



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

MATERIALES CARBONÁCEOS PARA EL ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CARGA EN HILOS MOLECULARES Y DESARROLLO DE PUNTOS CUÁNTICOS TRANSPORTE DE CARGA EN UNIONES MOLECULARES GRAFITO-MOLÉCULA-ORO

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO**

FRANCISCO ALEXANDER PUENTE TORRES

francisco.puente@epn.edu.ec

DIRECTOR: HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPÍÑA

henrry.osorio@epn.edu.ec

DMQ, JULIO 2024

CERTIFICACIONES

Yo, FRANCISCO ALEXANDER PUENTE TORRES, declaro que el trabajo de integración curricular 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.

Francisco Alexander Puento Torres

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Francisco Alexander Puento Torres, bajo mi supervisión.

Henry Marcelo Osorio Calvopiña
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Francisco Alexander Puente Torres

Henry Marcelo Osorio Calvopiña

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Francisco Puente y Amparo Torres, por apoyarme durante el transcurso de la carrera. Gracias por la paciencia y el amor incondicional. A mi hermana, Vivian Puente, por siempre aconsejarme y guiarme. También quiero agradecer a mi querida abuelita que ya no está aquí para verme cumplir este sueño.

Al Ph.D. Henry Osorio por toda la ayuda, la amabilidad, la paciencia la constancia, la preocupación y la inagotable cantidad de consejos que recibí para la culminación de este trabajo.

Al Laboratorio de Materia Condensada por darme la oportunidad de realizar este trabajo. A Kevin por ayudarme y guiarme en el uso de los reactivos y aparatos.

A mis amigos Mateo, Dennis, Daniel, Joel, Alejandro, Ángel y demás amigos que hice a lo largo de la carrera por motivarme, hacer mucho más divertida y valiosa mi instancia por la universidad.

A Dios por la vida y por los resultados de todo este tiempo de estudios.

A cada una de las personas que fomentaron en mí la curiosidad por la naturaleza.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron la conductancia y el mecanismo de transporte de cargas de la unión molecular grafito- 4,4' bifenil ditiol-oro. Donde, se obtuvieron picos de corriente para voltajes en el rango de 750 mV a -750 mV. Además, se determinó la existencia de rectificación de corriente para valores superiores a ± 450 mV. Asimismo, se dedujo la geometría molecular y el mecanismo de transporte de carga de la molécula estudiada. Se encontró que el mecanismo de transporte de carga ocurre principalmente por tunelización coherente. Sin embargo, para voltajes en el intervalo de -600 mV a 600 mV, el transporte de carga no es resonante, mientras que para valores superiores a $|750|$ mV es resonante. Estos resultados indican las posibles aplicaciones de esta unión molecular en el campo de la Electrónica Molecular, desde diodos rectificadores hasta la creación de compuertas lógicas.

Palabras clave: Corriente, voltaje, molécula, autoensamble, rectificación, tunelización, transporte de carga, región óhmica, tunelización resonante.

ABSTRACT

In this work, the conductance and charge transport mechanism of the graphite-4,4' biphenyl dithiol-gold molecular junction were studied. Current peaks were obtained for voltages in the range of 750 mV to -750 mV. Additionally, the existence of current rectification for values greater than ± 450 mV was determined. The molecular geometry and charge transport mechanism of the studied molecule were also deduced. It was found that the charge transport mechanism occurs mainly through coherent tunneling. However, for voltages in the range of -600 mV to 600 mV, the charge transport is non-resonant, while for values greater than $|750|$ mV, it is resonant. These results indicate potential applications of this molecular junction in the field of Molecular Electronics, ranging from rectifying diodes to the creation of logic gates.

Keywords: Current, voltage, molecule, self-assembly, rectification, tunneling, charge transport, ohmic region, resonant tunneling.

Índice general

1. Descripción del componente desarrollado	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
1.3. Alcance	2
1.4. Marco teórico	3
1.4.1. Electrónica molecular	3
1.4.2. Transporte de portadores de carga en moléculas individuales	4
1.4.3. Uniones moleculares individuales	6
1.4.4. Rectificación de corriente a nivel molecular	10
2. Metodología	14
2.1. Autoensamblaje	14
2.2. Funcionamiento de un STM	16
2.3. Estudio de la superficie	17
2.4. Técnica I(s)	19
2.5. Configuraciones para el uso del STM	19
2.6. Materiales usados	21
3. Resultados y discusión	23

3.1. Análisis de superficie	23
3.2. Análisis de la corriente en las uniones moleculares HOPG- BPDT-Au	26
3.2.1. Análisis estadístico para 750 mV	27
3.2.2. Análisis del transporte de carga	30
3.3. Análisis de rectificación de corriente	32
3.4. Conclusiones y recomendaciones	33
A. Autoensamble	36
B. Interfaz Nanosurf Naio	45
C. Histogramas y Ajustes	48
C.1. Análisis estadístico para 600 mV	48
C.2. Análisis estadístico para 450 mV	49
C.3. Análisis estadístico para 300 mV	50
Bibliografía	52

Índice de figuras

1.1. Esta figura muestra el mecanismo de movimiento coherente del electrón no resonante.	5
1.2. Esta figura muestra el mecanismo de movimiento coherente del electrón resonante	5
1.3. Esta figura muestra el efecto hoppin. Donde S_1 , S_2 y S_3 son los saltos que hace el electrón a través de los diferentes pozos de potencial dentro de la molécula; P es el pozo de potencial de la punta del electrodo y G es del sustrato.	6
1.4. Representación esquemática del funcionamiento de un AFM.	8
1.5. Representación esquemática del método MCBJ.	9
1.6. Representación esquemática del modelo de barrera de Schottky. a) En esta imagen se indica: a la izquierda se representa la energía de Fermi del metal, mientras que a la derecha se muestra la energía de la banda de valencia (E_V), la energía de Fermi (E_F) y la energía de la banda de conducción (E_C) del semiconductor. b) Esta imagen muestra cómo cambia la energía de Fermi del semiconductor y como los electrones pasan del semiconductor al metal.	11
1.7. a) Paso de los electrones en la dirección de la polarización. b) Paso de los electrones en polarización inversa.	12

1.8. Representación esquemática del modelo de Leaky Schottky.	
a) En la polarización directa, los electrones pasan del semiconductor a la banda de conducción de la molécula y, posteriormente, pasan al metal. b) En la polarización inversa, los electrones salen del metal y pasan a la banda de conducción de la molécula, pero estos no pueden pasar (tunelización despreciable). Sin embargo, al aumentar la energía, los electrones pasan por el orbital LUMO y llegan al semiconductor.	13
2.1. a) Incubación del sustrato orgánico dentro de una solución líquida con la molécula. b) Representación esquemática de la formación de un SAM con el paso del tiempo. En la parte izquierda se muestra que al existir pocas moléculas ancladas en el sustrato, existe mucho espacio entre moléculas, lo cual, otorga mucha libertad en la forma en la que la molécula se ancla al sustrato.	15
2.2. Esquema gráfico del efecto túnel que se forma en un STM. .	16
2.3. Esquemización del STM donde se muestra el movimiento de la punta hacia la superficie.	17
2.4. En esta imagen se muestra el porta muestras y porta puntas del STM. Donde, se usa una punta de oro, para el análisis donde superficie, y el electrodo con el sustrato de grafito HOPG.	18
2.5. Esquema gráfico de la técnica $I(s)$	20
3.1. Imágenes locales de la superficie del HOPG.	23
3.2. Representación del parámetro de red del HOPG. Donde, los círculos negros representan los átomos de carbono y los círculos blancos simulan átomos. Esto se hace con el fin de representar mejor la red de cada plano. Por ello, la constante del parámetro de red del grafito es 0.246 nm, mientras que el valor 0.141 nm corresponde al parámetro de red considerando los espacios vacíos.	24

