anteriormente, junto a muchos otros más, han posicionado al oro como el electrodo de preferencia para ser utilizado en EM. Esto se debe a que el oro tiene buena estabilidad química, alta conductividad, es fácil de fabricar, es químicamente inerte en condiciones ambientales y muchos grupos de anclaje pueden unirse a su superficie. Muchos tipos de uniones moleculares han sido estudiadas con oro, en especial aquellas que pertenecen a los grupos de los tioles, las aminas y los ácidos carboxílicos. [18] Sin embargo, el oro también tiene varias desventajas como la alta movilidad de sus átomos superficiales a temperatura ambiente, su incompatibilidad con dispositivos de la generación CMOS, etc. A pesar de que se ha planteado el uso de otros metales como la plata, el platino y el paladio, estos también presentan las mismas dificultades que el oro. [19]

Otro aspecto importante a considerar con los electrodos de oro; y en general, con los electrodos metálicos, es que tienen un alto costo monetario y una vez alcanzan su vida útil, se convierten en desechos contaminantes para el medio ambiente (basura electrónica). [20] Por este motivo, uno de los retos más importantes de la EM en los últimos años, ha sido el encontrar un material que reemplace al oro, que presente estabilidad eléctrica y mecánica a temperatura ambiente, que facilite el

anclaje de las moléculas a su superficie, que sea más barato que los electrodos metálicos y que sea amigable con el ambiente. De esta necesidad, nace la propuesta de introducir electrodos no metálicos como, por ejemplo, electrodos basados en carbono; los cuales han llamado la atención en los últimos años. Entre los electrodos basados en carbono se encuentran los electrodos de grafito, los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno. Es así como inicia la propuesta de utilizar grafeno, siendo esta una de las alternativas más prometedoras. [21-28]

1.3 EL GRAFENO Y SU ROL EN LA ELECTRÓNICA MOLECULAR

El grafeno es un material que fue descubierto en el 2004 por Geim y Novoselov, [22] quienes ganaron el premio Nobel en el área de Física por este hallazgo. El grafeno es una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en una red hexagonal con orbitales π parcialmente llenos (Figura 1.3). [29] El grafeno ha despertado el interés científico especialmente por sus propiedades físicas, que incluyen una fuerza mecánica inmensa y una conductividad térmica y eléctrica extremadamente alta. [30] Su excelente conductividad eléctrica, junto con la transparencia y flexibilidad de la monocapa, ha impulsado su uso para futuras aplicaciones como en la nanoelectrónica, en el almacenamiento de energía y para el desarrollo de electrodos transparentes. [20]

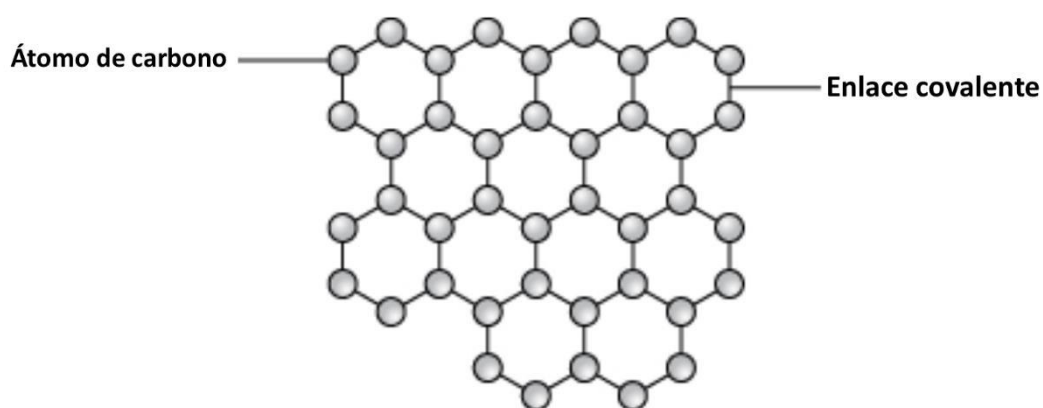


Figura 1. 3 Estructura del grafeno monocapa

A nivel práctico, el grafeno ideal monocapa es difícil de obtener, por lo que distintos estudios han mostrado la pertinencia de usar nanoestructuras formadas a partir del apilamiento de pocas capas de grafeno. Diversos estudios se han centrado en el análisis de las propiedades y aplicaciones tanto de grafeno bicapa como de pocas capas. [31] El grafeno de pocas capas se caracteriza por tener entre 2 y 10 monocapas de grafeno apiladas, las cuales se mantienen unidas mediante fuerzas de Van der Waals. [32] Sin embargo, el grafeno de pocas capas tiene propiedades un tanto diferentes a las del material monocapa. Se ha demostrado que la forma de la superficie de Fermi y el movimiento de los portadores de carga dependen fuertemente de la geometría adquirida con el apilamiento de las capas, el cual puede ser de distintos tipos; entre ellos, romboédrico o tipo Bernal [33]. En cuanto al grafeno bicapa, se ha encontrado que presenta una banda prohibida sintonizable eléctricamente. Así, se ha demostrado que, al añadir más capas al material, su estructura electrónica se modifica, causando cambios en sus propiedades eléctricas. [34,35]

El interés producido por las extraordinarias propiedades del grafeno ha contribuido a que tanto la ciencia como la industria busquen diferentes alternativas para la obtención de grafeno de buena calidad, que sean reproducibles, viables y que tengan la capacidad de ser aplicadas a gran escala. [36] Aunque cada día se tiene más información y se descubren nuevas técnicas o variaciones a las técnicas ya existentes, éstas se pueden clasificar en dos grupos grandes: “*bottom-up*” y “*top-down*”. Las técnicas “*bottom-up*” consisten en obtener grafeno mediante partículas menores, como, por ejemplo, moléculas. En estos métodos, se utiliza la “grafitización”, que es un proceso en el que se obtiene carbono libre sobre algún sustrato después de someter ciertos precursores a tratamientos térmicos con altas temperaturas durante tiempos prolongados. [36] A continuación, se presenta un resumen breve de las técnicas “*bottom-up*” más conocidas.

- **Crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC):** Esta técnica se basa en la sublimación preferencial del silicio en una superficie de SiC, seguida de un proceso de grafitización para eliminar el exceso de átomos de carbono

restantes. Este proceso es llevado a cabo a altas temperaturas (≥ 1000 °C) y se debe realizar bajo condiciones de ultravacío. [37]

- **Pirólisis:** La pirólisis consiste en la degradación térmica de un material en una atmósfera inerte sin llegar a la combustión de la sustancia. En esta técnica, el grafeno se forma mediante el sometimiento a altas temperaturas de materiales compuestos de carbono. [38]
- **Evaporación química en fase de vapor (CVD):** Esta técnica se realiza sobre un sustrato de metal delgado, por lo general de cobre, que se coloca en un horno de vacío a altas temperaturas (900-1000°C). Se inyecta gas metano, el cual es descompuesto, en átomos de carbono e hidrógeno, debido a las altas temperaturas. El cobre atrae a los átomos de carbono a su superficie, lo que conlleva a la formación de una capa de grafeno cristalina. Luego, la cámara se enfría rápidamente para evitar la formación de múltiples capas. Finalmente, la capa de grafeno debe ser separada del sustrato previo a su uso. La técnica CVD es de las más utilizadas y estudiadas actualmente debido a sus diversas aplicaciones y a la buena calidad del grafeno resultante. Sin embargo, es una técnica de alto costo ya que requiere de sustratos metálicos específicos para depositar el grafeno; y, además, el proceso de separación del grafeno del sustrato suele ser complejo y puede dañar las nanohojas de grafeno. [39]
- **Otros métodos de síntesis:** Existen muchos más métodos "*bottom-up*" que dan como resultado grafeno de diferente calidad y morfología. Entre ellos se encuentran métodos menos conocidos como la síntesis a través de la pirólisis flash del producto solvo-termal de sodio y etanol. En esta técnica se forma una espuma de láminas de grafeno individuales sostenidas en una estructura porosa, la cual se sonica en etanol para separar las diferentes láminas. Otras técnicas de este tipo son: ignición de magnesio en hielo seco, la calcinación de carbonato de calcio con polvo de magnesio y la calcinación de sulfuro de aluminio en monóxido de carbono. [40]

Por su parte, en las técnicas "*top down*", el grafeno es obtenido a partir de la separación de capas en el grafito. En general, el objetivo de estos métodos es romper las fuerzas de Van der Waals que actúan entre las capas de grafito hasta

conseguir monocapas de grafeno. A pesar de que estas fuerzas son consideradas como débiles o de poca intensidad, el verdadero reto de las técnicas “*top down*” consiste en separar las capas de grafito sin causar daños a las nanohojas y evitar que éstas se aglomeren después de su separación. [36] A continuación, se presenta un resumen de las técnicas “*top down*” más relevantes.

- **Exfoliación mecánica:** Este fue el primer método utilizado para obtener grafeno y es conocido también como el “método de la cinta adhesiva” o “*peel-off*”. Esta técnica consiste en exfoliar el grafito utilizando una cinta adhesiva para separar las diferentes capas. A pesar de que permite un control total del número de capas y que la calidad del grafeno obtenido es muy alta, este método resulta bastante laborioso y lento, y, en definitiva, no es práctico para aplicaciones a gran escala. [41]
- **Exfoliación líquida:** Este método se basa en la exfoliación directa y natural de grafito mediante su sonicación en un solvente. A pesar de la simplicidad del método, encontrar el solvente adecuado para la sonicación es un factor determinante para obtener grafeno concentrado y de buena calidad. Varios estudios han logrado encontrar las características que el solvente debe presentar, pero esto por lo general implica una inversión monetaria alta, el uso de solventes altamente tóxicos, y/o el uso de solventes que no son fáciles de eliminar previo al uso del grafeno. Otra de las desventajas que presenta esta técnica es la dependencia de la concentración y la calidad del grafeno con el tiempo de sonicación. Con tiempos prolongados se ha encontrado que aumenta la concentración de material exfoliado pero las nanohojas de grafeno se ven reducidas en tamaño notablemente. [42]
- **Exfoliación de óxido de grafito:** Para sintetizar el óxido de grafito se utilizan ácidos concentrados y oxidantes fuertes. El óxido de grafito puede modelarse como estructura en capas con grupos hidroxilo y epoxi en los planos basales y grupos carboxílicos y carbonilo en los bordes de las láminas. Los grupos que contienen oxígeno hacen que el óxido de grafito sea hidrofílico y la presencia de grupos funcionales entre las capas promueven la separación entre capas del óxido de grafito; lo cual facilita su exfoliación. El óxido se exfolia mediante un proceso de sonicación, que es

más rápido que en el caso del grafito. El resultado de la exfoliación es grafeno funcionalizado u óxido de grafeno, el cual se puede convertir en grafeno mediante procesos térmicos o químicos. A este material generalmente se lo conoce como óxido de grafeno reducido. [43]

- **Exfoliación electroquímica:** Esta técnica consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, siendo uno de estos de grafito (ánodo). Ambos electrodos se sumergen en una solución electrolítica. Los aniones procedentes del electrolito se intercalan en el electrodo de grafito y promueven la separación de las capas. [44]

Es importante mencionar que se ha demostrado que existe una relación directa entre la técnica de obtención del grafeno con sus propiedades. Es decir, se tienen técnicas que favorecen la obtención de grafeno altamente concentrado, pero con una dispersión alta del número de capas, mientras que, otras técnicas permiten obtener grafeno con menor dispersión en el espesor, pero menos concentrado [36].

Como se mencionó anteriormente, la EM es una firme candidata para remplazar a la tecnología CMOS y así satisfacer la creciente demanda de miniaturización de dispositivos electrónicos. Asimismo, hay una tendencia creciente por usar electrodos basados en carbono por sus novedosas propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. Estos electrodos evitan el uso de metales nobles, altamente costosos, y de materiales potencialmente tóxicos que, al final de la vida útil del dispositivo, resultarán en peligrosos desechos electrónicos. [45-47] De los electrodos basados en carbono destaca el grafeno, que, desde su descubrimiento experimental en 2004, ha sido previsto como un material que se puede incluir en numerosas aplicaciones [48-49]. Es importante destacar que el grafeno ya ha sido usado en la construcción de dispositivos electrónicos de base orgánica (diferente a la electrónica molecular) como memorias, diodos emisores de luz, celdas solares y dispositivos optoelectrónicos. [20, 45]

En el campo de la EM, estudios recientes muestran que, efectivamente, el grafeno puede ser usado como electrodo para el estudio de uniones moleculares. Entre estos estudios destaca el realizado por el grupo de Wang y cols. [50] En este

trabajo, se presentó una técnica para la fabricación de uniones moleculares utilizando grafeno como electrodo de contacto y se demostró que estas uniones presentan una resistencia eléctrica comparable a la de las uniones a partir de electrodos metálicos. De igual manera, los grupos de El Abbassi y cols. [51] y Prins y cols. [52], utilizando dos técnicas diferentes, han demostrado que el grafeno es mecánicamente estable en uniones moleculares a temperatura ambiente; siendo una prometedora alternativa para el desarrollo y estudio de uniones moleculares a condiciones ambientales. Por otro lado, Zhang y cols. [53] determinaron la conductancia de varias moléculas, de la misma familia (alcanos) y de distintas longitudes, ancladas entre un sustrato de grafeno y otro de oro. En el estudio, se concluyó que la conductividad de estas uniones moleculares presenta un bajo coeficiente de atenuación comparado con el uso de dos electrodos de oro; propiedad que se asocia a la estructura no-centrosimétrica de la unión molecular. Sin embargo, Tao y cols. [54] han realizado el mismo estudio con moléculas más conjugadas (basadas en anillos de fenilo) y observaron que el coeficiente de atenuación es similar al observado para las uniones moleculares basadas en electrodos metálicos. Estos resultados demuestran que el transporte de carga no depende del electrodo o del esqueleto molecular por separado; si no que depende del acoplamiento entre la molécula y el/los electrodo/s.

Si bien, los estudios detallados anteriormente muestran el potencial uso del grafeno para la fabricación de uniones moleculares, estos estudios han sido realizados con grafeno obtenido mediante la técnica CVD. Sin embargo, esta técnica resulta ser demasiado costosa [55] e incompatible con los procesos de fabricación en masa adecuados para la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares. [56] Es así como uno de los retos actuales de la EM es encontrar electrodos baratos, amigables con el ambiente, como el grafeno; pero que, a su vez, su integración sea compatible con los actuales procesos de fabricación en masa [57]. Motivados por este panorama actual, en este trabajo se exploró la posibilidad de usar grafeno de bajo costo y de obtención sencilla, como lo es el obtenido mediante exfoliación electroquímica de grafito. El grafeno resultante se usó para la fabricación simple de electrodos; los que finalmente fueron usados para la formación y caracterización de

uniones moleculares. Es así como a continuación se detallan los objetivos planteados para este trabajo:

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Estudiar experimentalmente el transporte de carga en las uniones moleculares oro-molécula-oro y grafeno-molécula-oro.

1.4.2 Objetivos específicos

- Fabricar y caracterizar electrodos de grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica y electrodos de oro obtenidos mediante “*sputtering*”.
- Caracterizar morfológicamente las superficies de los electrodos de grafeno y oro usando un STM con punta de oro.
- Depositar mediante autoensamblaje moléculas de 4,4' bifenil ditiol sobre la superficie de los electrodos.
- Obtener curvas de corriente en función de la distancia, $I(s)$, para las uniones moleculares, mediante un STM, y construir los respectivos histogramas de conductancia.
- Establecer una correlación a partir de los datos experimentales entre la estructura de las uniones moleculares y su transporte de carga.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo del presente trabajo, se obtuvo grafeno mediante la técnica de exfoliación electroquímica, seguida de la técnica de centrifugación en cascada en fase líquida (LCC). Con el material obtenido se elaboraron electrodos de grafeno, los cuales se utilizaron para la caracterización de las uniones moleculares oro-BD-grafeno mediante un STM. Los procesos de obtención, deposición y caracterización se detallan a continuación y fueron realizados con los equipos y materiales del Laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional.