3.3. En esta imagen se muestra el patrón hexagonal del grafito que se toma con la punta de oro junto a las mediciones entre los átomos más cercanos.	25
3.4. Histogramas que muestran los valores del parámetro de red.	26
3.5. En esta figura se muestra a) los decaimientos sin presencia de BPDT a 600 mV y b) el ajuste lineal para el logaritmo de la corriente.	26
3.6. Vista frontal de la molécula.	27
3.7. Curvas características para 750 mV.	28
3.8. En esta figura se muestra: a) el histograma relacionado con la primera molécula y b) el ajuste Gaussiano para determinar el valor de conductancia de la primera molécula.	28
3.9. En esta imagen se muestra a) el histograma que se tiene para -750 mV y b) el ajuste Gaussiano para para la primera molécula.	29
3.10 Representación de la corriente con su voltaje.	31
3.11 Comportamiento óhmico de la corriente.	31
3.12 Curva I-V correspondiente a la unión HOPG-BPDT-Au.	33
A.1. Electrodo de HOPG.	36
A.2. Materiales necesarios para la incubación	37
A.3. Proceso de secado con gas N_2	38
A.4. Sonicación del BPTD.	39
A.5. Incubación para el proceso de autoensamblaje.	40
A.6. Secado del electrodo luego de la incubación.	41
A.7. En esta imagen se observa el STM de la marca NanoSurf, la cual, se encuentra sobre una mesa antivibratoria electrónica y ambos están sobre otra mesa antivibratoria mecánica.	42
A.8. Computadora del STM.	43
A.9. Cubierta de aluminio para el STM que evita la propagación de ruidos electrónicos.	44

B.1. Sección de opciones y herramientas para configurar la recolección de datos, extracción de datos, acercamiento de la punta, velocidad de acercamiento, etc.	45
B.2. Interfaz para la visualización de las imágenes 'imaging'. . . .	46
B.3. Interfaz de la función de spectroscopy. En las ventanas naranjas se carga la imagen seleccionada a partir de la función imaging. En las ventanas de la derecha sirven para visualizar las curvas $I(s)$	47
C.1. En esta figura se muestra a) el histograma de 600 mV para la primera molécula y b) el ajuste Gaussiano para el primer pico de corriente.	48
C.2. En esta figura se indica a) el histograma para -600 mV para la primera molécula y b) el ajuste Gaussiano de la misma. . .	49
C.3. En esta figura se muestra a) el histograma asociado a 450 mV y b) el ajuste correspondiente para la primera molécula.	49
C.4. En esta figura se indica a) el histograma para -450 mV y b) el ajuste para el primer pico de corriente.	50
C.5. En estas imágenes se indica a) el histograma para 300 mV y b) el ajuste para el primer pico de corriente.	51
C.6. En esta figura se muestra a) el histograma correspondiente a -300 mV y b) el valor de corriente de la primera molécula.	51

Índice de cuadros

- 3.1. En esta tabla se muestra los valores de corriente que se obtiene luego de realizar los ajustes Gaussianos. 30
- 3.2. En esta tabla se muestra los valores de radio de rectificación 30

Capítulo 1

Descripción del componente desarrollado

La electrónica molecular es una rama tecnológica cuyo fin es ensamblar dispositivos electrónicos a nivel molecular. Una característica fundamental de estos dispositivos es que deben ser replicables, controlables y estables a temperatura ambiente [1]. Con estos nuevos dispositivos se pretende miniaturizar el tamaño de los componentes electrónicos actuales y utilizar compuestos orgánicos de fácil obtención [2, 3]. De esta manera, se puede reemplazar los dispositivos fabricados con silicio y suplir la demanda actual de dispositivos electrónicos [4].

Por otro lado, los estudios en electrónica molecular se han centrado en el uso de metales como el oro y platino para realizar electrodos; últimamente existe una inclinación por el uso de electrodos carbonáceos (específicamente el grafito y grafeno). Esto se da porque a largas distancias un electrodo de grafeno tiene mayor conductancia en sus uniones moleculares; característica que electrodos de oro no tienen [4]. Además, como el grafeno es un material que se obtiene fácilmente y por sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas hace de este un buen material para realizar electrodos [4].

El proyecto se centrará en el uso de un electrodo carbonáceo, específicamente el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), para aplicaciones en la electrónica molecular. Utilizando estos electrodos, se ensamblarán uniones HOPG-molécula-oro mediante el empleo de un microscopio de efecto túnel (STM). Posteriormente, se analizarán los valores de

conductancia de la molécula a través de pulsos de corriente. Los datos obtenidos en el laboratorio se compararán con aquellos reportados en la literatura científica. Finalmente, se investigará el transporte de carga bajo diferentes valores de voltaje para determinar experimentalmente si se manifiesta un efecto de rectificación de corriente asociado a la simetría de la unión molecular.

1.1. Objetivo general

Evaluar experimentalmente la conductancia eléctrica de una unión molecular grafito-molécula-oro mediante la técnica $I(s)$ usando el STM.

1.2. Objetivos específicos

1. Autoensamblar moléculas orgánicas, el 4, 4' bifenil-ditiol (BPDT) sobre la superficie del HOPG.
2. Obtener curvas corriente-distancia, $I(s)$, para las distintas uniones electrodo-molécula-oro mediante la técnica $I(s)$.
3. Analizar estadísticamente de las curvas $I(s)$ mediante histogramas que permitan visualizar valores de corriente en el sistema HOPG-BPDT-oro.
4. Comparar los resultados con otros trabajos usados en la literatura.

1.3. Alcance

Este proyecto tiene como objetivo usar la microscopía de efecto túnel (STM) para determinar la conductancia eléctrica en uniones electrodo-molécula-electrodo y estudiar superficies metálicas. Aquí, se entrena al estudiante en el manejo del STM, utilizando electrodos comerciales disponibles en el Laboratorio de Materia Condensada. Para este trabajo, se emplea grafito pirolítico altamente orientado como material principal. Los electrodos superiores, de oro y una aleación de platino e iridio, actúan

como puntas del STM. Estos electrodos ya se han utilizado en estudios similares con otras técnicas, lo que permite comparar directamente los resultados obtenidos con los existentes en la literatura científica.

La relevancia de este trabajo radica en validar mediciones realizadas anteriormente por otros investigadores y analizar el fenómeno de rectificación de corriente, que es relativamente nuevo. Aunque no se espera que este proyecto se publique en revistas científicas, los resultados obtenidos se presentarán en congresos nacionales e internacionales dirigidos a estudiantes de pregrado.

Este enfoque proporciona una experiencia práctica valiosa, permitiendo que el estudiante se familiarice con técnicas avanzadas en la caracterización de materiales, fomentando así su desarrollo académico y profesional en el campo de la ciencia de materiales y la nanotecnología.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Electrónica molecular

La electrónica molecular es una subdisciplina de la nanoelectrónica que se enfoca en el uso de moléculas individuales, conjuntos de moléculas y autoensambles de monocapas para la creación de circuitos electrónicos [3]. Esta área de estudio es particularmente atractiva debido a su potencial para la miniaturización de dispositivos electrónicos tales como diodos, transistores, sensores y puertas lógicas [3, 5]. El avance en la electrónica molecular depende fundamentalmente del estudio detallado de las estructuras moleculares, ya que estas estructuras son cruciales para entender y controlar el transporte de cargas a través de los electrodos [6]. Este conocimiento es esencial para el diseño y la fabricación de dispositivos electrónicos a escala molecular, lo cual podría revolucionar la tecnología de la electrónica actual, permitiendo la creación de componentes más pequeños, eficientes y de alto rendimiento [2, 3].

Los desafíos más significativos en el campo de la electrónica molecular es lograr la reproducibilidad y fiabilidad de los dispositivos electrónicos, además, asegurar su estabilidad a temperatura ambiente [6, 7].

Los sustratos metálicos, comúnmente utilizados en la fabricación de estos dispositivos, presentan varios inconvenientes, como la inestabilidad de la conductancia a temperatura ambiente, la tendencia a la oxidación y la limitación impuesta por la densidad de estados alrededor de la energía de Fermi, lo que restringe el rango funcional del dispositivo [6]. Sin embargo, materiales como el grafito y el grafeno se presentan como alternativas prometedoras a los sustratos metálicos[6, 3]. Estos materiales no solo están libres de los problemas de inestabilidad y oxidación, sino que también ofrecen una mayor versatilidad en términos de propiedades electrónicas [6].

1.4.2. Transporte de portadores de carga en moléculas individuales

Por tanto, dentro del estudio del transporte de cargas a través de moléculas, existen diferentes mecanismos que permiten este transporte. Entre estos mecanismos está el mecanismo de hilos a nanoescala [8]. Dentro de este, se tiene los siguientes tipos de transporte de carga.

1. **Movimiento coherente del electrón no resonante (Tunelización coherente):** Este mecanismo ocurre cuando el electrón se desplaza a través de la molécula sin experimentar pérdidas de energía [8]. Una característica clave de este proceso es la relación entre la energía de tunelización y la energía de los estados electrónicos de la molécula [8]. Específicamente, la energía de tunelización es considerablemente menor que la energía asociada a los estados electrónicos, como se ilustra en la Figura 1.1.

Dado que este movimiento ocurre mediante el fenómeno de la tunelización, es evidente que la cantidad de electrones transportados está directamente relacionada con la longitud de la molécula [8, 9]. Por lo tanto, un modelo adecuado para describir este comportamiento es el de la ecuación (1.1)[8].

$$g = A \exp(-\beta N) \quad (1.1)$$

Donde g es la conductancia; β es la constante de decaimiento y se

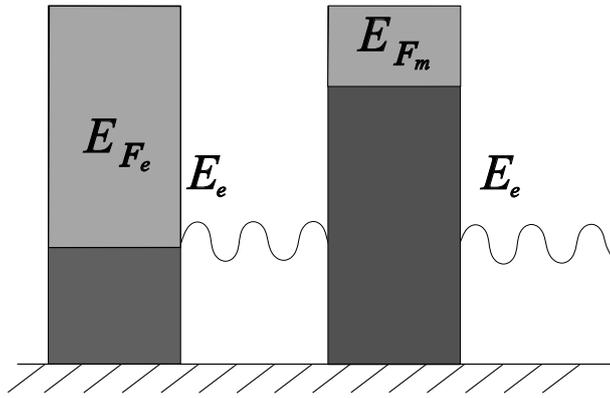


Figura 1.1: Esta figura muestra el mecanismo de movimiento coherente del electrón no resonante.

relaciona con la estructura electrónica de la molécula; N es proporcional a la longitud y A es relacionada con la conductancia entre la molécula y el electrodo [8, 9].

2. **Movimiento coherente del electrón resonante:** Este tipo de movimiento ocurre cuando la energía de tunelización del electrón está en resonancia con la energía de la banda de conducción de la molécula, tal como se ilustra en la Figura 1.2 [8].

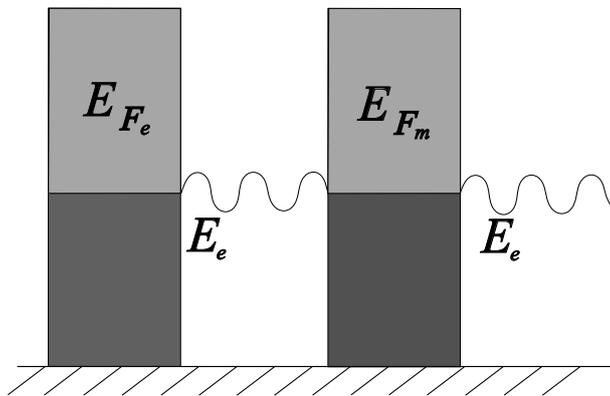


Figura 1.2: Esta figura muestra el mecanismo de movimiento coherente del electrón resonante

Las características importantes de este movimiento son las siguientes: se produce en ausencia de efectos disipativos, es decir, no hay pérdida de energía durante el transporte de cargas [8]. Además, una característica notable es que el número de electrones transportados es independiente de la longitud de la molécula [8].

3. **Comportamiento en la transferencia ohmica incoherente:** Es-

te movimiento se da cuando los niveles electrónicos moleculares se acoplan a los movimientos vibrarotacionales nucleales de los átomos que conforman la molécula [8]. Este proceso origina dispersiones inelásticas dentro de la molécula, por lo que, repercutirá al valor de la conductancia [8].

4. **Formación y difusión de cuasipartículas:** Para el caso de moléculas largas (especialmente para polímeros conductores) se introduce el uso de cuasipartículas como el soliton y el bipolariton [8]. El movimiento de estas cuasipartículas generan una conductancia efectiva a temperatura ambiente [8].
5. **Mecanismos de transferencia de electrones 'cerrados':** Este proceso sucede porque las moléculas son capaces de cambiar sus geometrías moleculares (mediante cambios estereoquímicos) y estas diferentes geometrías generan diferentes valores de conductancia [8].
6. **Transporte de electrones por efecto hopping:** En este mecanismo, el electrón puede pasar a través de la molécula mediante sucesivos saltos, tal como muestra la Figura 1.3 [10]. Este efecto se presenta para moléculas largas y a altas temperaturas[10, 9].

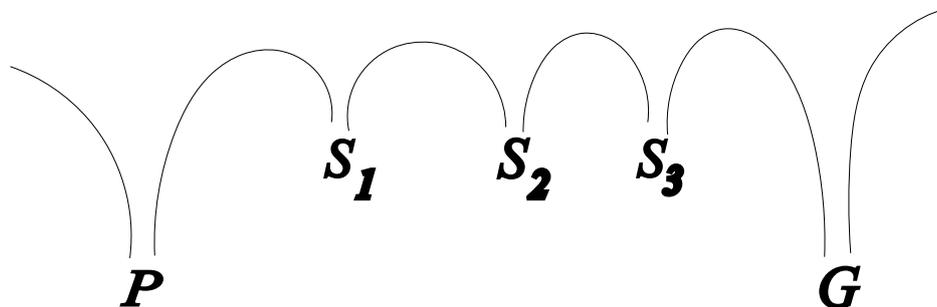


Figura 1.3: Esta figura muestra el efecto hopping. Donde S_1 , S_2 y S_3 son los saltos que hace el electrón a través de los diferentes pozos de potencial dentro de la molécula; P es el pozo de potencial de la punta del electrodo y G es del sustrato.

1.4.3. Uniones moleculares individuales

Durante la última década, los esfuerzos en el campo de la miniaturización de circuitos y dispositivos electrónicos han culminado en el estudio

de las uniones moleculares individuales [5, 4]. Este enfoque se centra en la interacción con una única molécula, lo que permite examinar sus propiedades electrónicas, como la conductancia y la rectificación de corriente [5, 7]. A continuación, se describen los métodos desarrollados para alcanzar estos objetivos.

1. STM-BJ (Unión por ruptura mediante un STM): Este método, también conocido como 'método de contacto', implica acercar la punta del STM al sustrato, manteniendo un voltaje constante, de modo que atraviese la solución sobre el sustrato y haga contacto con él [11]. Al establecerse el contacto, las moléculas reaccionan con la punta y se inicia el proceso de transporte de carga [11]. Cuando la punta se retira, la corriente disminuye, pero debido a la interacción continua de las moléculas con la punta, estas no se separan inmediatamente, lo que genera un valle en la curva exponencial de conductancia [11]. Finalmente, al alejarse lo suficiente la punta, la unión molecular se rompe y la molécula regresa a su estado original.
2. I(s): Esta técnica es similar a la técnica STM-BJ, pero en lugar de que la punta del microscopio haga contacto directo con el sustrato, se aproxima lo suficiente para que las moléculas interactúen electrostáticamente con la punta [11].
3. CP-AFM (Conducting Probe): Para describir esta técnica, es necesario saber que es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM de sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*).

Funcionamiento de un AFM.

El AFM es una herramienta desarrollada en 1985 por Gerd Binnig y se enmarca dentro del grupo de técnicas de Microscopía de Sonda de Barrido (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) [12]. Estas técnicas se caracterizan por utilizar una punta que se desplaza sobre la superficie del material que se desea analizar, permitiendo detectar características a escalas nanométricas o atómicas [12]. En este grupo de técnicas también se encuentra el STM. La principal diferencia entre el STM y el AFM radica en que el STM depende de la corriente de tunelización para caracterizar las superficies, mientras que el AFM no [12]. Esta independencia de la corriente de tunelización permite

que el AFM pueda caracterizar una variedad más amplia de materiales, ya que no requiere superficies metálicas para su funcionamiento [12]. Esta característica otorga al AFM una gran versatilidad y amplía significativamente sus aplicaciones en diferentes campos científicos y tecnológicos.

El funcionamiento de un AFM se basa en el uso de un cantilever, un láser y un detector, como se muestra en la Figura 1.4. En este sistema, el cantilever, que lleva una punta en su extremo, se flexiona al interactuar con la morfología de la superficie que se está analizando [12]. Esta flexión del cantilever es una respuesta a las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie, y se puede cuantificar utilizando la Ley de Hooke [12]. El láser juega un papel crucial en este proceso, ya que se dirige hacia la parte posterior del cantilever y refleja hacia el detector [12]. La deflexión del cantilever provoca un cambio en la posición del reflejo del láser, lo que permite medir y amplificar esta deflexión con alta precisión [12].