2.1 OBTENCIÓN DE GRAFENO

La exfoliación electroquímica de grafito es uno de los muchos métodos de producción masiva de grafeno y se ha popularizado gracias a las múltiples ventajas que presenta por sobre otras técnicas de obtención de grafeno como la CVD o la exfoliación mecánica. La técnica consiste en aplicar una diferencia de potencial entre un ánodo de grafito y un cátodo, que también puede ser de grafito o de platino; los cuales se encuentran sumergidos en una solución electrolítica acuosa. La diferencia de potencial promueve la aceleración de los aniones en la solución, los cuales impactan y penetran las capas de grafeno que forman el grafito y fomentan el rompimiento de las fuerzas de Van der Waals que las mantiene unidas, y, por lo tanto, su separación. [58] Los parámetros de exfoliación que se usaron en este trabajo de titulación son los establecidos previamente en el Laboratorio de Material Condensada; brevemente descritos a continuación. [59]

El proceso se inicia con el corte de veinticuatro láminas de grafito (marca Alfa-Aesar 97% de pureza) de dimensiones: 1 *cm* de longitud, 2 *cm* de altura y 1.2 *mm* de

espesor. Éstas se limpian con etanol (marca PanReac AppliChem, 96% de pureza) para eliminar impurezas que quedan al manipularlas. Doce láminas se utilizan como ánodos y el resto como cátodos; los que se ubican en la celda electroquímica. Las láminas se conectan a una fuente mediante lagartos y un soporte de madera (Figura 2.1) y se sumergen en una solución 0.1 M de ácido sulfúrico (marca Sigma-Aldrich al 98% de pureza) disuelto en agua pura desionizada (DI, resistividad 18.2 MΩ cm). Se aplica un voltaje de 2 V al sistema durante 10 minutos. La diferencia de potencial promueve la formación de los iones (OH)⁻ y (SO₄)²⁻ en el electrolito. Los iones (OH)⁻, de tamaño 0.25 nm, penetran entre las capas de grafito (separadas por una distancia de 0.335 nm) y aumentan la distancia interplanar entre ellas. Posteriormente, se aplica un voltaje de 10 V para que los iones (SO₄)²⁻ (de tamaño 0.46 nm) se intercalen en el espacio expandido entre planos de grafeno y así debiliten aún más las fuerzas de Van der Waals; produciéndose así la exfoliación del grafito. [58]

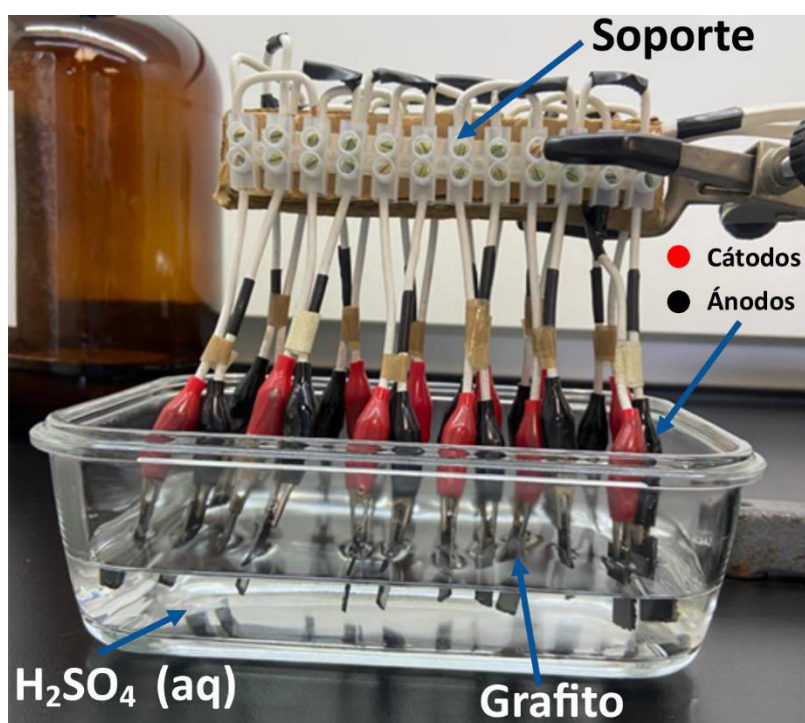


Figura 2. 1 Proceso de exfoliación electroquímica

El siguiente paso en el proceso es separar el material exfoliado del ácido sulfúrico, lo cual se realiza mediante lavados con agua DI. El lavado se realiza mediante

filtración al vacío (Figura 2.2). Así, se lava con agua DI hasta que la medida de pH del agua que cae al matraz Erlenmeyer sea cercana a la del agua DI, lo cual indica que no hay presencia de ácido.

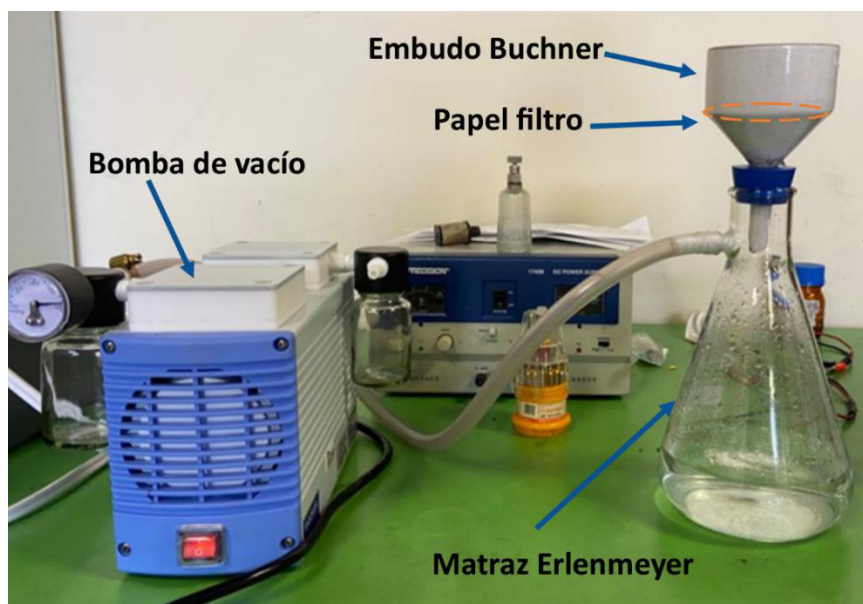


Figura 2. 2 Proceso de lavado del material exfoliado

El material exfoliado se retira del filtro y se lo dispersa en 150 *ml* de una solución 60% agua-40% etanol y se sonica durante dos horas en un sonicador GT Sonic-L3. Durante el proceso de sonicación, las ondas ultrasónicas entregan la energía necesaria para separar las capas de grafeno que no lograron exfoliarse por completo en el proceso electroquímico. Posteriormente, para separar el grafeno obtenido de los restos de material no exfoliado que pueden quedar en el proceso, se centrifuga el material en tubos Falcon de 40 *ml* a 3200 *rpm* durante 30 minutos. Este paso fue realizado en una centrífuga HERMLE Labortechnik GmbH modelo Z 32 HK. Después de la centrifugación, se recoge el sobrenadante de los tubos (material más ligero), que corresponde a las nanohojas de grafeno, mientras que, el precipitado (material no exfoliado) se descarta. Es importante notar que el solvente en el cual se ha obtenido el grafeno corresponde a una mezcla 60% agua-40% etanol. Tomando en cuenta que el grafeno es más estable en etanol, el último paso es cambiar el solvente a etanol puro. Para esto, se centrifuga el material a 7500 *rpm* durante 60 minutos, este proceso concentra las nanohojas en la parte

inferior del tubo Falcon y se descarta el sobrenadante, que corresponde sólo a los solventes usados. Se añade 35 *ml* de etanol puro en los tubos Falcon, se sonica y se repite la centrifugación. Este proceso se realiza tres veces, con lo que se elimina el agua de la solución y se deja al etanol como el único solvente presente. Después de la última centrifugación, se dispersa el grafeno en una cantidad muy baja de etanol (5 *ml*). A esta dispersión se la denomina muestra P.

La dispersión que se obtiene después del proceso de exfoliación electroquímica tiene la característica de contener nanohojas de grafeno de diversos tamaños. Es decir, la dispersión en longitudes y número de capas es alta. Para reducir esta dispersión se utiliza la técnica de centrifugación en cascada en fase líquida (LCC), [63] la cual se describe a continuación. Se preparan 18 *ml* de dispersión de grafeno en etanol a una concentración de $0.041 \frac{mg}{ml}$. Esta solución se sonica durante 15 minutos para homogenizar la mezcla y se divide el material en 6 tubos de vidrio de 10 *ml*. Este material se centrifuga a 1500 *rpm* durante 30 minutos y se almacena el sobrenadante, separándolo del precipitado. Durante este ciclo de centrifugación, el precipitado corresponde a las nanohojas más grandes y gruesas; mientras que en el sobrenadante quedan las más pequeñas y delgadas. Se mide el volumen del material almacenado (sobrenadante) y se completa su volumen con etanol hasta llegar a los 18 *ml*. Se sonica la solución durante 2 minutos y se divide en 6 tubos de vidrio para centrifugar el material a 2500 *rpm* durante 30 minutos. Durante esta centrifugación, a una mayor velocidad, se promueve la separación (precipitación) de *nanohojas*, que no son muy grandes, ya que estas fueron eliminadas en el paso anterior, pero que tampoco son muy pequeñas, ya que ellas quedan en el sobrenadante. Finalmente, se descarta el sobrenadante del proceso y se dispersa el precipitado en 0.5 *ml* de etanol ultrapuro para obtener el material menos disperso, denominado P2 (Figura 2.3).

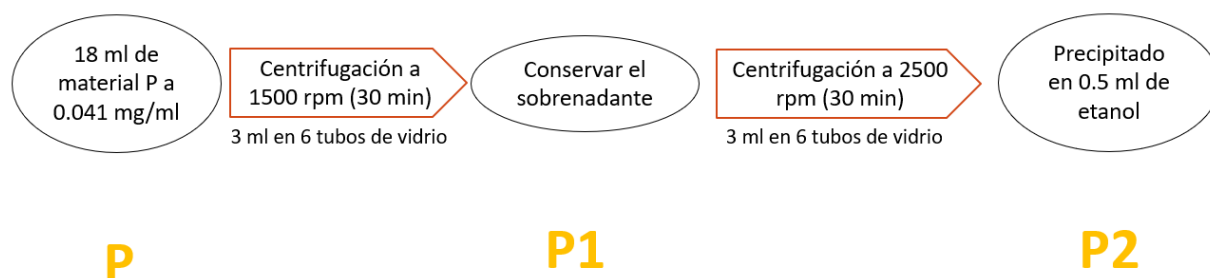


Figura 2. 3 Esquema del proceso LCC

2.2 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS DE GRAFENO

Los electrodos de grafeno fueron obtenidos mediante la deposición de una película de grafeno sobre un sustrato de oro. El sustrato de oro fue obtenido mediante la evaporación de una capa de 50 *nm* de oro sobre mica previamente exfoliada. Esta deposición fue realizada mediante un evaporador marca Quorum, modelo Q150RES. Posteriormente, sobre los electrodos de oro se depositó el grafeno mediante la técnica de “*spray coating*”. Para esto, se usó un aerógrafo MODEL BD-130 AIR BRUSH y se usaron las dispersiones P y P2 a una concentración de 0.32 y 0.11 $\frac{mg}{ml}$, respectivamente. Se depositaron varias capas del material sobre una plancha de calentamiento a 80 °C, esperando 5 minutos entre cada deposición para que el solvente se evapore por completo.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1 Espectroscopia UV-VIS

Cada átomo, molécula y sólido cristalino de la naturaleza posee su propia distribución de niveles electrónicos; los cuales están cuantizados. Para que un electrón pase de un nivel inferior de energía a un nivel superior, este debe absorber una cantidad de energía igual a la diferencia entre los niveles involucrados en la

transición. La promoción de electrones a niveles superiores de energía puede darse mediante la absorción de radiación electromagnética. [61]

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) mide la cantidad de radiación absorbida por un material como función de la longitud de onda incidente; lo cual permite obtener información acerca de las transiciones electrónicas que ocurren en el material dentro del rango de longitudes de onda entre los 200 *nm* y los 800 *nm*. Este fenómeno está descrito por la ley de Lambert-Beer (Ec. 2.1), la cual relaciona la absorbancia (*A*), el coeficiente de extinción molar (ϵ), la concentración de la especie de estudio (*c*) y el camino óptico recorrido (*L*); donde la absorbancia es una medida de la atenuación que sufre la luz al atravesar la sustancia. Esta medida se expresa como el logaritmo de la razón entre la intensidad de luz saliente (*I_t*) y la incidente (*I₀*) (Ec. 2.2). Por su parte, el coeficiente de extinción molar es una propiedad del material de estudio y es independiente de la concentración a concentraciones bajas. [65] En este trabajo, se utilizó el espectrómetro marca Perkin Elmer modelo UV-Vis Lambda 365 usando cubetas de cuarzo de 1 *cm* de longitud de camino óptico.

$$A = \epsilon Lc \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$A = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

2.3.2 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es una herramienta muy útil para estudiar la topografía de nano y micro materiales. Su funcionamiento se basa en el escaneo de una muestra mediante una sonda, la cual está compuesta por una punta muy fina acoplada a un cantiléver. Cuando la punta interactúa con la muestra, se registra el cambio en la fuerza de interacción entre la punta y la muestra mediante la flexión del cantiléver y un láser que incide sobre él. Así, el haz incidente se refleja en la parte superior plana del cantiléver y cualquier desviación de éste provoca ligeros cambios en la dirección del haz reflejado, los cuales son registrados por un arreglo

de fotodiodos. Por lo tanto, si la punta del AFM pasa sobre una superficie elevada, el arreglo de fotodiodos registra la desviación del cantiléver. Una vez conocida la desviación del cantiléver, y usando la constante elástica propia del cantiléver, se puede conocer la fuerza de interacción entre la punta y la muestra a partir de la ley de Hooke (Figura 2.3). [66] Para obtener una imagen de la topografía de la muestra, se escanea la superficie deseada con la sonda manteniendo la fuerza de interacción entre la punta y la muestra constante. La imagen se forma a partir del movimiento vertical, controlado mediante piezoeléctricos, que realiza la sonda para mantener constante esta fuerza. (Figura 2.4).

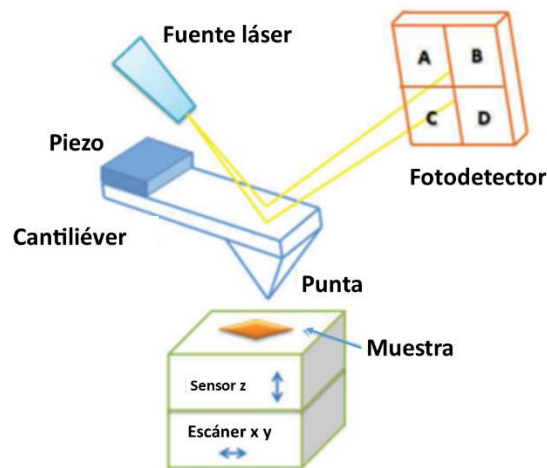


Figura 2. 4 Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. Adaptada de [66]

Dependiendo del tipo de muestra que se escanee, se puede utilizar el AFM con diferentes modos de trabajo: el modo contacto y los modos dinámicos. A diferencia del modo de contacto, en el cual la punta es arrastrada sobre la muestra, ejerciendo una fuerza constante sobre esta, en los modos dinámicos se genera una vibración del cantiléver para que no exista un contacto constante de la punta sobre la muestra. Dentro de los modos dinámicos, existen dos tipos específicos de trabajo: el modo de contacto intermitente (o "*tapping*") y el modo de no contacto. En el modo de contacto intermitente, durante la vibración del cantiléver, la punta toca ligeramente la muestra, para luego alejarse. Este método se usa, sobretodo, para evitar causar daños a la muestra por el arrastre de la punta y para disminuir el

desgaste de la punta. Por otro lado, en el modo de no contacto, la punta nunca llega a establecer un contacto directo con la muestra durante la vibración del cantiléver. Es así como esta técnica permite evaluar las fuerzas de atracción de la muestra sobre la punta, generándose cambios en la amplitud de la oscilación del cantiléver debido a estas interacciones. En los modos dinámicos, se obtienen las imágenes debido al cambio en la amplitud, la fase y/o la frecuencia de vibración del cantiléver. [66]

El AFM fue usado en este trabajo para la caracterización morfológica de las nanohojas de grafeno obtenidas y para el estudio de la topografía de las películas depositadas (electrodos) de grafeno. En el caso de las nanohojas, las muestras se prepararon depositando el grafeno sobre mica (Figura 2.5), utilizando la técnica de “*spray coating*”, detallada en la sección 2.2, a una baja concentración del material y con la deposición de pocas capas para poder visualizar las nanohojas de manera individual. Para este estudio se realizó una deposición de 3 capas tanto del material P como del P2 a una concentración de $0.04 \frac{mg}{ml}$. En este trabajo se usó un microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf modelo NaioAFM. Se trabajó en el modo de contacto intermitente y se usó un cantiléver modelo Tap190AI-G, de 190 *KHz* de frecuencia de resonancia y 48 *N/m* de constante elástica, fabricado por Budget Sensors. Para el análisis de imágenes (rugosidad, espesor y longitud) se utilizó el software WSxM 5.0. [67]

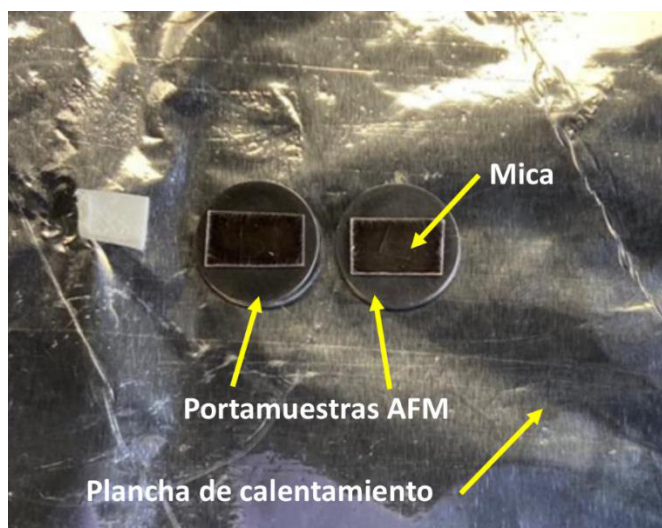


Figura 2. 5 Muestras de grafeno depositadas sobre mica, usadas para su análisis mediante AFM, en una plancha de calentamiento para la evaporación del solvente.