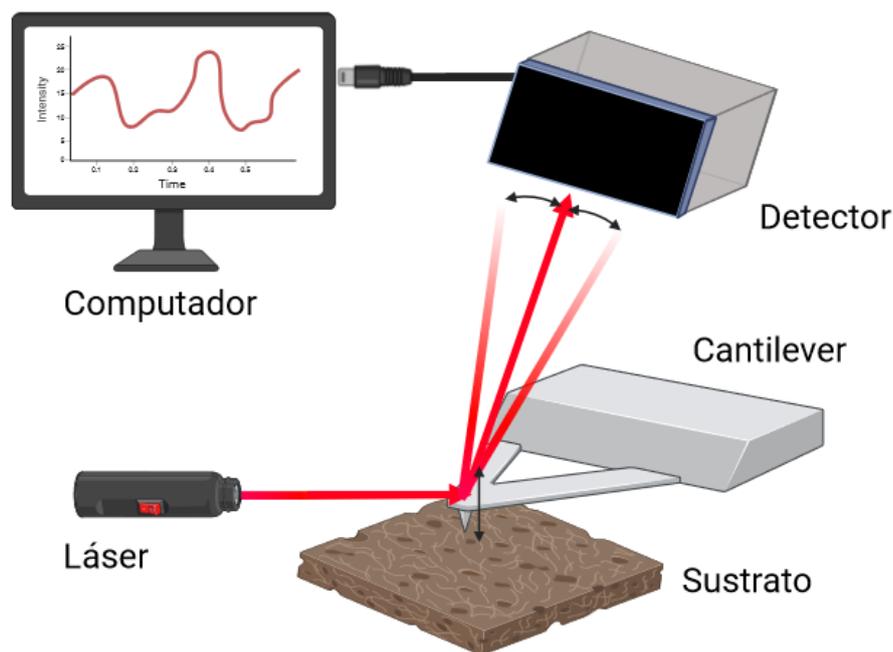


Figura 1.4: Representación esquemática del funcionamiento de un AFM.

Ahora, la técnica CP-AFM normalmente se usa para determinar la conductancias en un Auto-Ensamble de Monocapas (SAM's, *Self-Assembled Monolayers*)[4]. Cabe recalcar que se usa SAM's debido a que la punta del cantilever es más grande que la molécula. Así

que, para medir la conductancia de una sola molécula se coloca nanopartículas de oro que reaccionen con el grupo funcional de la molécula y con la punta del AFM medir la conductancia [4].

4. MCBJ (Mechanically Controlled Break Junctions): Este método consiste en fijar un hilo conductor extremadamente delgado sobre un sustrato elástico, tal como se ilustra en la Figura 1.5 [13]. Posteriormente, se flexiona el sustrato hasta que el hilo conductor se rompe, creando así un nanogap [13]. En la zona de ruptura, que contiene una solución con moléculas, una de estas genera una unión molecular a ambos extremos del electrodo. Este método es una alternativa al uso de un microscopio de efecto túnel (STM) para el estudio de uniones moleculares individuales, ya que permite fabricar electrodos con dimensiones nanométricas [14]. Estas dimensiones proporcionan un mejor control sobre el número de moléculas que interactúan con el electrodo, lo cual facilita un estudio más preciso de la conductancia molecular [14].

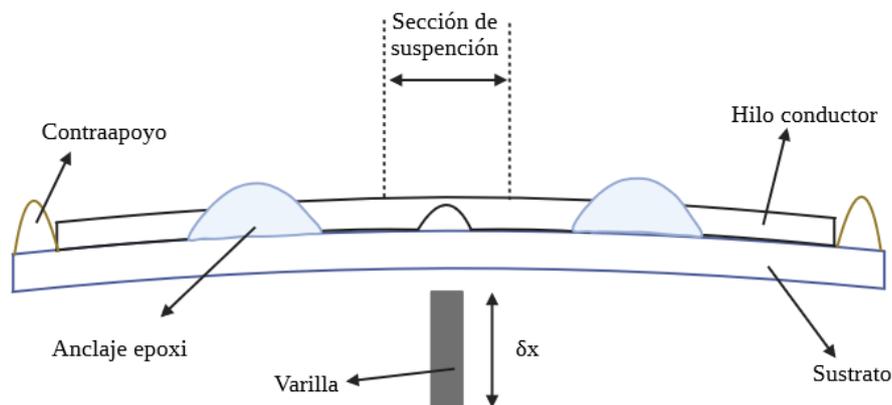


Figura 1.5: Representación esquemática del método MCBJ.

Como se mencionó en el apartado anterior, varios de los mecanismos de transporte de carga dependen de la longitud de los hilos. Por lo tanto, como conclusión inmediata, se puede afirmar que la conductancia disminuye en hilos muy largos [9, 4, 7]. De hecho, a medida que aumenta la longitud de la molécula, es necesario incorporar procesos adicionales para que la molécula pueda ser conductora. Por ejemplo, en ciertos polímeros, la temperatura debe incrementarse a 40°C para que puedan conducir electricidad [9]. En contraste, las moléculas con longitudes cortas

pueden funcionar a temperatura ambiente sin la necesidad de mecanismos adicionales para su conductancia [9].

En cuanto a los mecanismos de transporte de carga, se sabe que en moléculas cortas, el mecanismo predominante es la corriente por tunelización [9, 10]. Mientras que en moléculas largas, el transporte se produce por efecto de hopping [9, 10]. Estudios realizados por Thomas Hines, la longitud máxima para que se produzca corriente por tunelización es de 5.2 nm [9]. Por lo tanto, si la molécula supera esta longitud, el mecanismo de transporte será por efecto de hopping [9].

1.4.4. Rectificación de corriente a nivel molecular

La rectificación de corriente, fundamentalmente a través del uso de diodos, desempeña un papel crucial en la electrónica moderna. Sus aplicaciones abarcan desde la fabricación de interruptores hasta el desarrollo de puertas lógicas, siendo componentes esenciales en una amplia gama de dispositivos electrónicos [15].

Existen diversos tipos de diodos, cada uno con características y aplicaciones específicas. Entre ellos, destacan dos principales:

1. Diodos semiconductores: Estos se forman mediante la unión de dos materiales semiconductores, típicamente silicio o germanio, creando una barrera de potencial que permite el flujo de corriente en una sola dirección [15].
2. Diodo Schottky: Estos diodos se caracterizan por la unión de un metal con un semiconductor, lo que resulta en una menor caída de tensión directa y una mayor velocidad de conmutación en comparación con los diodos semiconductores convencionales [16].

Dada la naturaleza específica de este trabajo, se profundiza en el funcionamiento del diodo Schottky en lugar del diodo semiconductor tradicional. Para entender adecuadamente el funcionamiento del diodo Schottky, es fundamental conocer el modelo de barrera de Schottky, que describe el comportamiento de la unión metal-semiconductor [16].

Modelo de barrera de Schottky:

En este modelo se considera un sistema compuesto por un metal y un semiconductor (para este caso será uno tipo N), como se muestra en la Figura 1.6a. Al poner estos materiales en contacto, como se ilustra en la Figura 1.6b, se produce un cambio en la energía de Fermi del sistema [16]. En este modelo, los electrones de la banda de conducción del semiconductor poseen una energía de Fermi superior a la del metal [16]. Como resultado, los electrones se desplazan desde el semiconductor hacia el metal. Este proceso provoca una disminución significativa de electrones en el semiconductor, dejando predominantemente portadores de carga positivos [16]. Consecuentemente, se genera un campo eléctrico, que se extiende desde el semiconductor hacia el metal, cerca del borde de la unión entre ambos materiales [16].

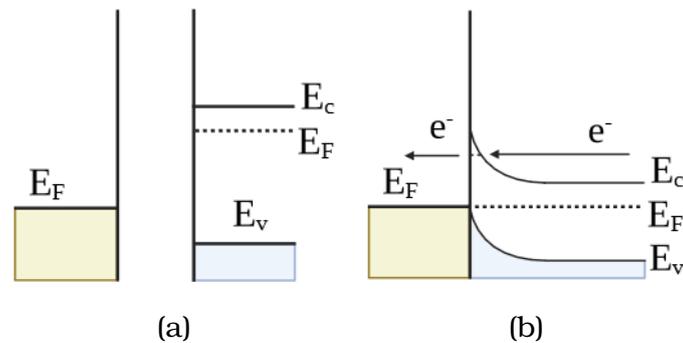


Figura 1.6: Representación esquemática del modelo de barrera de Schottky. a) En esta imagen se indica: a la izquierda se representa la energía de Fermi del metal, mientras que a la derecha se muestra la energía de la banda de valencia (E_v), la energía de Fermi (E_F) y la energía de la banda de conducción (E_c) del semiconductor. b) Esta imagen muestra cómo cambia la energía de Fermi del semiconductor y como los electrones pasan del semiconductor al metal.