2.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNIONES MOLECULARES

Para la formación y caracterización eléctrica de las uniones moleculares se usaron distintas técnicas en conjunto. En primer lugar, se depositaron las moléculas a analizar sobre la superficie de los electrodos mediante autoensamblaje (sección 2.4.1). Posteriormente, se formaron y se caracterizaron eléctricamente (*in situ*) las uniones moleculares mediante un STM. En este trabajo se usaron tres tipos de electrodos; dos de grafeno (muestras P y P2) y oro. Sobre estos se depositaron moléculas de 4-4' bifenil ditiol; para finalmente, formar y caracterizar eléctricamente las uniones electrodo-molécula-punta del STM mediante las técnicas I(s) y de unión por ruptura mediante un STM. Las técnicas involucradas en este procedimiento se describen a continuación.

2.4.1 Autoensamblaje de moléculas

Las monocapas autoensambladas de moléculas orgánicas o SAMs (del inglés “*self-assembled monolayers*”) son ensamblajes moleculares o dominios ordenados que

se forman espontáneamente en superficies mediante adsorción. [65] Este proceso crea una película del adsorbato en la superficie del adsorbente. Esta adsorción puede ser de dos tipos: quimisorción y fisorción. En un proceso de quimisorción existe una reacción química entre el adsorbente y el adsorbato. Es decir, se crean enlaces entre la superficie del sustrato y la molécula. Por otro lado, en la fisorción, las moléculas se adhieren a la superficie del sustrato mediante fuerzas débiles conservando las propiedades químicas de ambos. [66]

Las moléculas que se utilizan para el autoensamblaje están constituidas por un grupo funcional o “cabeza”, un esqueleto molecular (generalmente corresponden a cadenas de hidrocarburos) y un grupo terminal funcional (Figura 2.6). De esta manera, cuando se incuba el sustrato deseado en una solución de las moléculas de interés, el grupo “cabeza”, que tiene una fuerte afinidad con el sustrato, permite el anclaje de la molécula sobre el sustrato. A medida que transcurre el tiempo, más moléculas se anclan sobre el sustrato y se reacomodan debido a sus fuerzas intermoleculares, para finalmente formar una monocapa sobre la superficie del sustrato. Los grupos “cabeza” comunes incluyen tioles, silanos y fosfonatos. [65] Las monocapas autoensambladas son particularmente convenientes ya que permiten personalizar las propiedades superficiales de los metales, óxidos metálicos y semiconductores. [66] Dentro del contexto de la EM, las SAMs son utilizadas para formar uniones preliminares electrodo-molécula, para posteriormente depositar el segundo electrodo y estudiar el transporte de carga a través de la unión electrodo-molécula-electrodo.

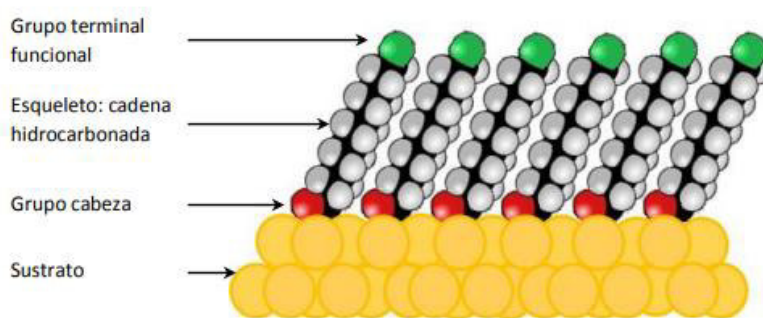


Figura 2. 6 Esquema de una SAM [67]

En este trabajo de titulación se utilizó la molécula 4-4' bifenil ditiol (BD), la cual ha sido ampliamente usada para el estudio de uniones moleculares. La estructura de la molécula se muestra en la Figura 2.7. Esta molécula simétrica pertenece al grupo de los ditiolos, los cuales se caracterizan por tener dos grupos tioles (-SH) en sus extremos; siendo estos los grupos funcionales, tanto cabeza como terminal de la molécula. Para el autoensamblaje del BD, se preparó una solución de BD en metanol a una concentración 1.2×10^{-4} M. El autoensamblaje de la molécula tanto en los electrodos de oro como en los de grafeno se realizó incubando los electrodos en la solución durante 10 minutos. Este corto tiempo permite que solo algunas moléculas se ensamblen sobre el sustrato, de tal forma que no se llega a formar una monocapa por completo; en su lugar, se genera la adsorción de moléculas aisladas sobre el sustrato. Posteriormente, se retira el sustrato de la incubación y se elimina el exceso de material que puede quedar sobre éste mediante un lavado con etanol al 96%; para posteriormente secarlo mediante un flujo leve de aire seco o nitrógeno. Se debe procurar que el flujo del aire (o nitrógeno) sea muy leve para evitar que el oro se desprenda de su sustrato (mica).

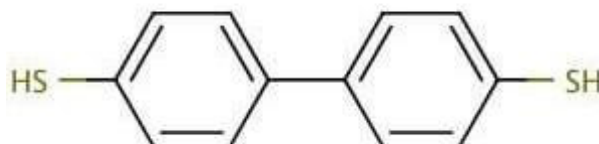


Figura 2. 7 Estructura de la molécula 4-4' bifenil ditiol

La adsorción del BD sobre el electrodo de oro se forma a partir de un enlace covalente azufre-oro. La energía aproximada de este enlace es de 50 kcal/mol, lo cual corresponde a un enlace fuerte. Por otro lado, la adsorción del BD sobre los electrodos de grafeno se forma a partir de interacciones de Van der Waals, [68,69] correspondiente a una fisisorción.

2.4.2 Microscopia de efecto túnel

El efecto túnel es un fenómeno cuántico por el cual una partícula puede atravesar una barrera de potencial debido a su comportamiento ondulatorio. [70] El microscopio de efecto túnel (STM) aprovecha este comportamiento ondulatorio de los electrones para generar una corriente eléctrica al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos (punta del STM y sustrato metálico) separados por una pequeña distancia (espacio vacío), que actúa como barrera de potencial. Por esta razón, las muestras (sustratos) que se pueden analizar con este microscopio deben ser conductoras. Durante el experimento, la punta del STM se coloca a una distancia S_0 de la muestra; y, al aplicar la diferencia de potencial entre la punta y la muestra, los electrones que experimentan efecto túnel pasan de la punta a la muestra (o viceversa, dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado), generando así una corriente eléctrica. Esta corriente es registrada por el equipo, lo que permite la construcción de imágenes de orden atómico de la superficie de la muestra. [71]

El STM cuenta con dos formas de trabajo: el modo de altura constante y el modo de corriente constante. Para el primer caso, el equipo mantiene la distancia entre la punta y la muestra constante; mientras se registran las variaciones de corriente producidas por las diferentes posiciones de los átomos en la superficie del material (Figura 2.8). Por otro lado, cuando se trabaja a corriente constante, se fija un valor de corriente y, durante el escaneo, la punta se mueve por la muestra según su morfología, para así mantener fija la corriente (Figura 2.8). [71] En este trabajo, se utilizó el modo de corriente constante para visualizar la estructura a nivel atómico del grafeno obtenido. Se usó un STM marca Nanosurf modelo NaoSTM, con una punta de oro (hilo de oro marca GoodFellow, pureza 99.99%).

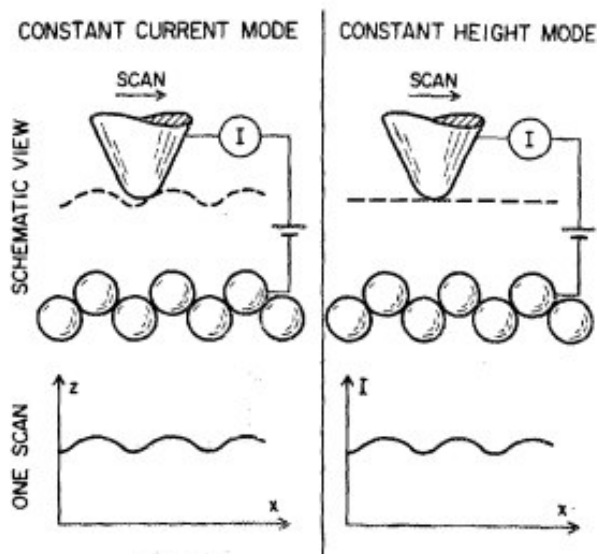


Figura 2. 8 Esquema de funcionamiento del modo “corriente constante” (izquierda) y “altura constante” (derecha) del STM [71]

Además de permitir caracterizar superficies metálicas a escala atómica, el STM permite la fabricación y caracterización “*in situ*” de uniones moleculares. Para esto, se pueden utilizar dos técnicas: la denominada técnica $I(s)$ y la técnica de unión por ruptura mediante un STM (STM-BJ). La técnica STM-BJ (Figura 2.9) consiste en acercar la punta del STM hasta que ésta impacte sobre el sustrato, donde previamente se han ensamblado las moléculas de interés. Posteriormente, la punta del STM se retrae, formándose un nanohilo metálico que se rompe con la separación de la punta, formando así una pequeña brecha entre los dos contactos metálicos. Si una molécula está ubicada en los alrededores de esta brecha, esta se ancla entre los dos electrodos mediante los grupos funcionales de anclaje (cabeza y terminal) de la molécula, formándose así la unión molecular (electrodo-molécula-punta del STM). Finalmente, a medida que se continúa con la retracción de la punta, la unión molecular se rompe. Durante todo este proceso, se evalúa la corriente (I) entre la punta del STM y el sustrato, a medida que incrementa su separación (s), registrándose así una curva $I(s)$. [72]

En los eventos en los que no se forma la unión molecular, la curva $I(s)$ presenta un decaimiento exponencial continuo, propio del efecto túnel al incrementarse la barrera de potencial. Por su parte, cuando se forma la unión molecular, aparecen

tres regiones en la curva $I(s)$, como se muestra en la Figura 2.10. La primera región corresponde a una zona de decaimiento exponencial que se produce después de formarse la brecha entre los dos contactos. La segunda región se caracteriza por ser una zona de corriente constante o meseta, en la cual corresponde a la corriente a través de la unión molecular. Finalmente, se observa otra zona de decaimiento exponencial hasta una corriente nula, la cual inicia cuando la unión molecular se ha roto.

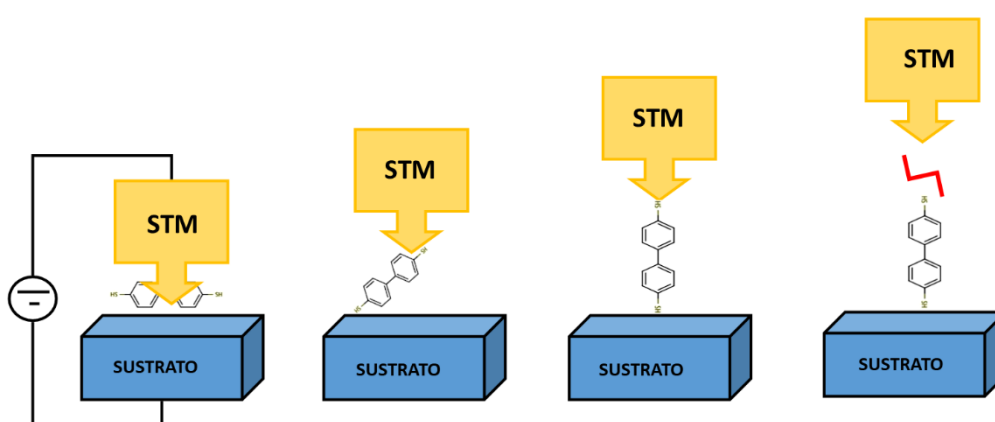


Figura 2. 9 Esquema de la técnica STM-BJ

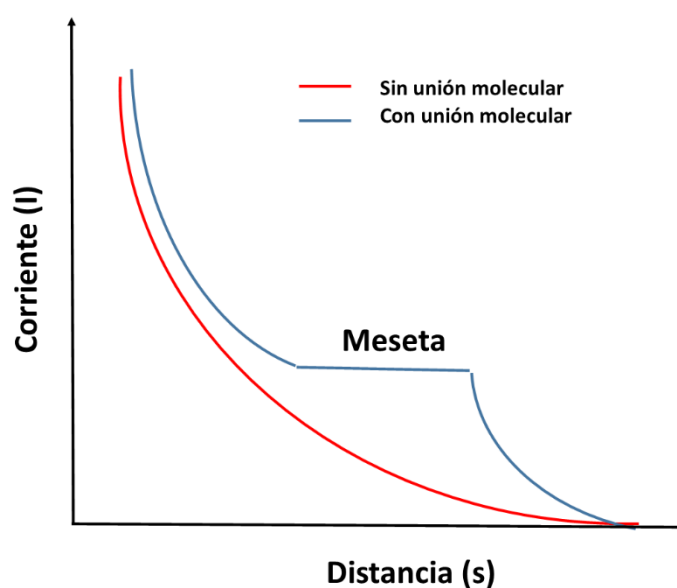


Figura 2. 10 Ejemplo representativo de diferentes curvas $I(s)$.

La técnica $I(s)$ consiste en acercar la punta del STM al sustrato, hasta una distancia s_0 , pero sin llegar a establecer un contacto directo, para posteriormente retraerla (Figura 2.11). [73] La distancia s_0 debe ser tan pequeña que, si hay una molécula en los alrededores, esta se ancla entre la punta y el sustrato, formando la unión molecular. Finalmente, a medida que se retrae la punta, la unión molecular se rompe. Durante todo este proceso, se evalúa la corriente entre la punta del STM y el sustrato. De esta manera, si ninguna molécula ha quedado atrapada entre los electrodos y, en consecuencia, no se ha formado la unión molecular, únicamente se observa el decaimiento exponencial esperado de la corriente. Por el contrario, si una molécula ha sido atrapada y, por ende, se ha formado la unión molecular, se observa la formación de la meseta en el registro de la corriente.

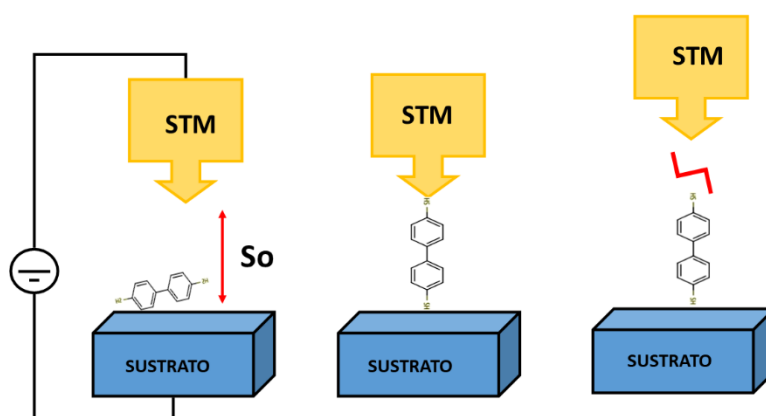


Figura 2. 11 Funcionamiento de la técnica $I(s)$

Tanto la técnica $I(s)$ como la STM-BJ han mostrado ser efectivas para formar uniones moleculares y estudiarlas. A pesar de ser técnicas que aparentemente son similares, el choque de la punta sobre el sustrato en la técnica STM-BJ, ha mostrado formar geometrías en la unión molecular que son poco observables con la técnica $I(s)$. De esta manera, estas técnicas permiten obtener resultados equivalentes y complementarios a la vez. [74]

En este trabajo de titulación se usó un electrodo de oro como punta del STM; de tal forma que se estudiaron tres tipos de uniones moleculares: oro-BD-oro, oro-BD-grafeno P y oro-BD-grafeno P2 mediante las técnicas I(s) y STM-BJ (Figura 2.12).