Este campo eléctrico genera una barrera de potencial entre el semiconductor y el metal, lo que dificulta el movimiento de los electrones [16]. Al aplicar un voltaje en la dirección de polarización directa, tal como muestra la Figura 1.7a, se observa que el ancho de la barrera de potencial disminuye, facilitando así la tunelización de los electrones [16]. En cambio, si se aplica un voltaje en sentido contrario a la polarización, la barrera de potencial aumenta, lo que reduce significativamente la probabilidad de tunelización en este caso, tal como muestra la Figura 1.7b

[16].

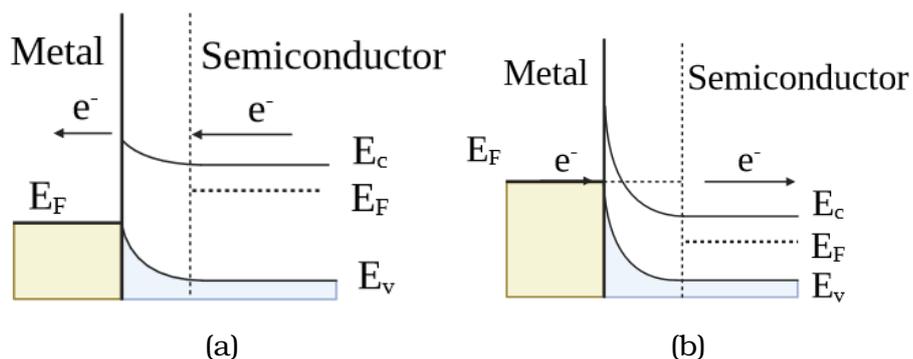


Figura 1.7: a) Paso de los electrones en la dirección de la polarización. b) Paso de los electrones en polarización inversa.

Una conclusión del modelo se relaciona con la zona óhmica, pues, se sabe que los cambios de corriente son proporcionales al voltaje [15]. De esta manera, la barrera de potencial casi no cambia [16]. Por tanto, la rectificación es despreciable [16].

Una vez introducido el modelo de barrera de Schottky, es posible describir con mayor claridad el modelo de 'leaky Schottky', utilizado en la electrónica molecular.

Modelo leaky Schottky:

Este modelo opera de manera similar al de la barrera de Schottky, con la diferencia principal de que en este caso se considera el contacto entre la molécula, el metal y el sustrato [17]. De esta manera, se tiene la Figura 1.8.

Cuando se aplica voltaje en la dirección de polarización, como se ilustra en la Figura 1.8a, el ancho de la barrera de potencial no es muy grande, lo que facilita la tunelización de los electrones. Sin embargo, a diferencia del modelo tradicional, los electrones no se transfieren directamente al metal, sino que primero pasan por la banda de conducción de la molécula antes de llegar al metal [17]. Por otro lado, cuando el voltaje se aplica en sentido contrario a la polarización, la energía de Fermi del metal aumenta. Esto hace que los electrones se acumulen en la frontera de la unión molecular, aumentando la barrera de potencial [17]. A medida que el voltaje del metal sigue aumentando, la energía de Fermi se aproxima

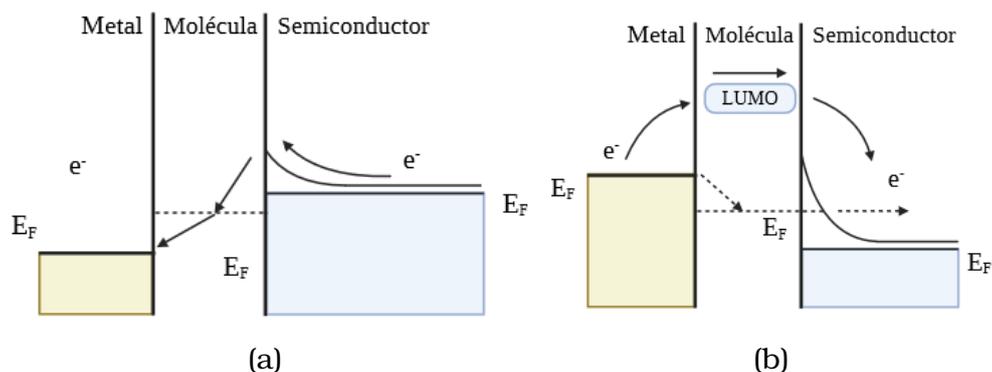


Figura 1.8: Representación esquemática del modelo de Leaky Schottky. a) En la polarización directa, los electrones pasan del semiconductor a la banda de conducción de la molécula y, posteriormente, pasan al metal. b) En la polarización inversa, los electrones salen del metal y pasan a la banda de conducción de la molécula, pero estos no pueden pasar (tunelización despreciable). Sin embargo, al aumentar la energía, los electrones pasan por el orbital LUMO y llegan al semiconductor.

al orbital LUMO de la molécula. Una vez alcanzado este orbital, los electrones pueden pasar a través de él, permitiéndoles llegar directamente al semiconductor, tal como se observa en la Figura 1.8b.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Autoensamblaje

El autoensamblaje es un proceso espontáneo en el que una sustancia orgánica presente en un líquido reacciona con la superficie de un sustrato [18, 19]. Las moléculas comúnmente utilizadas para este proceso contienen grupos de n-alkano tioles o enlaces siloxis [20].

Una vez que la molécula y el sustrato entran en contacto, se genera una reacción química que forma un enlace entre ambos [20, 19]. Con el tiempo, esta interacción genera que las moléculas se adsorban a la superficie de manera ordenada [18, 19, 20]. En general, cuando este proceso forma una capa que recubre toda la superficie se llama SAM [19].

Los sustratos comúnmente usados son: oro, cobre, platino y paladio [19, 20]. Entre las razones para seleccionar estos materiales son: la disponibilidad de diversos métodos para preparar los sustratos (como los métodos de deposición física de vapor PVD o electrodeposición) y la adecuación para fabricar nanoestructuras que funcionan como resistencias óhmicas [19, 17]. Sin embargo, las razones más importantes son que estos metales no se oxidan fácilmente y son altamente reactivos con los grupos funcionales de las moléculas [21].

Dentro del estudio de la formación de SAM, se determina que el único método eficaz que genera estos ensamblajes es mediante la incubación del

sustrato en una solución líquida con la molécula a estudiar (Tal como muestra la Figura 2.1a) [22]. De esta manera, una vez que se inicia la incubación, los enlaces que se generan en la superficie del sustrato son covalentes o de tipo Van der Waals [3]. En el caso de sustratos metálicos se generan enlaces covalentes, por otro lado, si el sustrato es orgánico los enlaces son de tipo Van der Waals[3]. Debido a la naturaleza de los sustratos orgánicos los enlaces que se forman en la superficie son de Van der Waals. Lo que genera que la formación de uniones moleculares sean en menor proporción comparados con los que se producen en sustratos metálicos [3]. Sin embargo, si se deja el sustrato en incubación bastante tiempo, se forman SAM's en el sustrato orgánico.

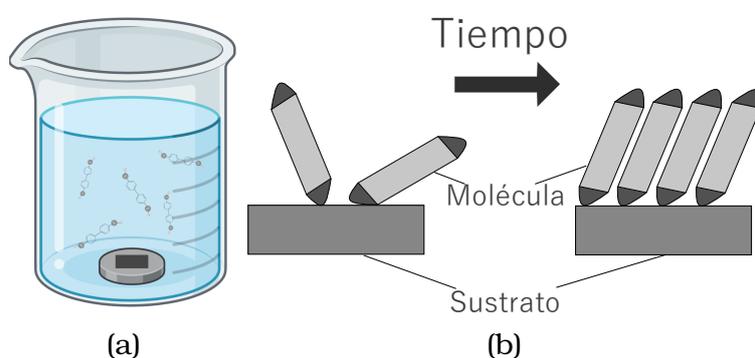


Figura 2.1: a) Incubación del sustrato orgánico dentro de una solución líquida con la molécula. b) Representación esquemática de la formación de un SAM con el paso del tiempo. En la parte izquierda se muestra que al existir pocas moléculas ancladas en el sustrato, existe mucho espacio entre moléculas, lo cual, otorga mucha libertad en la forma en la que la molécula se ancla al sustrato.