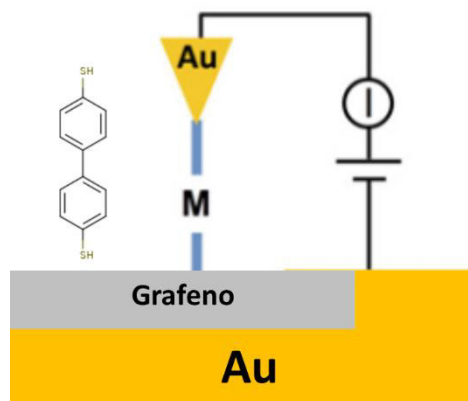


Figura 2. 12 Esquema de la unión molecular oro-BD-grafeno. Adaptada de [68]

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO OBTENIDO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA

Después de obtener el grafeno, a partir del procedimiento descrito en la sección 2.1, este se caracterizó mediante espectroscopia UV-Vis para conocer su concentración; y mediante AFM, para así determinar sus características morfológicas. La Figura 3.1 muestra el espectro correspondiente a las dispersiones P (polidisperso) y P2 (menos disperso) de nanohojas de grafeno. Los espectros de ambas dispersiones presentan una banda centrada a 270 nm ; correspondiente a las transiciones electrónicas $\pi\text{-}\pi^*$ de los enlaces aromáticos $\text{C} = \text{C}$ propios del grafeno. [75]

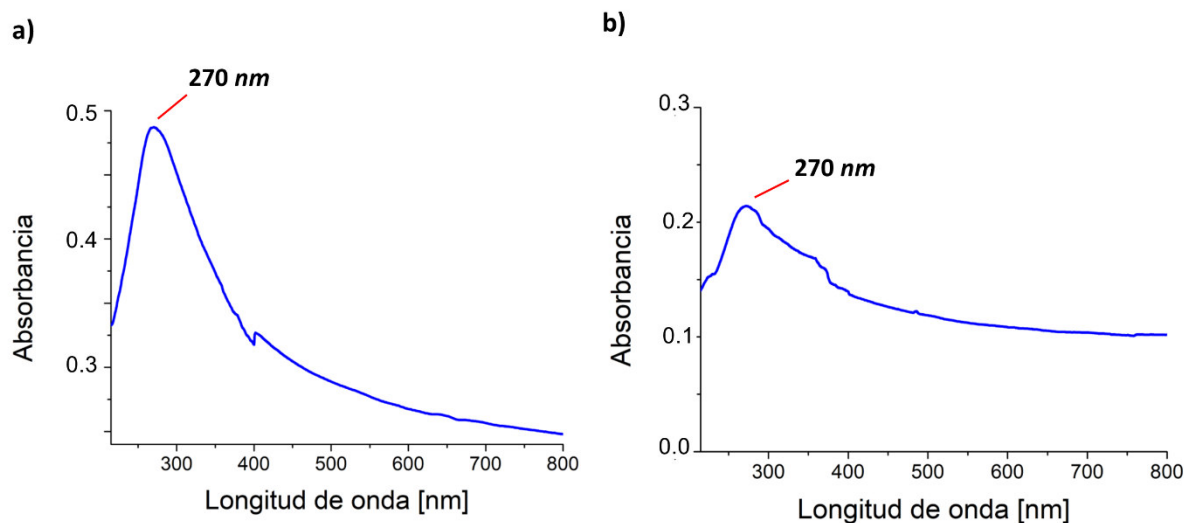


Figura 3. 1 Espectros UV-Vis de las muestras a) P y b) P2. El hombro observado a 400 nm corresponde a un artefacto debido al cambio de lámpara Vis→UV durante los experimentos.

Estos espectros también fueron usados para determinar la concentración de nanohojas de grafeno en cada dispersión. Para esto se usó la absorbancia a 660 *nm* y se aplicó la ecuación de Lambert-Beer (Ec. 2.2), usando un valor de ϵ de 1390 $mL \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ y 1831 $mL \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ para el material P y P2, respectivamente. Estos coeficientes fueron determinados previamente por Narváez [76]. De esta manera, se determinó que las dispersiones de grafeno obtenidas en este trabajo fueron de 0.75 $mg \cdot mL^{-1}$ y 0.11 $mg \cdot mL^{-1}$ para las muestras P y P2, respectivamente.

Posteriormente, se caracterizó la morfología de ambos materiales mediante un AFM. Las muestras fueron preparadas según el procedimiento detallado en la sección 2.2. Se obtuvieron varias imágenes en diferentes regiones de los sustratos y se usaron varias muestras. La Figura 3.2 muestra una imagen representativa de las nanohojas de grafeno obtenidas. Con los datos de 120 nanohojas (tanto para P como para P2), se construyeron los respectivos histogramas de longitud y espesor de las nanohojas. Estos histogramas se presentan en la Figura 3.3. De este análisis estadístico, se obtuvo que la dispersión P está formada por nanohojas de grafeno de una longitud de $1.64 \pm 0.57 \mu m$ y de un espesor de $11.30 \pm 3.92 nm$. Por su parte, la dispersión P2 se encuentra formada por nanohojas de una longitud igual a $1.42 \pm 0.53 \mu m$ y de un espesor de $9.17 \pm 3.96 nm$. Estos resultados confirman

que la técnica LCC permite separar el material más grande y pesado del más delgado y liviano.

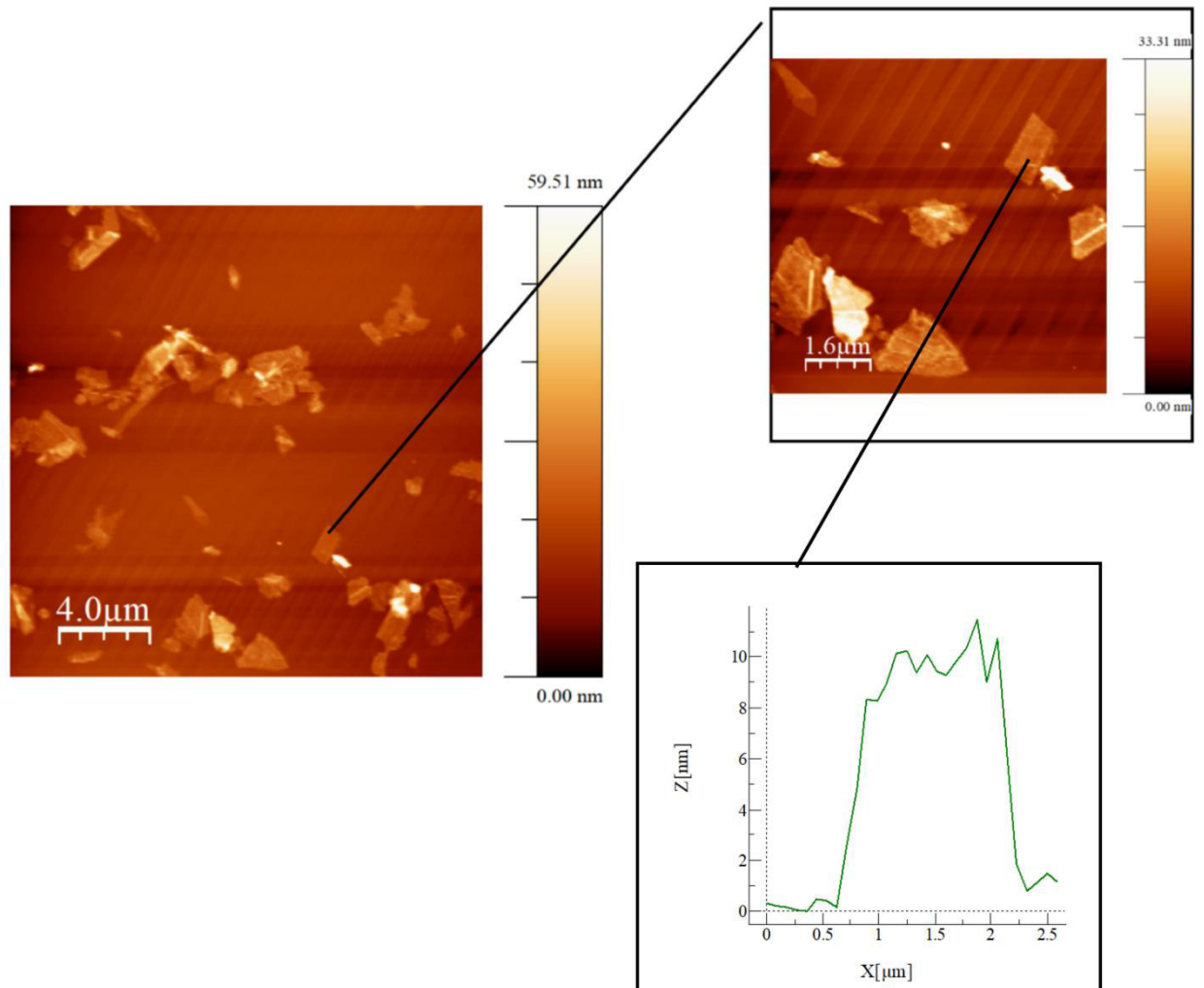


Figura 3. 2 Imagen 20x20 μm obtenida mediante microscopía de fuerza atómica con su respectivo acercamiento de 8x8 μm de las nanofojas de grafeno P2 y corte transversal de una de las nanofojas.

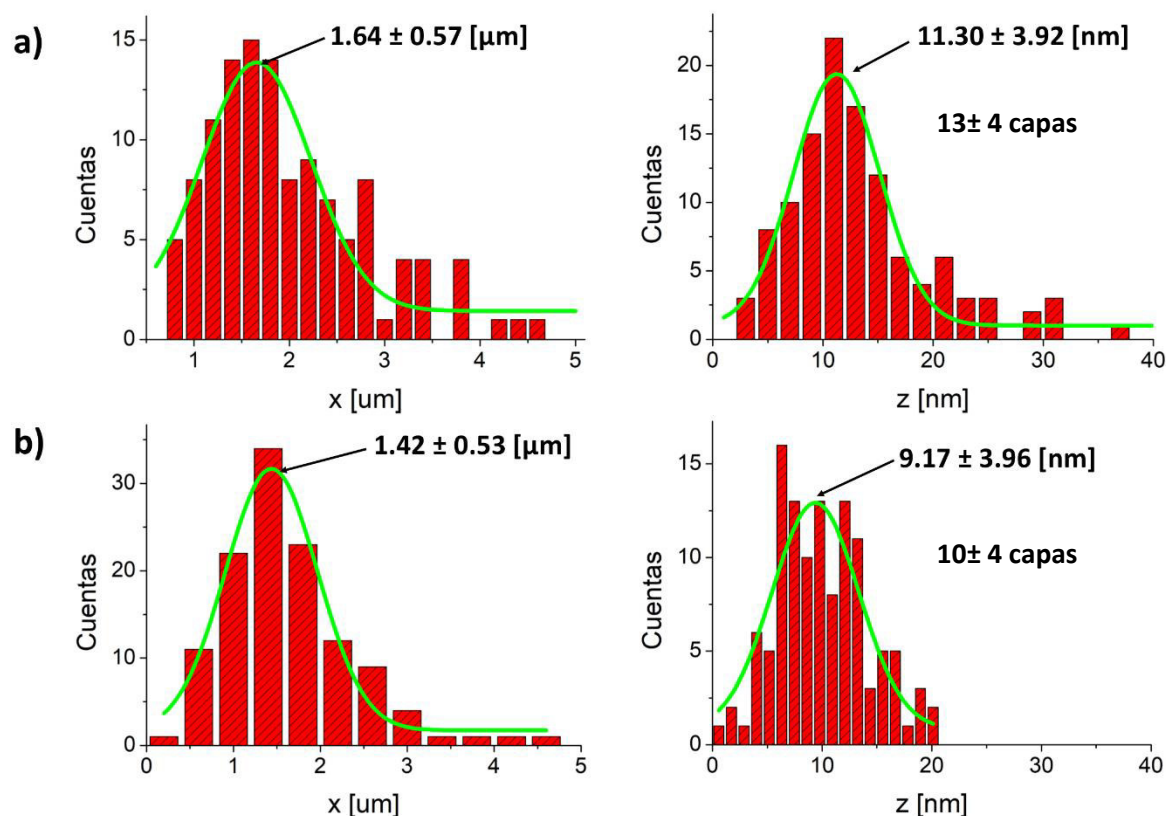


Figura 3. 3 Histogramas de longitud y espesor de las nanohojas de grafeno a) muestra P b) muestra P2. Las imágenes de la izquierda corresponden a las distribuciones de longitudes de las nanohojas y las de la derecha corresponden a las distribuciones en espesor de las nanohojas. Cada histograma se acompaña de su ajuste gaussiano

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE GRAFENO

Las dispersiones P y P2 de nanohojas de grafeno fueron usadas para la fabricación de electrodos de grafeno, para su posterior uso en la caracterización eléctrica de uniones moleculares. Estos electrodos fueron depositados según lo descrito en la sección 2.2. Después de su deposición sobre un sustrato de mica previamente exfoliado, se estudió la topografía de las películas de grafeno con la ayuda de un AFM. El objetivo de este estudio fue determinar las condiciones adecuadas para obtener un recubrimiento lo más uniforme posible y con pocos agregados. Se inició el estudio con la dispersión P; para la cual se usaron dos concentraciones

diferentes: $0.041 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ y $0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Se realizó una deposición consecutiva de tres capas de grafeno. La Figura 3.4 muestra la morfología de estas deposiciones. Usando una concentración de $0.041 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ se obtuvo un recubrimiento promedio de 13.35%; mientras que usando $0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ se obtuvo un recubrimiento de 46.99%. Estos resultados muestran que la mayor concentración conlleva a un mayor recubrimiento, sin que se observe la presencia de agregados demasiado grandes. Sin embargo, es necesario lograr un mayor recubrimiento para su uso como electrodos. Con este objetivo, se evaluó la morfología de deposiciones a una concentración de $0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ pero con un mayor número de capas. En la Figura 3.5 se muestra la morfología de los electrodos obtenidos mediante la deposición de 3, 5, 8, 10 y 13 capas consecutivas de grafeno.

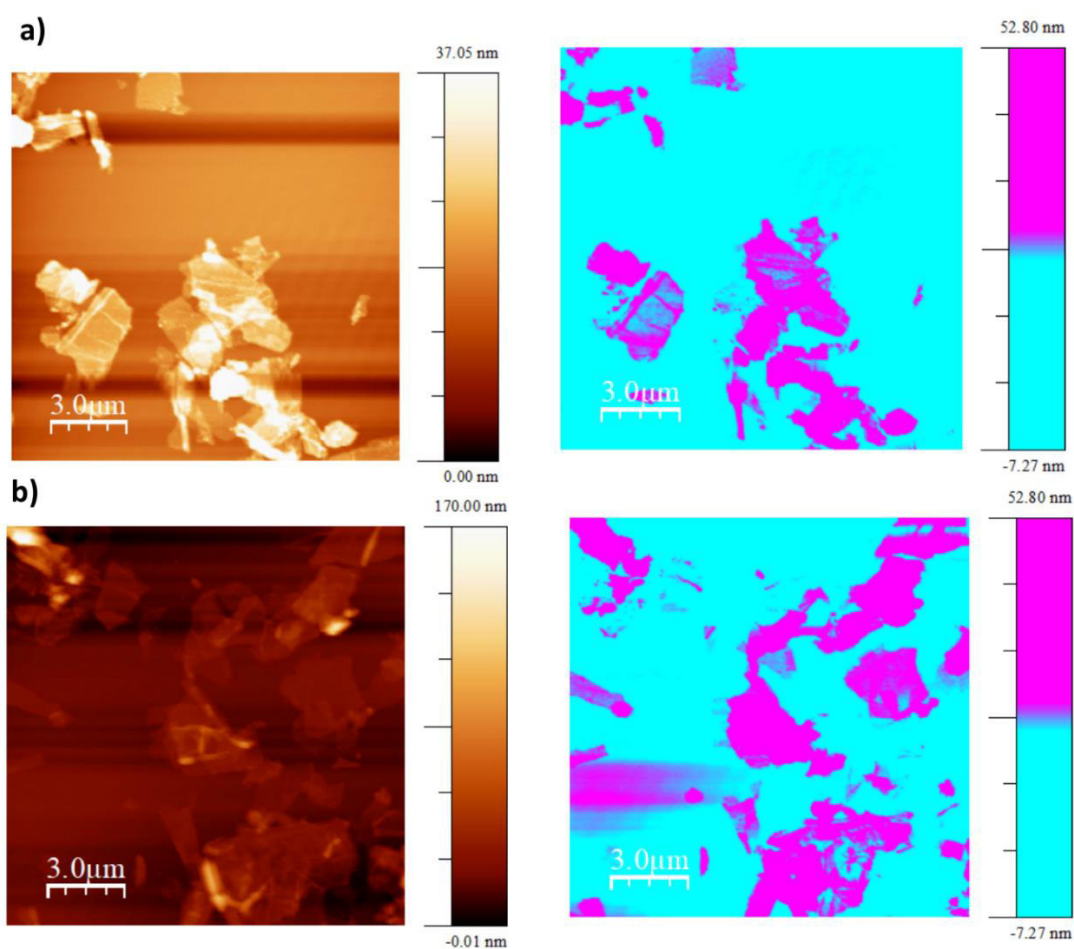
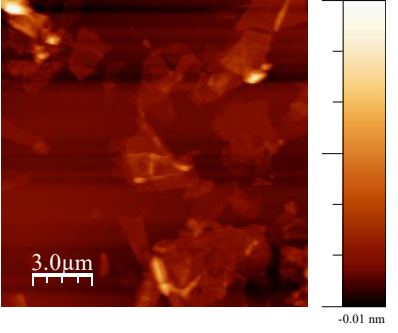
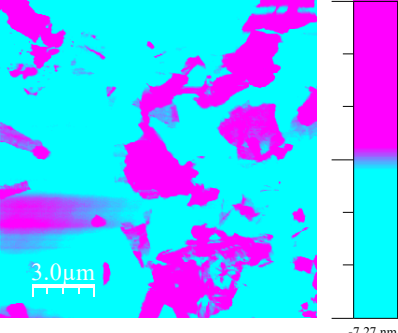
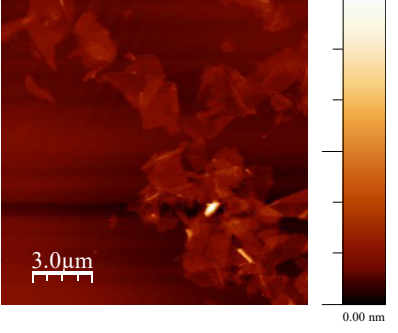
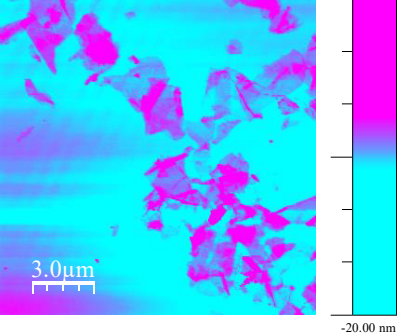
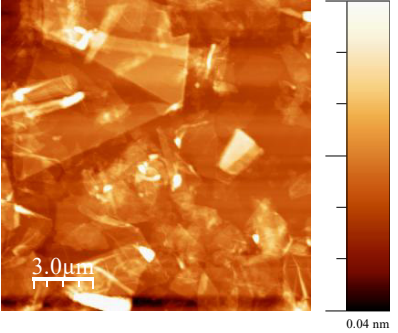
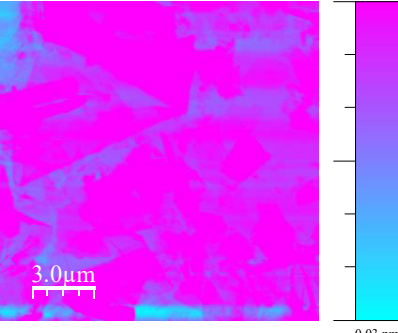
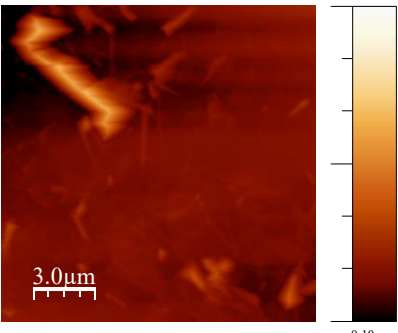
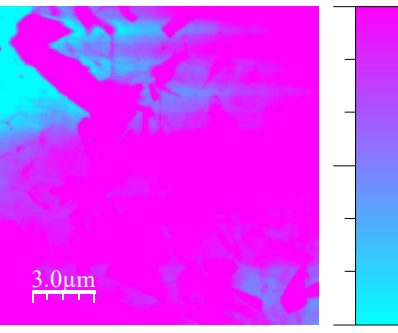


Figura 3. 4 a) Imagen $15 \times 15 \mu\text{m}$ de la muestra P ($0.041 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) con deposición de 3 capas con su respectiva representación contrastada b) Imagen $15 \times 15 \mu\text{m}$ de la muestra P ($0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) con su representación contrastada.

Núm. de capas	Representación normal	Representación contrastada	Promedio de recubrimiento
3			46.49%
5			58.34%
8			81.38%
10			84.83%

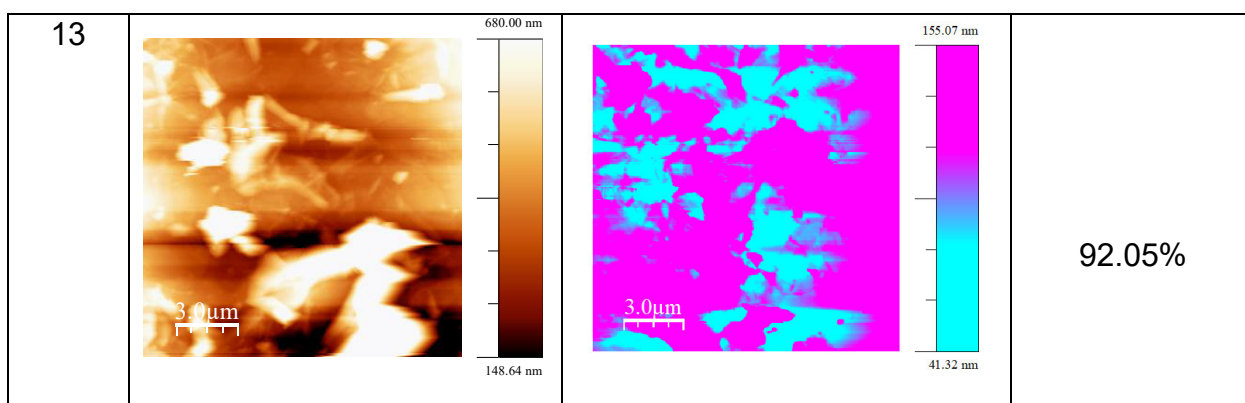


Figura 3. 5 Imágenes AFM de tamaño 15x15 μm correspondientes a los diferentes tipos de recubrimiento estudiados usando la dispersión P a una concentración de $0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ con su respectiva representación contrastada y porcentaje promedio de recubrimiento.

La Figura 3.5 muestra que a medida que se incrementa el número de capas, se tiene un mayor recubrimiento (superior al 80%). Sin embargo, con 10 y 13 capas se observa la formación de agregados que podrían, por un lado, disminuir la conductividad del material, y por otro, afectar en la formación de las uniones moleculares. Por su parte, la deposición de 8 capas de material P (a $0.32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) presenta un recubrimiento alto y sin la presencia de agregados masivos. Por lo tanto, esta deposición fue seleccionada como la adecuada para la obtención de los electrodos a partir de la dispersión P. Se realizó un estudio similar al anterior para evaluar las mejores condiciones de deposición del material P2 a una concentración de $0.11 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Es importante mencionar que no se puede usar mayores concentraciones ya que la dispersión P2 se obtiene a $0.11 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ y resulta inviable obtener una concentración mayor de este material. La Figura 3.6 muestra las imágenes de AFM para los electrodos construidos con la dispersión P2 ($0.11 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) usando 8 y 16 capas consecutivas. Los resultados muestran que con 8 capas se tiene un bajo recubrimiento; por su parte, a 16 capas se obtiene un recubrimiento importante (superior al 80%), con pequeños agregados que inician a aparecer. Por este motivo, se seleccionó como adecuada esta deposición.

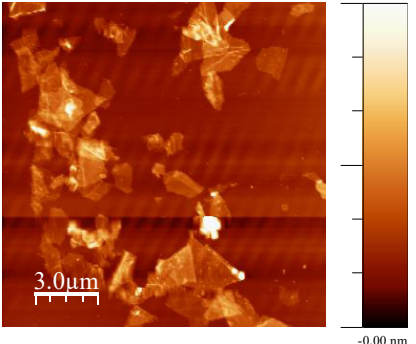
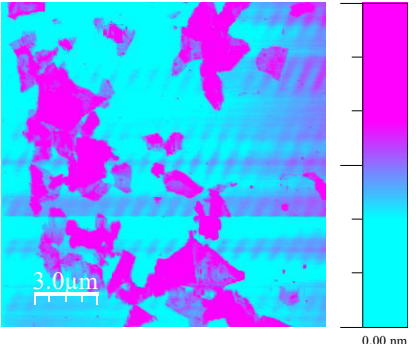
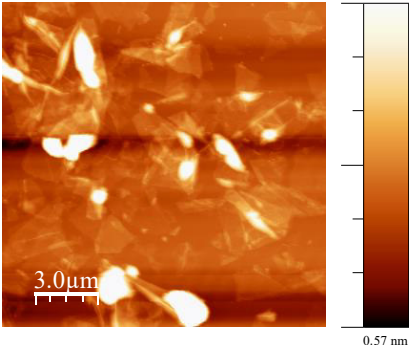
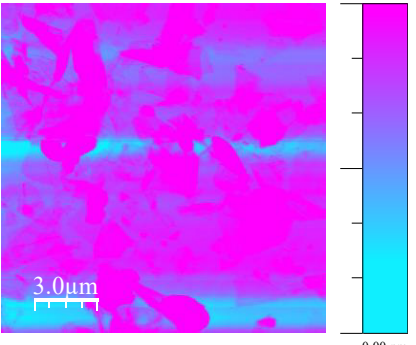
Núm. de capas	Representación normal	Representación contrastada	Promedio de recubrimiento
8			19.49%
16			86.29%

Figura 3. 6 Imágenes AFM de tamaño $15 \times 15 \mu\text{m}$ correspondientes a los diferentes tipos de recubrimiento estudiados usando la dispersión P2 a concentración de $0.11 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ con su respectiva representación contrastada y porcentaje promedio de recubrimiento

Una vez determinadas las mejores condiciones para la deposición de las películas de grafeno (P y P2) sobre mica, se realizaron las mismas deposiciones sobre sustratos de oro. Esto con el objetivo de construir así los electrodos a usarse en las uniones moleculares. De esta forma, se depositaron 8 y 16 capas de las dispersiones P ($0.32 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) y P2 ($0.11 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$), respectivamente, sobre sustratos de oro. Como se mencionó en la sección 2.2, los sustratos de oro fueron obtenidos mediante la evaporación de 50 nm de oro sobre mica previamente exfoliada. Se estudió la morfología de estos electrodos mediante un STM, el cual permite una visualización de los electrodos a escala atómica. Se tomaron varias imágenes, en distintos lugares de un mismo sustrato y usando diferentes muestras. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran imágenes representativas de esta caracterización. En estas

imágenes se observa la estructura hexagonal, característica del grafeno multicapa, con un parámetro de red de 0.28 nm y 0.24 nm para el material P y P2, respectivamente. Este resultado es consistente con la estructura ideal del grafeno multicapa (Figura 3.9), donde se tiene un parámetro de red de 0.246 nm . [77].

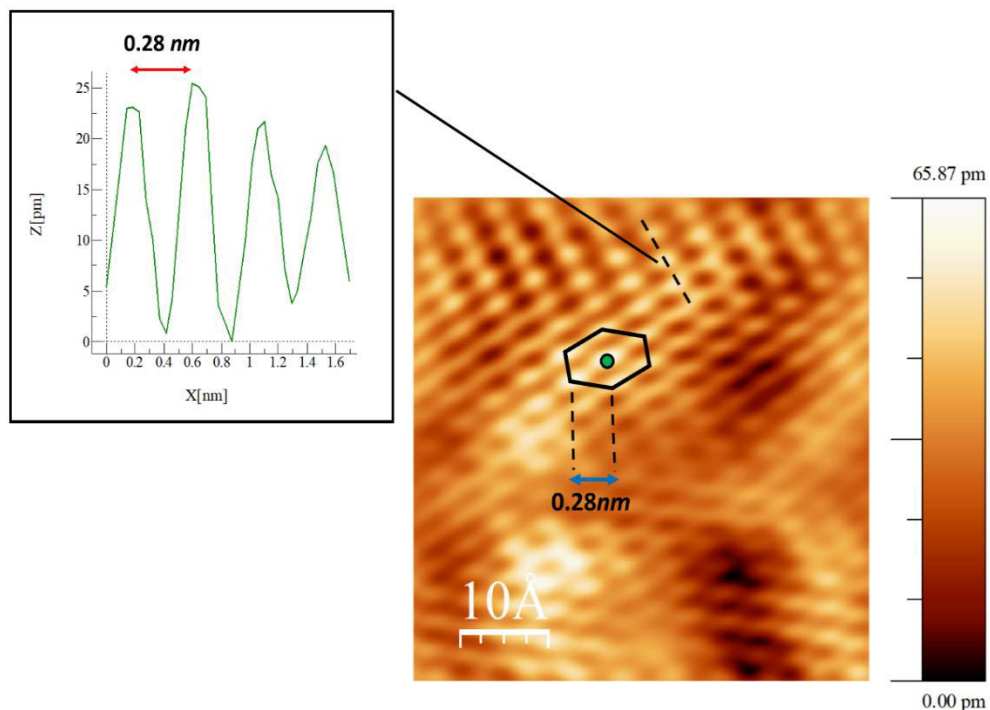


Figura 3. 7 Imagen $5 \times 5 \text{ nm}$ de un electrodo de grafeno P obtenida mediante un STM a corriente y voltaje constantes (3 nA , 0.03 V)

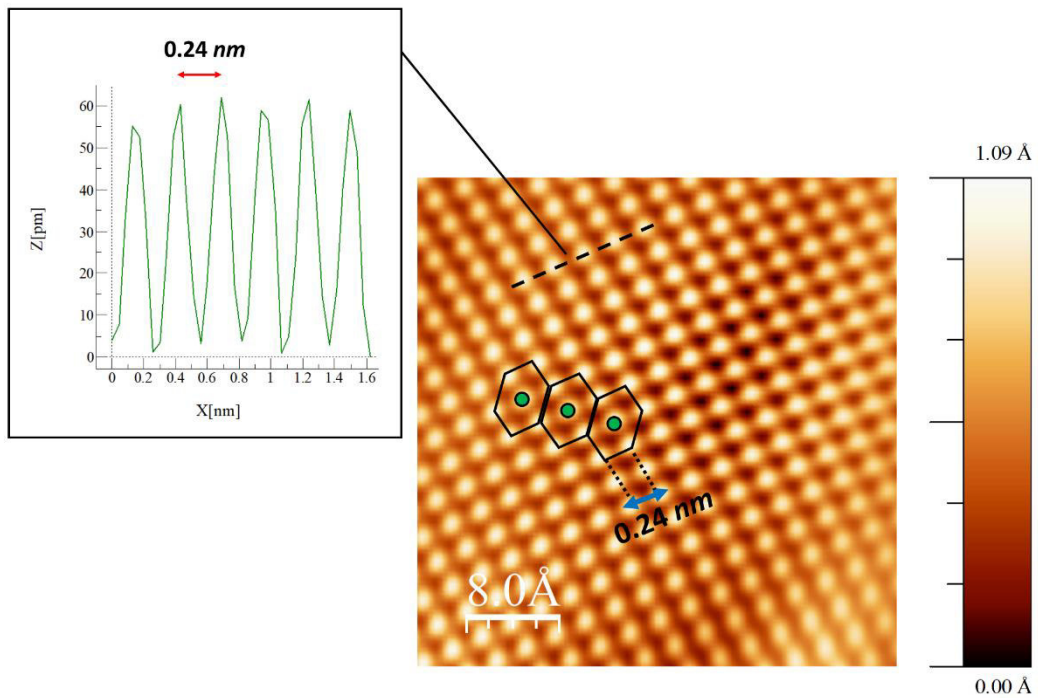


Figura 3. 8 Imagen de $4 \times 4 \text{ nm}$ de un electrodo de grafeno P2 obtenida con el STM con el modo corriente y voltaje constantes (30 nA , 0.03 V).