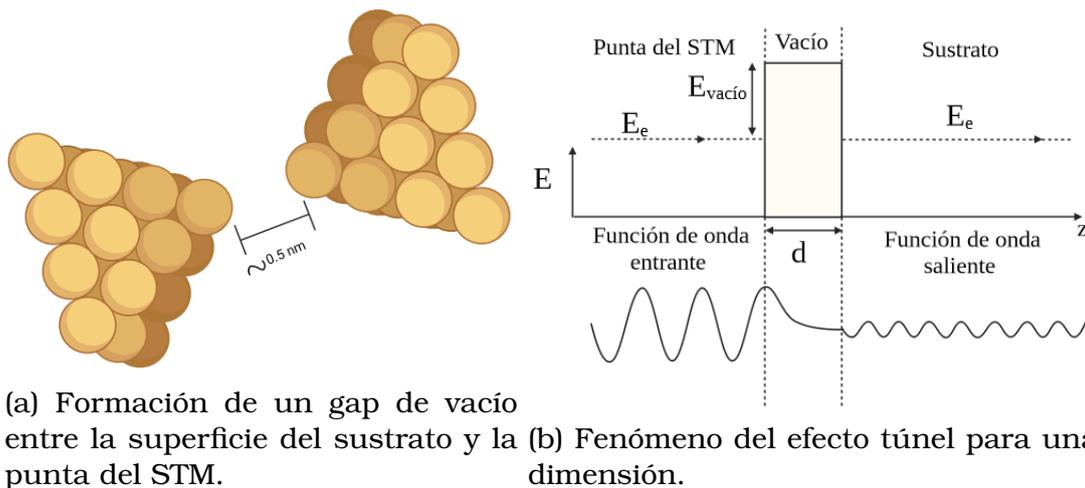
En el caso del HOPG, el procedimiento que se siguió para la formación de uniones moleculares es el siguiente. Primero, se limpió el sustrato de grafito HOPG con metanol y se secó con nitrógeno gas. Luego, se incubó el sustrato de HOPG dentro de la solución con BPDT por diez minutos. Esto último permite la existencia de pocas moléculas ancladas al sustrato, tal como muestra la Figura 2.1b. Posteriormente, se secó el sustrato con nitrógeno y, finalmente, se lo colocó en el portamuestras del STM. (Revisar el Capítulo A del Anexo que muestra el procedimiento de autoensamble realizado en el Laboratorio de Materia Condensada.)

2.2. Funcionamiento de un STM

Un STM es una herramienta desarrollada en 1981 por Gerd Binnig que permite la interacción a nanoescalas [12]. Además, como se menciona en el Capítulo 1, el STM es una de las técnicas incluidas en la categoría de SPM. Sin embargo, a diferencia de otras técnicas, el STM utiliza la corriente de tunelización para caracterizar superficies conductoras y semiconductoras [12, 23]. Así que, el principio fundamental que caracteriza al STM es precisamente un fenómeno basado en el efecto túnel [12, 23].

Efecto túnel

El efecto túnel es un fenómeno cuántico en el que una partícula tiene una probabilidad no nula de atravesar una barrera de potencial con mayor energía (véase la Figura 2.2b) [24]. En el caso de un STM, este efecto permite que los electrones atraviesen la barrera de potencial creada por el sistema punta-gap-sustrato (véase la Figura 2.2a) [23, 12].



(a) Formación de un gap de vacío entre la superficie del sustrato y la punta del STM. (b) Fenómeno del efecto túnel para una dimensión.

Figura 2.2: Esquema gráfico del efecto túnel que se forma en un STM.

Así que, para generar la corriente de tunelización, es necesario una punta extremadamente afilada que se posicione muy cerca de la superficie conductora que se desea analizar, aproximadamente 0.5 nm (véase la Figura 2.2a) [12]. Cuando se aplica un voltaje entre la punta y la superficie, los electrones tunelizan el gap, lo cual, genera una corriente que es extremadamente sensible a la distancia entre la punta y la superficie [23]. Por lo tanto, esta corriente de tunelización se utiliza para mapear la topografía de la superficie con una resolución atómica. Esta información

se procesa para generar imágenes detalladas de la estructura atómica de la superficie.

Ahora, como tal, el funcionamiento de un STM se basa en el uso de una punta metálica y un juego de piezoeléctricos que permite el movimiento del sustrato de estudio, tal como se observa en la Figura 2.3 [23].

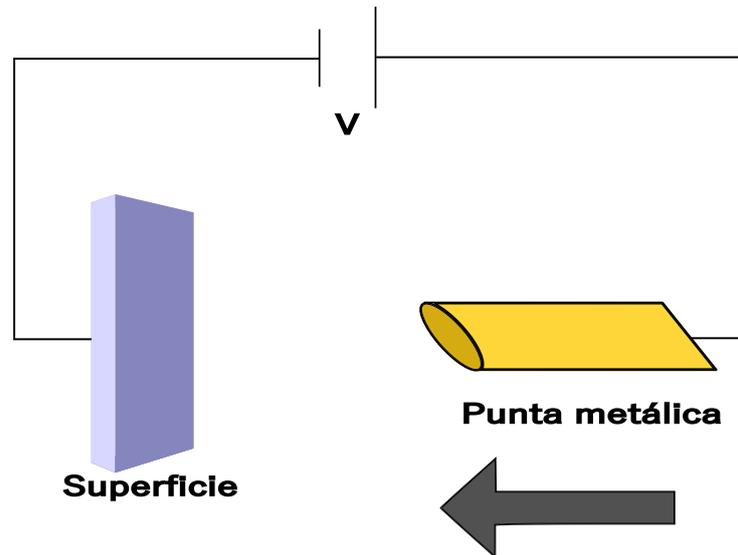


Figura 2.3: Esquematación del STM donde se muestra el movimiento de la punta hacia la superficie.

Para este estudio, la corriente de tunelización se caracteriza mediante el programa Nanosurf Naio. Dentro de este programa se ajustan diferentes valores para obtener una imagen clara y medir las curvas $I(s)$ [25] (véase el Capítulo B del Anexo que muestra la interfaz del programa).

2.3. Estudio de la superficie

En este trabajo se realiza un análisis detallado de la superficie del sustrato con el objetivo de verificar la precisión de las especificaciones proporcionadas por el fabricante. Para llevar a cabo este análisis, se utilizan dos tipos de puntas: una de oro y otra de una aleación de platino e iridio. Es importante señalar que el procedimiento de captura de imágenes es idéntico para ambas puntas.

Procedimiento de Captura de Imágenes

El procedimiento comienza con la limpieza del electrodo utilizando etanol, seguido de un secado con gas nitrógeno. Posteriormente, el electrodo se coloca en el portamuestras del microscopio de túnel de barrido (STM). Las puntas se fabrican realizando un corte de 45° y luego se colocan en el portapuntas (véase la Figura 2.4) [25]. La exploración de la superficie se realiza con el software Nanonurf Naio, utilizando los parámetros descritos en la Sección 2.0.2, exceptuando el voltaje y el punto de ajuste de corriente, que en este caso son 500 mV y 5 nA, respectivamente.

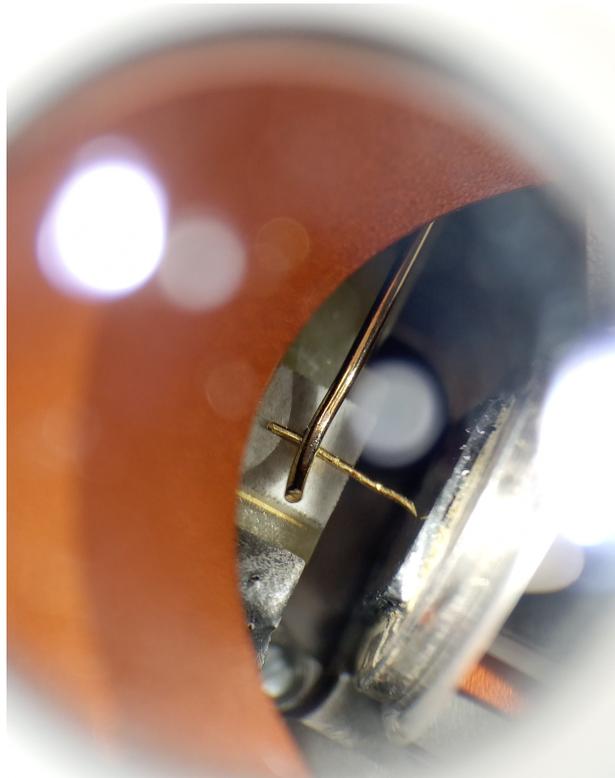


Figura 2.4: En esta imagen se muestra el porta muestras y porta puntas del STM. Donde, se usa una punta de oro, para el análisis donde superficie, y el electrodo con el sustrato de grafito HOPG.