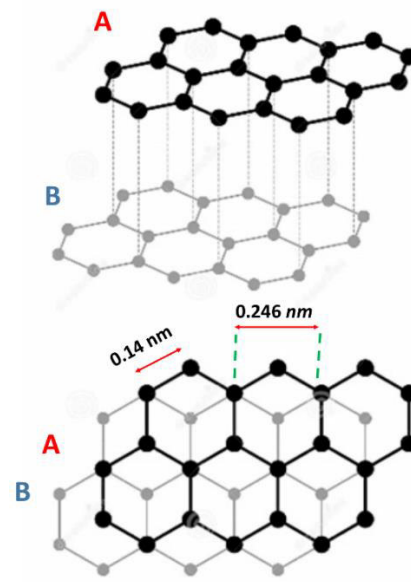


Figura 3. 9 Estructura ideal del grafeno multicapa, formado por el apilamiento de la monocapa A y la monocapa B. La estructura hexagonal se visualiza al considerar las posiciones donde átomos de la capa A y de la capa B se ubican uno sobre otro.

En la Figura 3.10 se muestra la imagen tomada mediante STM de la morfología de un electrodo de oro, donde se visualiza la formación de terrazas de oro de orientación [1 1 1]. Al comparar las superficies de oro con las de grafeno depositado, se puede notar la diferencia morfológica producto de la deposición. Estos resultados muestran que los electrodos de grafeno (P y P2) poseen la morfología superficial esperada para el grafeno multicapa, con zonas planas, lo que permite su uso en la fabricación y caracterización de uniones moleculares.

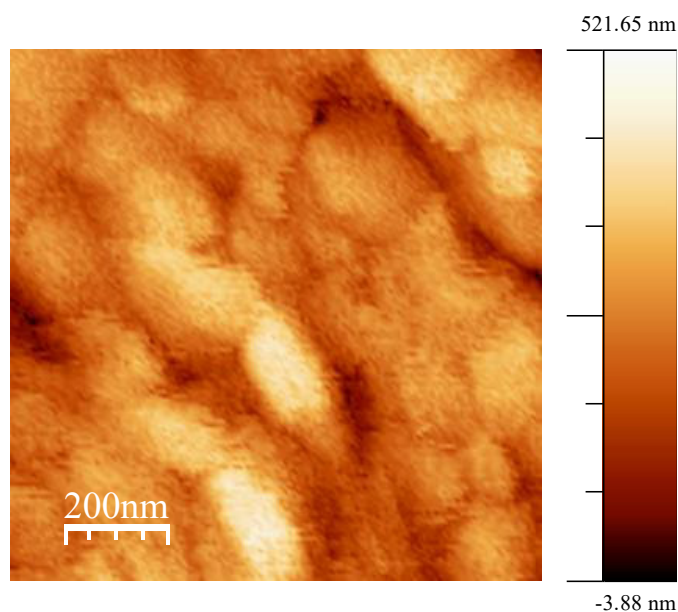


Figura 3. 10 Imagen 1x1 μm del electrodo de oro obtenida mediante el STM. En la imagen se puede observar la morfología del electrodo, con las terrazas de oro propias de la deposición mediante evaporación.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS UNIONES MOLECULARES

Las uniones moleculares oro-BD-grafeno fueron caracterizadas mediante las técnicas $I(s)$ y STM-BJ, descritas anteriormente. Para ello se usaron los electrodos tanto de oro como de grafeno, P y P2, depositados sobre oro. En todos los electrodos se depositó la molécula (BD) mediante autoensamblaje (sección 2.4.1). Para realizar adecuadamente la caracterización eléctrica de uniones moleculares, es necesario determinar la distancia inicial (s_0) entre el sustrato y la punta del STM.

Esta distancia corresponde a la posición a la cual se inicia el desplazamiento de la punta del STM al aplicar las técnicas, tanto $I(s)$ como STM-BJ. El valor s_0 depende de la corriente túnel que circula por la punta y del potencial aplicado entre la punta y el sustrato; es decir, si definimos tanto la corriente como el potencial aplicado, I_0 y U_t (conocidos como los parámetros de ajuste del STM), la punta estará a una distancia, s_0 , de la muestra; la cual puede conocerse si se lleva a cabo un proceso de calibración. A continuación, se detalla este proceso de calibración: [78-83]

- i) Se obtienen curvas de corriente (I) vs. desplazamiento de la punta (s) sobre distintos puntos de la muestra a estudiar, usando valores determinados de I_0 y U_t (40 nA, 0.6 V). De todas estas curvas $I(s)$, se seleccionan únicamente las que muestren la ausencia de una unión molecular; es decir, curvas que presentan un decaimiento exponencial monótono de la corriente (I) a medida que la punta del STM es alejada de la muestra (Figura 3.11a).
- ii) Se genera una representación semilogarítmica, $\ln(I)$ vs. s , de las curvas $I(s)$ seleccionadas. El valor medio de la pendiente del ajuste lineal de estas curvas dentro del rango de interés corresponde al valor de $d \ln(I)/ds$ (Figura 3.11b). Usando las curvas de este estudio, se obtuvieron valores de: 10.69, 18.09 y 16.41 para el oro, el grafeno P y el grafeno P2, respectivamente.
- iii) Finalmente, se aplica la ecuación 3.1, que supone que la conductancia en el punto (hipotético) en el que la punta del STM hace contacto con el sustrato metálico corresponde al *quantum* de conductancia, G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu S$). De este modo, conociendo el valor de $d \ln(I)/ds$, se puede determinar la distancia s_0 a la cual se ubica la punta respecto del sustrato a valores definidos de I_0 y U_t . Se encontró la distancia s_0 para las distintas muestras usadas, usando como parámetros de ajuste $I_0=40$ nA y $U_t=0.6$ V. Estos resultados se muestran en la tabla 3.1.

$$S_0 = \frac{\ln(G_0 * \frac{U_0}{I_0})}{\frac{d \ln(I)}{ds}} \quad (\text{Ec 3.1})$$

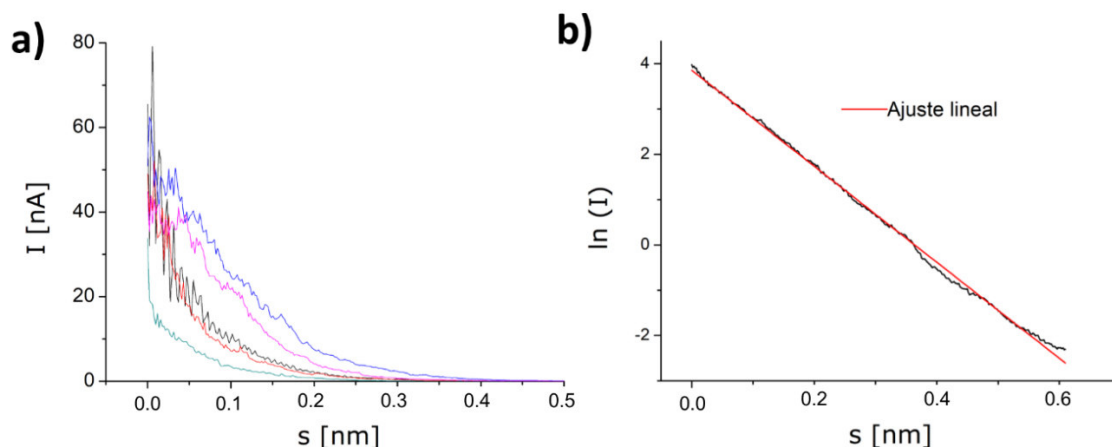


Figura 3. 11 a) Curvas $I(s)$ representativas sin la formación de la unión molecular b) Curva promedio $\ln(I)$ vs. s , con su respectivo ajuste lineal.

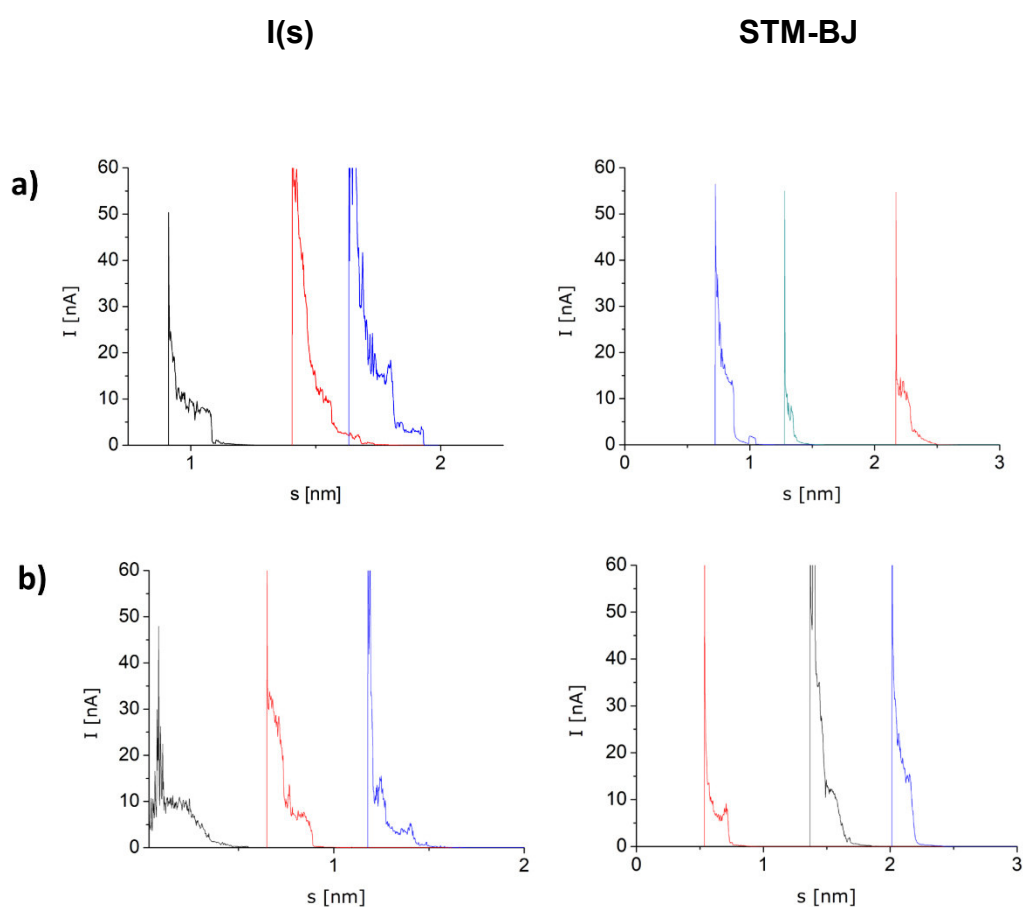
Material	S_0 [nm]
Oro	0.67
P	0.39
P2	0.43

Tabla 3. 1 Distancia s_0 para los electrodos de oro, grafeno P y grafeno P2.

Una vez conocida la distancia s_0 , a parámetros de ajuste conocidos, $I_0=40$ nA y $U_t=0.6$ V, para cada uno de los electrodos usados, se procedió a aplicar la técnica $I(s)$ para el estudio de uniones moleculares con estos mismos parámetros de ajuste. Esto debido a que la molécula, BD, tiene una longitud de 1.05 nm; lo que indica que puede formar las uniones moleculares a los parámetros de ajuste indicados. También, se consideró una distancia máxima de retracción de la punta del STM de 2 nm, ya que así se asegura la ruptura de la unión molecular en el proceso de retroceso de la punta. Estos parámetros de ajuste también son apropiados para aplicar la técnica STM-BJ. En este caso, para asegurar el choque de la punta del STM contra la superficie del electrodo, se estableció un acercamiento de 2 nm hacia

el electrodo previo a la adquisición de datos. Realizado este acercamiento, se inicia la adquisición de datos mientras la punta es retraída una distancia de 3 *nm*.

Con las consideraciones mencionadas, se obtuvieron cientos de curvas $I(s)$ sobre cada uno de los electrodos (oro, P y P2) en presencia de la molécula, y usando las técnicas $I(s)$ y STM-BJ. Estas curvas presentan, como era lo esperado, dos tipos de formas. El primer caso, donde se observa un decaimiento exponencial de la corriente a medida que la punta se retrae, corresponde a las curvas que no presentan la unión molecular (Figura 3.11a). Estas curvas, obtenidas mediante la técnica $I(s)$, son las mismas usadas en el proceso de calibración descrito anteriormente. Por otro lado, cuando se forma la unión molecular, se obtienen curvas $I(s)$ con una meseta característica. En la Figura 3.12 se pueden observar algunos ejemplos de estas curvas.



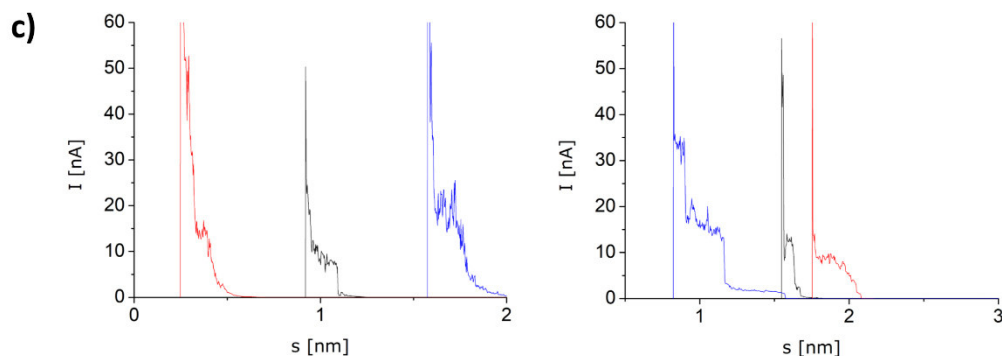


Figura 3. 12 Curvas $I(s)$ representativas correspondientes a eventos con formación molecular utilizando la técnica $I(s)$ (izquierda) y STM-BJ (derecha) para las uniones a) oro-BD-oro, b) P-BD-oro y c) P2-BD-oro

A partir de 100 curvas procedentes de la formación de la unión molecular, para cada sustrato y para cada técnica, se construyeron los histogramas de conductancia para las distintas uniones moleculares. Para esto se consideró que la conductancia (C) puede calcularse a partir de $C=I/U_t$, siendo I la corriente registrada en las curvas $I(s)$. Para poder comparar con otros estudios, la conductancia fue calculada en unidades del *quantum* de conductancia, G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu S$). Las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 muestran los histogramas construidos. Estos histogramas presentan distintos picos, correspondientes a la formación de uniones moleculares con distintas geometrías en la unión molécula-electrodo. Si la molécula se ubica en una irregularidad de la superficie del electrodo, en forma de escalón, se conduce a un tipo de transporte de carga. Por su parte, si la molécula se ubica sobre un sector plano del electrodo (terrace), se obtiene otro tipo de conductancia. Es importante mencionar que este efecto ocurrirá en ambos electrodos, tanto sustrato como punta del STM. [74]

Los histogramas característicos de la unión oro-BD-oro muestran la formación de distintos picos de conductancia. Mediante la técnica $I(s)$ (Figura 3.13a) se observa un pico ancho, centrado a $17.30 \times 10^{-5} G_0$, correspondiente al valor medio de conductancia (denominado en este trabajo como tipo M). Este valor es consistente con la conductancia evaluada para esta unión molecular en otros estudios. [83]

Asimismo, se observa la formación de un hombro en $5.10 \times 10^{-5} G_0$; indicativo de la presencia de una menor conductancia (tipo L). La técnica STM-BJ permite definir de mejor manera este menor valor de conductancia; así, la Figura 3.13b, muestra la presencia de un pico definido a $3.50 \times 10^{-5} G_0$; correspondiente a la conductancia tipo L. Finalmente, la Figura 3.13b muestra la presencia de un pico pequeño, por encima de $11 \times 10^{-5} G_0$, relativo a la conductancia tipo M. El valor de conductancia tipo M obtenido con STM-BJ es ligeramente inferior al obtenido mediante la técnica I(s). Esto puede suceder debido a las diferencias en cómo se forman los contactos y cómo se reorganizan los átomos de oro durante el choque de la punta del STM sobre la muestra, lo que da como resultado una distribución diferente de las configuraciones de contacto favorecidas. [84,85]

Por su parte, los histogramas de la unión oro-BD-grafeno P (Figura 3.14a) presentan dos valores definidos de conductancia. La conductancia tipo M, a un valor de $6.82 \times 10^{-5} G_0$, se define claramente en la técnica I(s), mientras que la tipo L, a un valor de $2.22 \times 10^{-5} G_0$, se define claramente mediante la técnica STM-BJ. Asimismo, la Figura 3.14b muestra que el histograma correspondiente a la técnica STM-BJ presenta un pequeño hombro a un valor de aproximadamente el doble de la conductancia tipo L; es decir a $4.93 \times 10^{-5} G_0$, aproximadamente. Este pico satélite (L2) se atribuye a la formación de una unión molecular con dos moléculas paralelas ancladas entre los electrodos, configuración favorecida por la pequeña separación entre la punta del STM y el sustrato. [86]

Finalmente, la unión oro-BD-grafeno P2 también presenta distintos valores de conductancia (Figura 3.15). La conductancia tipo L se observa con claridad tanto en la técnica I(s), a $5.84 \times 10^{-5} G_0$, como en la STM-BJ a $5.62 \times 10^{-5} G_0$. Estos valores de conductancia también presentan un pico satélite, L2, (en ambas técnicas) a aproximadamente el doble de su valor. Finalmente, se puede notar la formación de pequeños picos de conductancia tipo M, a $17.63 \times 10^{-5} G_0$ y $18.33 \times 10^{-5} G_0$ usando las técnicas I(s) y STM-BJ, respectivamente. Estos valores registrados para la conductancia tipo M son coherentes con los valores registrados por Tao S. y cols., [78] para la unión oro-BD-grafeno, usando grafeno depositado sobre níquel

mediante CVD ($23.8 \times 10^{-5} G_0$). Los resultados de la caracterización eléctrica de las uniones moleculares estudiadas se resumen en la tabla 3.2.

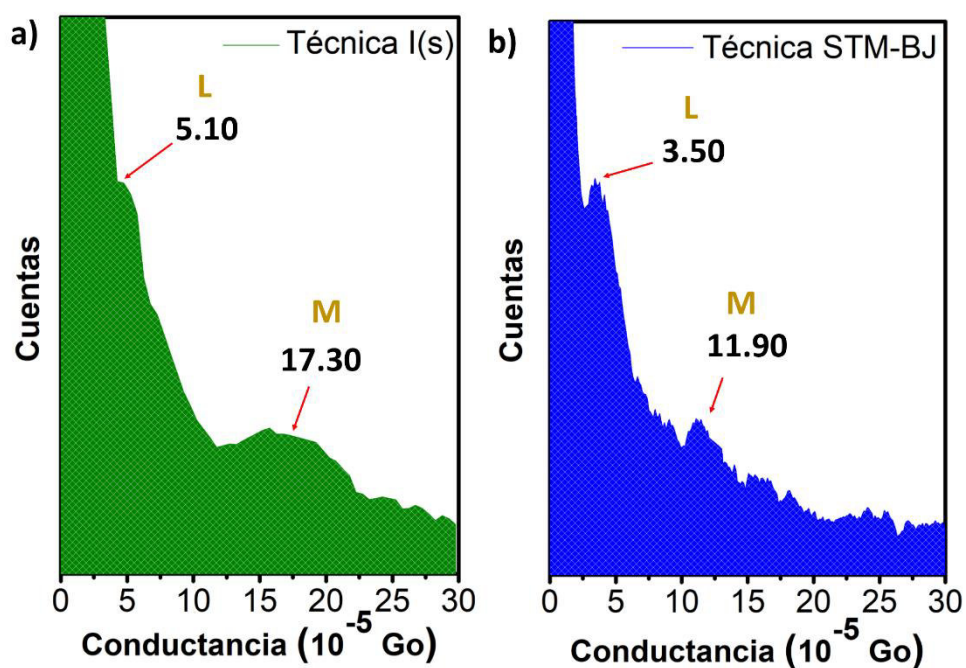


Figura 3. 13 Histogramas de conductancia para la técnica a) I(s) y b)STM-BJ obtenidos con 100 curvas I(s) para la unión oro-BD-oro a corriente y altura constante (40 nA, 0.6 V)

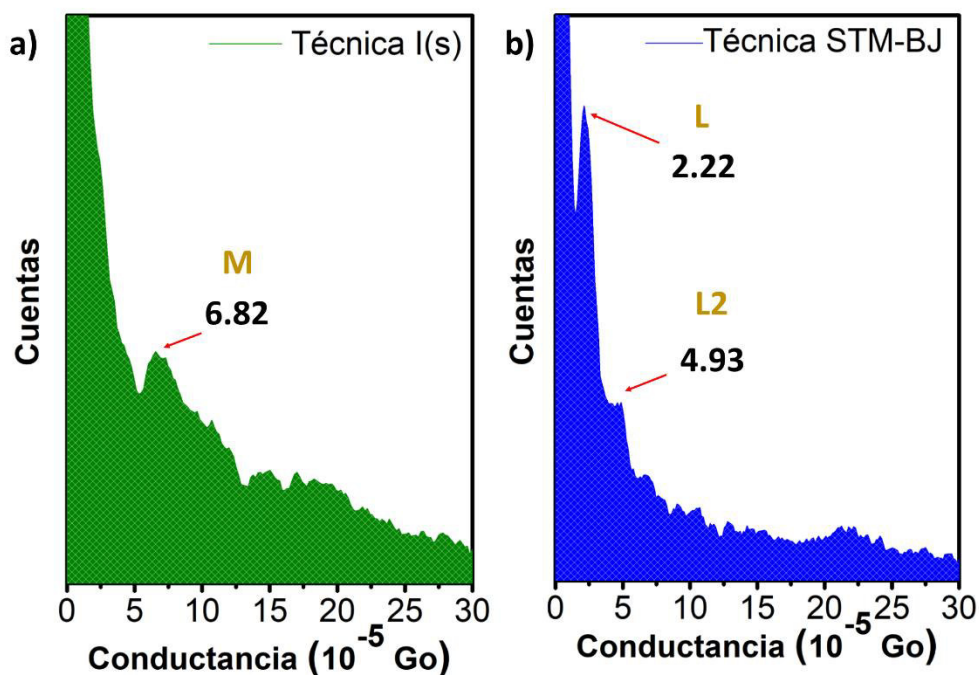


Figura 3. 14 Histogramas de conductancia para la técnica a) I(s) y b) STM-BJ obtenidos con 100 curvas I(s) para la unión oro-BD-grafeno P a corriente y altura constante (40 nA, 0.6 V)

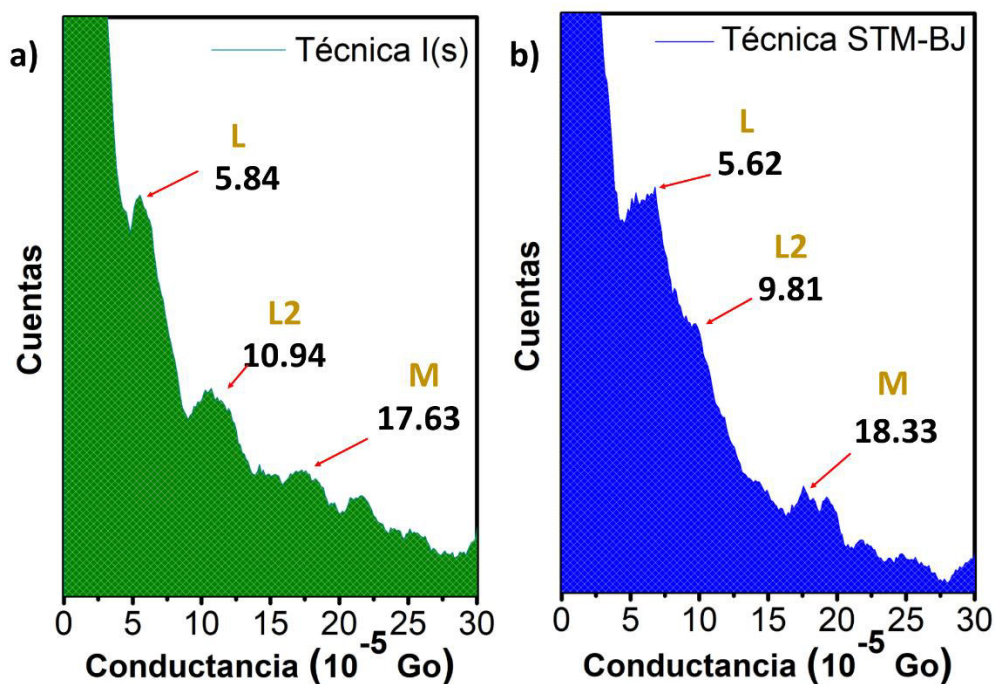


Figura 3. 15 Histogramas de conductancia para la técnica a) I(s) y b) STM-BJ obtenidos con 100 curvas I(x) para la unión oro-BD-grafeno P2 a corriente y altura constante (40 nA, 0.6 V)

Unión	Pico	Técnica I(s)	Técnica STM-BJ
Oro-BD-oro	L	$5.10 \times 10^{-5} G_0$	$3.50 \times 10^{-5} G_0$
	M	$17.30 \times 10^{-5} G_0$	$11.90 \times 10^{-5} G_0$
P-BD-oro	L	-	$2.22 \times 10^{-5} G_0$
	L2	-	$4.93 \times 10^{-5} G_0$
	M	$6.82 \times 10^{-5} G_0$	-
P2-BD-oro	L	$5.84 \times 10^{-5} G_0$	$5.62 \times 10^{-5} G_0$
	L2	$10.94 \times 10^{-5} G_0$	$9.81 \times 10^{-5} G_0$
	M	$17.63 \times 10^{-5} G_0$	$18.33 \times 10^{-5} G_0$

Tabla 3. 2 Valores de conductancia para las uniones moleculares a base de grafeno y oro obtenidos a partir de las técnicas I(s) y STM-BJ.

La caracterización eléctrica muestra que el uso del grafeno más disperso en espesor (muestra P) como uno de los electrodos conduce a valores menores de conductancia (tanto tipo L como M) en las uniones moleculares. Esto puede estar asociado a: *i)* el débil acoplamiento en la interfaz molécula-grafeno, correspondiente a la fisisorción de la molécula sobre el grafeno; y, *ii)* el incremento en la resistencia eléctrica del electrodo, debido a que se encuentra constituido por nanohojas de grafeno de un número elevado de capas. Esto último se justifica en base a experimentos previos, donde se demuestra que el grafeno más disperso presenta una resistencia eléctrica ($10.30 \text{ K}\Omega/\square$) mayor que el grafeno menos disperso ($5.81 \text{ K}\Omega/\square$). [76] Sin embargo, al usar el grafeno menos disperso (muestra P2) como electrodo, los valores de conductancia de las uniones moleculares se incrementan respecto al grafeno más disperso (muestra P); llegando a presentar valores similares a los obtenidos con el electrodo de oro. Esto está en correspondencia con la baja resistencia eléctrica presentada por el grafeno menos disperso respecto al más disperso.

Estos resultados indican que tanto las nanohojas con una amplia distribución de espesores (muestra P) obtenidas mediante exfoliación electroquímica de grafito, como las nanohojas de una menor dispersión en espesores (muestra P2), obtenidas al aplicar el proceso LCC sobre la muestra P, son alternativas viables para la construcción de electrodos no metálicos para el estudio de uniones moleculares. En especial, las nanohojas de menor dispersión (P2) conducen a valores más altos de conductancia; mostrando el beneficio de seleccionar el material de acuerdo a su espesor, previo al uso en este tipo de aplicaciones.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- El método de exfoliación electroquímica de grafito permite obtener nanohojas de grafeno con una amplia dispersión de espesores. Esta dispersión puede ser disminuida al aplicar la técnica LCC al material previamente obtenido por exfoliación electroquímica. Estas nanohojas, con alta dispersión (sin LCC) y baja dispersión (con LCC) en espesores, son una alternativa de bajo costo para la fabricación de dispositivos electrónicos; entre ellos, las uniones moleculares que sirven de base para el desarrollo de la electrónica molecular.
- La técnica “*spray-coating*” permite depositar nanohojas de grafeno a modo de electrodo, con un alto recubrimiento y baja formación de agregados. Sobre estos electrodos se pueden depositar moléculas de la familia de los tioles mediante autoensamblaje. La interacción que fomenta la unión molécula-grafeno es de tipo físico, generándose así una fisisorción.
- El STM marca Nanosurf NaioSTM, disponible en el Laboratorio de Materia Condensada permite estudiar la morfología de materiales a nivel atómico; y a su vez, permite formar uniones electrodo-molécula-electrodo y, así, estudiar *in situ* el transporte de carga a través de estas uniones usando las técnicas I(s) y STM-BJ. Las técnicas I(s) y STM-BJ son complementarias y permiten evaluar los diferentes valores de conductancia que aparecen debido a las diferentes geometrías en la unión molécula-electrodo.
- En general, las uniones oro-BD-grafeno P presentaron valores menores de conductancia, tanto tipo L como tipo M, comparado con las uniones oro-BD-oro. Por su parte, las uniones oro-BD-grafeno P2 presentaron conductancias comparables a las uniones oro-BD-oro. Estos resultados muestran que la disminución en la dispersión de espesores de las nanohojas de grafeno,

particularmente la promovida por la técnica LCC, permite la formación de uniones moleculares altamente conductoras, similares a las obtenidas a partir de electrodos metálicos (oro).

- Los resultados de este trabajo demuestran que tanto el tipo de interacción en la unión molécula-grafeno como las propiedades eléctricas del grafeno juegan un papel importante en el transporte de carga a través de las uniones moleculares. Una unión débil, como lo es la fisisorción comparado a la quimisorción, conduce a valores de menor conductancia. Asimismo, resistencias eléctricas menores del electrodo, como lo es la presentada por las nanohojas seleccionadas en espesor respecto a las sin seleccionar, conducen a conductancias mayores.

4.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar la dispersión P2 para futuros experimentos en los que se utilice electrodos de grafeno para el estudio de uniones moleculares y de otras aplicaciones electrónicas.
- Se sugiere ampliar el estudio aquí realizado utilizando diferentes parámetros de ajuste del STM, en especial el potencial entre la punta del STM y el sustrato (U_t) para explorar el comportamiento de la conductancia en la unión molecular en función de este potencial.
- Se recomienda recopilar una mayor cantidad de datos para mejorar la definición de los picos de conductancia en los histogramas, así como también, para poder obtener la dispersión (error) de los valores de conductancia a partir de los histogramas construidos.
- Se recomienda explorar nuevas técnicas para la deposición de las nanohojas de grafeno, por ejemplo: “*spin-coating*” o la técnica de Langmuir-Blodgett; que permitan obtener electrodos de grafeno más homogéneos y con un recubrimiento total del sustrato.

- Se recomienda usar grafeno obtenido mediante otras técnicas; entre ellas CVD, con la finalidad de comparar las conductancias de las uniones moleculares dependiendo del tipo y características morfológicas del grafeno usado.