Ajuste de Parámetros

Una vez obtenida una imagen clara, se reduce el tamaño de la imagen de 200 nm a 100 nm, disminuyendo la corriente de 5 nA a 4.5 nA y el voltaje de 500 mV a 450 mV. Tras capturar una imagen clara, se selecciona una porción de la imagen de 25 nm y nuevamente se disminuyen la corriente y el voltaje hasta obtener una imagen nítida. Este proceso se repite hasta conseguir una imagen de 5 nm, con una corriente de 3 nA y un voltaje de 300 mV. Finalmente, se repite este procedimiento en toda

la superficie, recolectando un total de 5 imágenes representativas.

Análisis de Superficie

Una vez recopiladas las imágenes, se realiza un análisis de la superficie con el apoyo del software WSxM 5.0 [26]. Después de depurar las imágenes, se recolectan los valores de los parámetros de la red de una sola dirección hasta obtener 100 valores de parámetro de red. Se realiza el mismo procedimiento para las otras 3 direcciones en todas las imágenes. Luego de la recolección, se realiza un análisis estadístico con todos los valores que se obtuvieron.

2.4. Técnica $I(s)$

La técnica $I(s)$ es un procedimiento experimental que permite registrar la corriente recibida por el STM sin interactuar directamente con el sustrato, tal como se observa en la Figura 2.5 [11]. Este método, también conocido como 'método de no contacto', implica acercarse a la punta del STM a una molécula y mantener un voltaje fijo durante el proceso [11]. El objetivo principal de esta técnica es evitar dañar el sustrato. Al evitar el contacto directo, se minimizan los efectos de la contaminación y la posible alteración de la muestra.

2.5. Configuraciones para el uso del STM

Para captura de imágenes

En el caso para la captura de imágenes se utiliza la opción de Imaging y se colocan los siguientes valores:

1. Image Size: 200 nm
2. Time: 0.1 s
3. Points: 256
4. Rotation: 0°

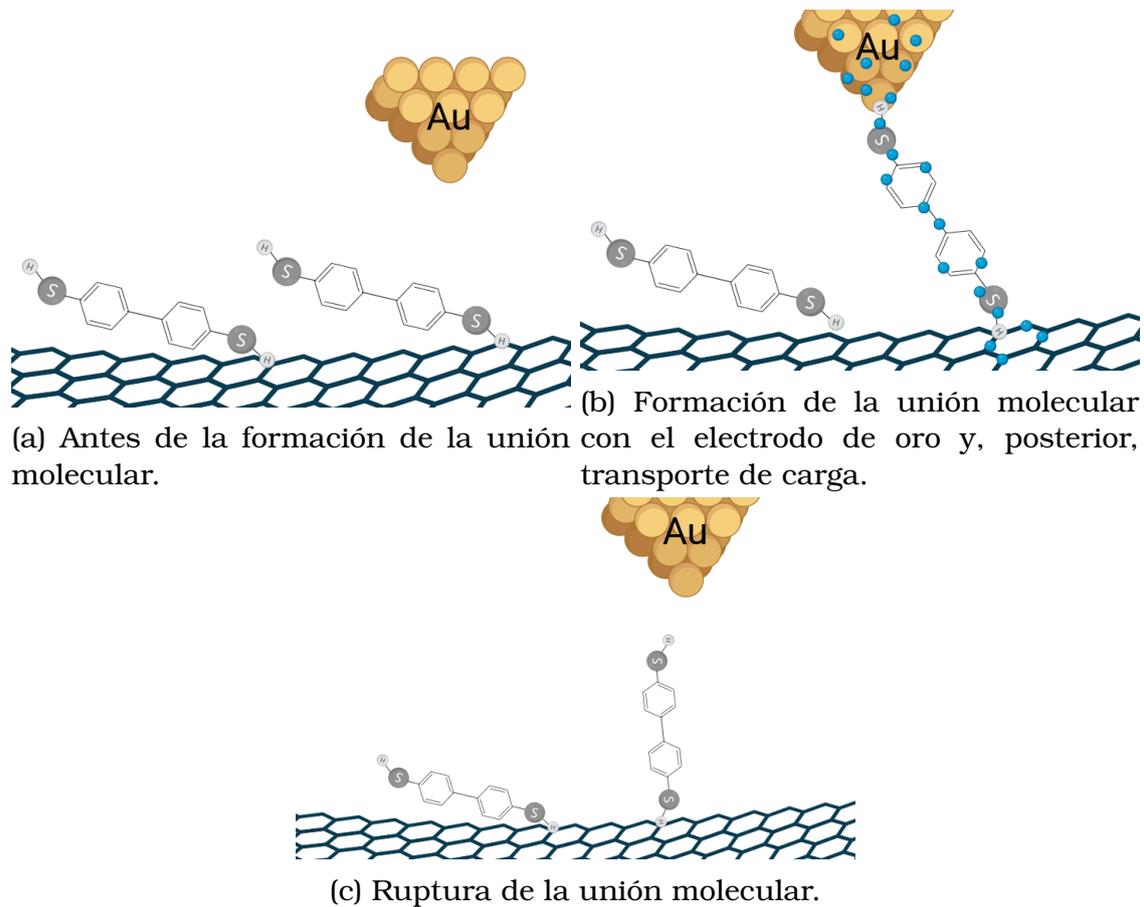


Figura 2.5: Esquema gráfico de la técnica $I(s)$.

5. Current: 40 nA
6. Pgain: 1200
7. Igain: 600
8. Dgain: 0
9. Tip voltage: 600 mV

Para captura de curvas $I(s)$

En el caso para la recolección de curvas mediante la técnica $I(s)$ y la opción Spectroscopy (manteniendo los valores del caso de captura de imágenes), se utiliza los siguientes valores:

1. Offset: 0.5 nm
2. Range: -4 nm

3. Modulation: 205 ms

4. Data points: 1024

Ahora, en este trabajo se estudia la corriente con los siguientes voltajes: 750 mV, 600 mV, 450 mV, 300 mV y sus valores negativos. Para determinar el valor correspondiente para el set point de corriente es necesario recurrir a la ley de Ohm.

$$V_0 = I_0 R \Rightarrow R = \frac{V_0}{I_0} = \frac{0,6V}{40nA} = 0,015 \frac{V}{nA}$$

En este caso, se toma el valor inicial de voltaje con 0.6 V y la corriente inicial igual a 40 nA. De esta manera, al mantener constante el valor de R se tienen las siguientes corrientes:

$$|750|mV \Rightarrow 50nA$$

$$|600|mV \Rightarrow 40nA$$

$$|450|mV \Rightarrow 30nA$$

$$|300|mV \Rightarrow 20nA$$

2.6. Materiales usados

1. Metanol:

a) Marca: EMSURE

b) Características ACS.ISO, Reag. Ph Eu. Tipo 1.6009.2500

c) Pureza: $\geq 99,9\%$

2. Gas N_2 :

a) Marca: Linde

b) Características: Nitrógeno seco 'AP'. Grado 4.8

c) Pureza: $\geq 99,9\%$

3. HOPG:

- a) Marca: Bruker
- b) Características: grado ZYB. HOPG con dispersión de mosaico de $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$, doble cara, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$.

4. BPDT:

- a) Marca: Sigma-Aldrich
- b) Pureza: $\geq 94\%$
- c) Para la solución de BPDT: $1,2 \times 10^{-4}$ molar en metanol.

5. Alambre de Oro:

- a) Marca: Good Fellow
- b) Pureza: 99.99

6. Alambre de Pt/Ir

- a) Marca: Nanosurf
- b) Características: BT00400. 0.25 mm de ancho y 30 mm de largo.
- c) Pureza: Aleación de 90% platino y 10% iridio.

Herramientas:

1. STM

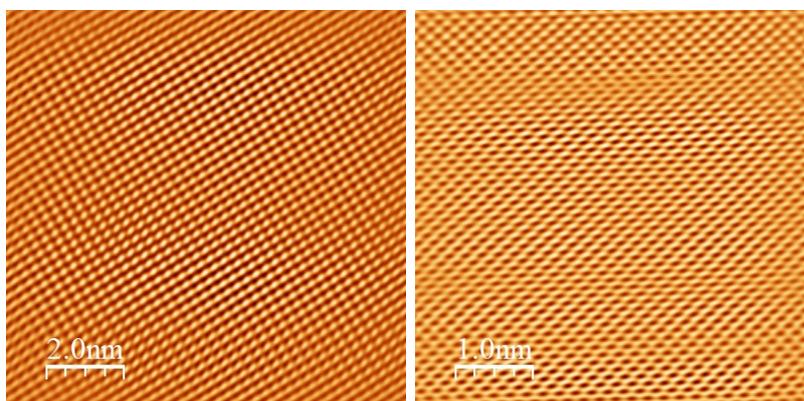
- a) Marca: Nanosurf
- b) Modelo: NaoSTM

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Análisis de superficie

La superficie del electrodo (HOPG) fue analizada mediante un STM. De este análisis se obtiene las Figuras 3.1a y 3.1b. En estas imágenes se puede apreciar la característica estructura característica del HOPG.