5 REFERENCIAS

[1] Moore G., Cramming more components onto integral circuits, *Electronics*, vol. 38, n. ° 8, 1995. DOI: 10.1109/N-SSC.2006.4785860

[2] Aalst W., Data Scientist: The Engineer of the Future, *Enterprise Interoperability*, vol. 6, pp.13-26, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-04948-9_2

[3] Mehta H. y Kaur H., Study on Impact of Parasitic Capacitance on Performance of Graded Channel Negative Capacitance SOI FET at High Temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 66, pp. 2904 – 2909, 2019. DOI: 10.1109/TED.2019.2917775

[4] McCreery R.L., Yan H., y Bergren A.J, A critical perspective on molecular electronic junctions: there is plenty of room in the middle, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, n. ° 4, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CP43516K>

[5] Zhang J.L., Zhong J.Q., Lin J.D., Hu W.P., Wu K., Xu G.Q., Wee A.T.S. y Chen W., Towards single molecule switches, *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, n. ° 10, pp. 2998, 2015. DOI: 10.1039/C4CS00377B

[6] Mann B, Kuhn H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *Journal of Applied Physics*, vol. 42, n. ° 11, pp. 4398-405, 1971. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1659785>

[7] Aviram A, Ratner M.A., Molecular Rectifiers. *Chemical Physics Letters*, vol. 29, n° 2, pp. 277-83, 1974. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1)

[8] Lortscher E., Wiring molecules into circuits, *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 381-384, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.105>

- [9] Tao N.J., Electron transport in molecular junctions, *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp.173-181, 2016. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814287005_0019
- [10] Wold D. y Frisbie D., Fabrication and Characterization of Metal–Molecule–Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, n° 23, pp. 5549–5556, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0101532>
- [11] Bumm L., Arnold J., Cygan M., Dunbar T., Burgin T. y Jones L., Are Single Molecular Wires Conducting? *Science*, vol. 271, n°5256, pp. 1705-1707, 1996. DOI: [10.1126/science.271.5256.1705](https://doi.org/10.1126/science.271.5256.1705)
- [12] Forzani E., He H., Hihath J., Lindsay S., Penner R., Wang S., y Xu B, Moving Electrons Purposefully through Single Molecules and Nanostructures: A Tribute to the Science of Professor Nongjian Tao (1963–2020), *ACS Nano*, vol. 14, n° 10, pp. 12291–12312, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c06017>
- [13] Ratner M., A brief history of molecular electronics, *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 378-381, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.110>
- [14] Reed M.A., Zhou C., Muller C.J., Burgin T.P. y Tour J.M, Conductance of a Molecular Junction, *Science*, vol.278, n. ° 5336, pp. 252-254, 1997. DOI: [10.1126/science.278.5336.252](https://doi.org/10.1126/science.278.5336.252)
- [15] Frisenda R., Tarkuç S., Galán E., Perrin M.L, Eelkema R., Grozema F. y van der Zant H., Electrical properties and mechanical stability of anchoring groups for single-molecule electronics, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 1558, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.159>
- [16] Zhou Y., Peng Z.L, Sun Y.Y., Wang L, Niu Z.N. y Zhou X.S., Conductance measurement of pyridyl-based single molecule junctions with Cu and Au contacts,

Nanotechnology, vol. 24, n. ° 46, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/46/465204>

[17] Sen A. y Kaun, C., Effect of Electrode Orientations on Charge Transport in Alkanedithiol Single-Molecule Junctions, ACS Nano, vol. 4, pp. 6404–6408, 2010

[18] Beebe J.M., Kim B., Frisbie C.D. y Kushmerick J.G., Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy. ACS Nano, vol. 2, n. ° 5, pp. 827-832, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn101840a>

[19] He C., Zhang Q., Tao S., Zhao C.Z, Zhao C., Su W., Dappe Y., Nichols J.R y Yang L., Carbon-contacted single molecule electrical junctions, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 20, n. ° 38, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CP02877J>

[20] Sun H., Jiang Z., Xin N., Guo X. y Hou S., Liao J., Efficient fabrication of stable graphene-molecule-graphene single-molecule junctions at room temperature, ChemPhysChem, vol. 19, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201800220>

[21] Hüser F. y Solomon G.C., Electron transport in molecular junctions with graphene as protecting layer, Journal of Chemical Physics, vol.143, n. ° 21 , 2015. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4936409>

[22] Geim A.K. y Novoselov K.S., The rise of graphene Nature Materials, vol. 6, pp. 183–191, 2007. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002

[23] Moscatello J. P., Prasad A., Chintala R. y Yap Y.K., A simple scheme of molecular electronic devices with multiwalled carbon nanotubes as the top electrodes., Carbon, vol. 50, n.º 10, pp. 3530-3534, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.021>

[24] Seo S., Min M., Lee S.M., y Lee H., Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes, Nature Communications, vol. 4, pp. 1920, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms2937>

- [25] Kim, T., Liu Z.F., Lee C., Neaton, J. B. y Venkataraman L., Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 111, pp. 10928–10932, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1406926111>
- [26] Ullmann K., Coto P. B., Leitherer, S., Molina-Ontoria A., Martín N., Thoss M. y Weber H. B. Nano Letters, vol. 15, pp. 3512–3518, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00877>
- [27] Dappe Y. J., Gonzalez C. y Cuevas, J. C. Nanoscale, vol. 6, pp. 6953–6958, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NR00516C>
- [28] Cao Y., Dong S., Liu S., He L., Gan L., Yu X., Steigerwald M. L., Wu X., Liu Z., Guo X., Angew Chem, vol. 124, pp. 12394–12398, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201205607>
- [29] Ray S., Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials., Cambridge University Press, 2015.
- [30] Torres L., Roche S. y Charlier J.C, Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport. Cambridge University Press, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.109>
- [31] Fasolino A., Los J. y Katsnelson M.I., Intrinsic ripples in graphene, Nature Materials, vol. 6, pp. 858–861, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2011>
- [32] Stafford J., Patapas A., Uzo N., Matar O.K., Petit C. Towards scale-up of graphene production via nonoxidizing liquid exfoliation methods, AIChE Journal, vol 64, nº 9, pp. 3246-3276, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.16174>

[33] Foa Torres L., Roche S. y Charlier J.C., Introduction to Graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport, Cambridge University Press, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.109>

[34] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N., Novoselov K. y Geim A.K, The electronic properties of Graphene. Reviews of Modern Physics, vol. 8, nº 1, pp. 109, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/17/175503>

[35] Zhu Y., Murali A., Cai W., Li X., Potts J. y Ruoff R., Graphene and graphen oxide: synthesis, properties, and applications, Advanced Materials, vol. 22, nº 34, pp. 3906-3924, 2010.

[36] Edwards R. y Coleman K. Graphene synthesis: relationship to applications. Nanoscale ,vol. 5, pp. 38-51, 2013. DOI: 10.1039/C2NR32629A

[37] Kimoto T., Bulk and epitaxial growth of silicon carbide, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 62, nº 2, pp. 329-351, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.018>

[38] Stauffer E., Dolan J.A., Newman R., CHAPTER 4 - Chemistry and Physics of Fire and Liquid Fuels, Academic Press, 2008, pp. 85-129, 2008.

[39] Losurdo M., Giangregorio M.M., Capezzuto P., y Bruno G., Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure, Physical Chemistry Chemical Physics., vol. 13, pp. 20836-20843, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1CP22347J>

[40] Cui H., Zheng J., Yang P., Zhu Y., Wang Z., y Zhu Z., Understanding the Formation Mechanism of Graphene Frameworks Synthesized by Solvothermal and Rapid Pyrolytic Processes Based on an Alcohol–Sodium Hydroxide System, Applied Materials and Interfaces, vol. 7, nº 21, pp. 11230–11238, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01201>

[41] Keith E., Whitener E. y Sheehan P.E., Graphene synthesis, *Diamond and Related Materials*, vol. 46, pp. 25-34,2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>

[42] Lavin-Lopez M.P., Valverde J.L., Sanchez-Silva L., y A. Romero A., Solvent-Based Exfoliation via Sonication of Graphitic Materials for Graphene Manufacture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n° 4, pp. 845–855,2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03502>

[43] You S., Luzan M., Szabó T. y Talyzin A.V., Effect of synthesis method on solvation and exfoliate on of graphite oxide. *Carbon*, vol 52, pp.171-180,2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.018>

[44] Parveza K.,Yanga S., Fengb X.,Müllen K., Exfoliation of graphene via wet chemical routes, *Synthetic Metals*, vol. 2010, pp. 123-132, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.014>

[45] Irimia-Vladu M., “Green” electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n° 2, pp. 588-610,2014. DOI: 10.1039/C3CS60235D

[46] Tan M. J., Owh C., Chee P.L., Kyaw A.K.K., Kai D. y Loh X.J., Biodegradable electronics: cornerstone for sustainable electronics and transient applications, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, n° 24, pp. 5531-5558, 2016. DOI:<https://doi.org/10.1039/C6TC00678G>

[47] Sangiao S., Martín S., González-Orive A., Magén C., Low P.J., Teresa J.M.D. y Cea P., All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir–Blodgett Monolayers, *Small*, vol. 13, n° 7, pp. 1603207, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201603207>

[48] Chen D., Tang L. y Li J., Graphene-based materials in electrochemistry, *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n°8, pp. 3157-3180, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/B923596E>

[49] Torres T., Graphene chemistry, *Chemical Society Reviews*, vol. 46, n° 15, pp. 4385-4386, 2017.

[50] Wang G., Kim Y., Choe M., Kim T.W., y Lee T., A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode. *Advanced Materials*, vol. 23, n.º 6, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003178>

[51] El Abbassi M., Sangtarash S., Liu X., Perrin M.L., Braun O., Lambert O. van der Zant H., Yitzchaik S., Decurtins S., Liu S., Sadeghi H. y Calame M., Robust graphene-based molecular devices, *Nature Nanotechnology*, vol. 14, n.º 10, pp. 957-960, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0533-8>

[52] Prins F., Barreiro A., Ruitenberg, J., Seldenthuis, J.S., Aliaga-Alcalde N., Vandersypen, L. y van der Zant H., Room-Temperature Gating of Molecular Junctions Using Few-Layer Graphene Nanogap Electrodes, *Nano Letters*, vol. 11, n.º 11, pp. 4607-4611, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl202065x>

[53] Zhang Q., Liu L., Tao S., Wang C., Zhao C., González C., Dappe Y.J, Nichols R., y Yang L. Graphene as a Promising Electrode for Low-Current Attenuation in Nonsymmetric Molecular Junctions, *Nano Letters*, vol 16, n.º 10, pp. 6534–6540, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03180>

[54] Tao S., Zhang, Q., He C., Lin, X., Xie R., Zhao C., Zhao C.Z., Smogunov A., Dappe Y Nichols R. y Yang L., Graphene-contacted single molecular junctions with conjugated molecular wires. *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, n.º 1, pp. 12-18, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01379>

[55] Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'Ko V., Novoselov K.S., Roche S., Bøggild P., Borini S., Koppens F., Palermo V. y Pugno N., Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, vol. 7, n° 11, pp.4598–4810, 2015. DOI: 10.1039/C4NR01600A

[56] Popoff R. T., Kavanagh K.L y Yu H.Z, Preparation of ideal molecular junctions: depositing non-invasive gold contacts on molecularly modified silicon, *Nanoscale*, vol. 3, n° 4, pp. 1434-1445, 2011. DOI: 10.1039/C0NR00677G

[57] Jeong I. y Song H., Structural and Charge Transport Properties of Molecular Tunneling Junctions with Single-Layer Graphene Electrodes, *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 72, n° 3, pp. 394-399, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.72.394>

[58] Yu P., Lowe S. E., Simon G. P. y Zhong Y. L., Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 20, n° 5-6, pp. 329 – 338, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>

[59] Sumba Lusero, C.H., Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito para fabricar sensores de presión usando esponjas de poliuretano, *Escuela Politécnica Nacional*, 2018.

[60] Backes C., Szydłowska B.M., Harvey A., Yuan S., Vega-Mayoral V., Davies B.R., Zhao P.L., Hanlon D., Santos E.J., Katsnelson M.I., Blau W.J., Gadermaier C., y Coleman J.N., Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation. *ACS Nano*, vol.10, n° 1, pp. 1589-601, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07228>

[61] Förster H., UV/VIS Spectroscopy. En: Karge, H.G., Weitkamp, J. (eds) Characterization I. *Molecular Sieves – Science and Technology*, vol. 4., Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.

[62] Chen Z., Deutsch T.G., Dinh H.N., Domen K., Emery K., Forman A.J., Gaillard N., Garland R., Clemens Heske, Jaramillo T.F., Kleiman-Shwarsctein A., Miller E., Takanabe K. y Turner J., UV-Vis Spectroscopy. En: Photoelectrochemical Water Splitting. *Springer Briefs in Energy*. Springer, New York, NY, 2013.

[63] López E.A. y Solares S.D., El microscopio de fuerzas atómica: Métodos y aplicaciones. *Revista de la Universidad del Valle de Guatemala*, vol.28, pp. 14-23, 2014.

[64] Horcas I., Fernández R.S., Gomez-Rodriguez J.M., JWSX Colchero, JWSXM Gómez-Herrero, and AM Baro. Wsxm: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, vol. 78, nº 1, 013705, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2432410>

[65] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., y Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*, vol.105, nº 4, pp. 1103–1170, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0300789>

[66] Rao S.N., Adsorption: Fundamental Processes and Applications, *Interface Science and Technology*. vol 3, pp. 2 – 713, 2021.

[67] Daza Millone M.A., Monocapas autoensambladas de alcanotioles y α , ω -alcanoditioles sobre oro: adsorción no específica de moléculas bioactivas, biomoléculas y vesículas. *Universidad de la Plata*, 2011. DOI: <https://doi.org/10.35537/10915/2682>

[68] Zhang, Q., Tao, S., Fan, Y., Zhao, C. Z., Zhao, C., Su, W. y Yang, L. Technical Effects of Molecule-Electrode Contacts in Graphene-Based Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, nº 40, pp.23200-23207, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08196>

[69] MacLeod, J. M. y Rosei, F., Molecular Self-Assembly on Graphene. *Small*, vol.10, nº 6, pp. 1038–1049, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201301982>

[70] Davies, P. C. W., Quantum tunneling time. *American Journal of Physics*, vol. 73, nº 23, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1119/1.1810153>

[71] Hansma, P. K., y Tersoff, J. Scanning tunneling microscopy, *Journal of Applied Physics*, vol. 61, nº 2, pp. R1–R24, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.338189>

[72] Cheng Z.L., Skouta R., Vazquez H., Widawsky J.R., Schneebeli S., Chen W., In Situ Formation of Highly Conducting Covalent Au-C Contacts for Single-Molecule Junctions. *Nature Nanotechnology*, vol. 6, nº 6, pp. 353-7, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.66>

[73] Haiss W., Zalinge H.V, Higgins S.J, Bethell D., Höbenreich H., y Nichols R.J., Redox state dependence of single molecule conductivity, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 15294-15295, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja038214e>

[74] Ferradás R.R., Marqués-González S., Osorio H.M., Ferrer J., Cea P., Milan D.C., Vezzoli A., Higgins S.J., Nichols R.J., Low P.J., García-Suárez V.M y Martín S., Low variability of single-molecule conductance assisted by bulky metal–molecule contacts. *RSC Advances*, vol. 6, nº 79, p.p 75111-75121, 2016. DOI: [10.1039/C6RA15477H](https://doi.org/10.1039/C6RA15477H)

[75] Hassan M., Raghava K., Haque E., Minett A., Gomes V., High yield aqueous phase exfoliation of Graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization., *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 410, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.006>

[76] Narvaez J., Obtención de grafeno monodisperso mediante exfoliación electroquímica y centrifugación en cascada, Escuela Politécnica Nacional, 2019.

[77] Scifo L., Structure and Electronic Properties of Model Pi-Conjugated Materials: A Scanning Probe Microscopy Study, 2007.

[78] Tao S., Graphene-Contacted Single Molecular Junctions with Conjugated Molecular Wires. *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, n° 1, pp. 12-18, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01379>

[78] Osorio, H. M., Martín, S., López, M. C., Marqués-González, S., Higgins, S. J., Nichols, R. J., y Cea, P., Electrical characterization of single molecule and Langmuir–Blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo (phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, n° 1, pp. 1145-1157, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.116>

[79] Haiss W, Martín S, Leary E, Zalinge Hv, Higgins SJ, Bouffier L., Impact of Junction Formation Method and Surface Roughness on Single Molecule Conductance, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 113, n° 14, pp. 5823-33, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp811142d>

[80] Sedghi G., Sawada K., Esdaile L.J., Hoffmann M., Anderson H.L., Bethell D., Single Molecule Conductance of Porphyrin Wires with Ultralow Attenuation, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 27, pp. 8582-8583, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja802281c>

[81] Ballesteros L.M., Martín S., Momblona C., Marqués-González S., López M.C., Nichols R.J., Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene–Ethynylene Oligomer Langmuir–Blodgett Films. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 116, n° 16, pp. 9142-9150, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp301854n>

[82] Ballesteros LM, Martín S, Marqués-González S, López MC, Higgins SJ, Nichols RJ, Single Gold Atom Containing Oligo(phenylene)ethynylene: Assembly into LB

Films and Electrical Characterization. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 119, n° 1, pp.784-793, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp510078w>

[83] Mishchenko A., Vonlanthen D., Meded V., Bürkle M., Li C., Pobelov I.V, Bagrets A., ViljaS J.K., Pauly F., Evers F., Mayor M., y Wandlowski T., Influence of Conformation on Conductance of Biphenyl-Dithiol Single-Molecule Contacts. *Nanoletters*, vol. 10, n° 1, pp. 165-163, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903084b>

[84] Morita T. y Lindsay S., Determination of Single Molecule Conductances of Alkanedithiols by Conducting-Atomic Force Microscopy with Large Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 7262-7263, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja072040+>

[85] Zhang Q., Technical Effects of Molecule–Electrode Contacts in Graphene-Based Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n° 40, pp. 23200-23207, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08196>

[86] Vezzoli A., Single-molecule transport at a rectifying GaAs contact. *Nano Letters*, vol. 17, n° 2, pp. 1109-1115, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04663>