(a) Imagen tomada con la punta de oro

(b) Imagen tomada con la punta de Pt/Ir

Figura 3.1: Imágenes locales de la superficie del HOPG.

Antes de realizar cualquier sondeo, es necesario recordar que el apilamiento del HOPG es de tipo AB (véase Figura 3.2). Este hecho se ve reflejado en que el STM solamente registra los átomos que tengan vecinos directos en planos adyacentes. Por lo tanto, para medir correctamente el parámetro de red es necesario realizar los sondeos en la dirección de los

puntos más brillantes, tal como muestra la Figura 3.3.

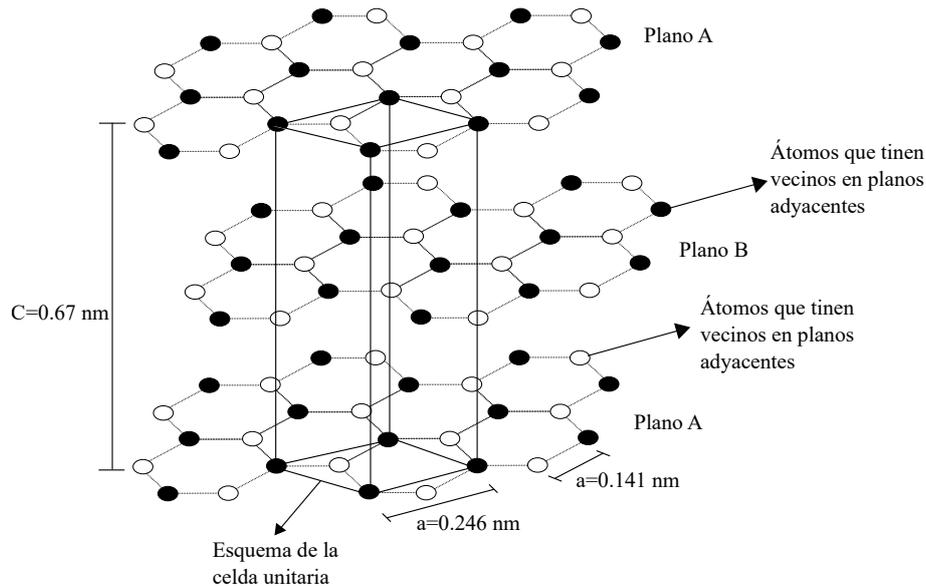


Figura 3.2: Representación del parámetro de red del HOPG. Donde, los círculos negros representan los átomos de carbono y los círculos blancos simulan átomos. Esto se hace con el fin de representar mejor la red de cada plano. Por ello, la constante del parámetro de red del grafito es 0.246 nm, mientras que el valor 0.141 nm corresponde al parámetro de red considerando los espacios vacíos.

Una vez considerado el análisis previo, los histogramas relacionados a cada punta se muestran en la Figura 3.4. Al aplicar un ajuste Gaussiano a cada histograma, obtenemos los valores de parámetro de red. Para el oro es $a_0 = (0,227 \pm 0,024)[nm]$ y para el Pt/Ir es $a_0 = (0,266 \pm 0,012)[nm]$. Estos valores, evidentemente, divergen del valor teórico 0.246 nm [27]. De hecho, al calcular el error se halla los valores: $\varepsilon = 7,72\%$ asociado al oro y $\varepsilon = 7,95\%$ para el Pt/Ir.

A pesar de medir la misma superficie con diferentes puntas, se obtienen distintos valores para el parámetro de red. Esta discrepancia en la medición puede atribuirse a dos factores principales. El primero está relacionado con los materiales de las puntas, mientras que el segundo se vincula con el método de fabricación de los electrodos.

En cuanto al primer factor, se utilizó una punta de Pt/Ir. Este material es uno de los más adecuados para realizar capturas de imágenes de superficies por dos razones. Primero, es inoxidable, lo que permite su manipulación a temperatura ambiente [28]. Segundo, los orbitales de es-

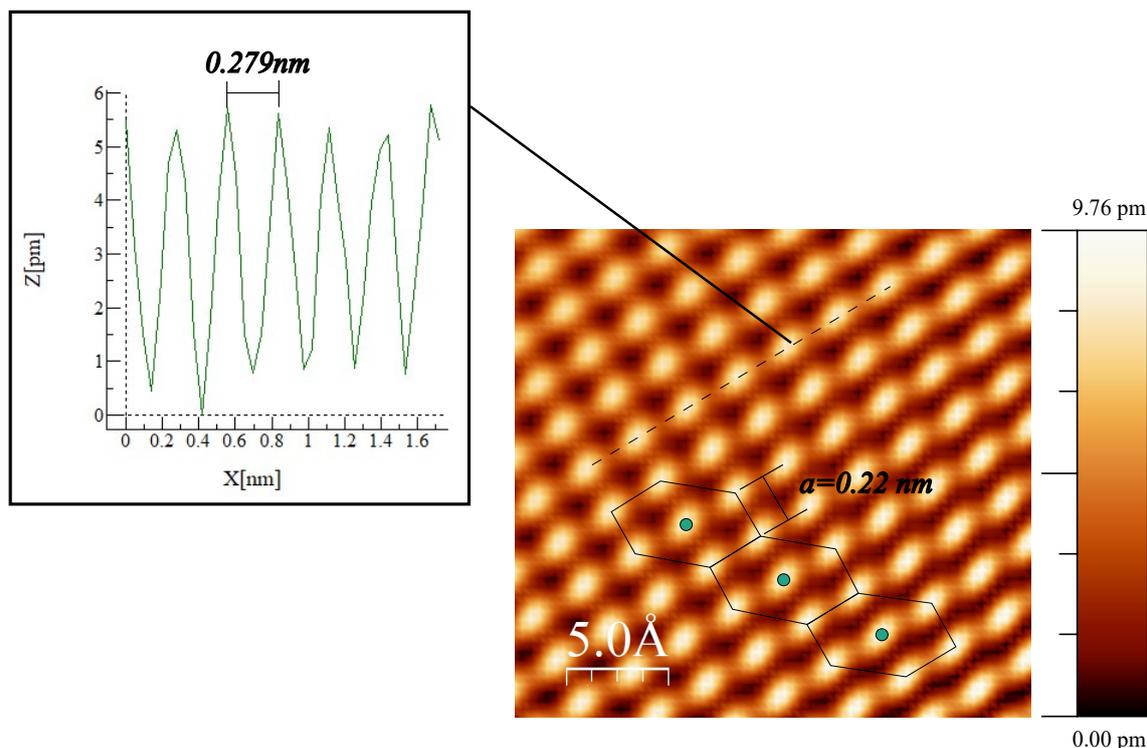
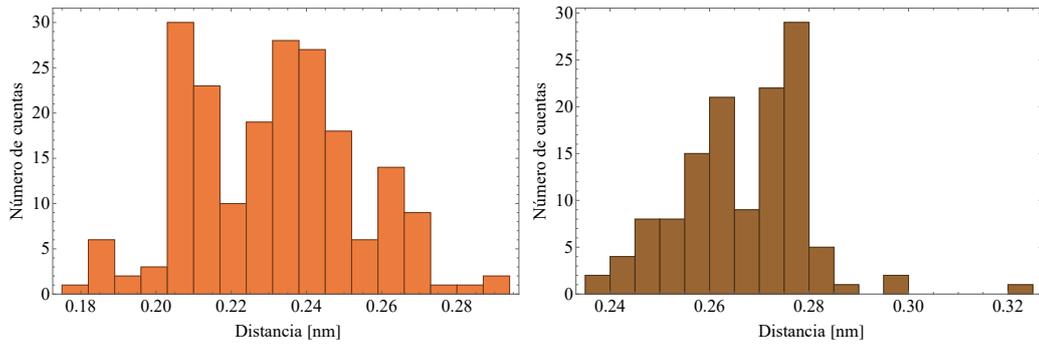


Figura 3.3: En esta imagen se muestra el patrón hexagonal del grafito que se toma con la punta de oro junto a las mediciones entre los átomos más cercanos.

ta aleación, específicamente los de tipo p_z y d_{z^2} , mejoran la resolución de las imágenes [29]. En contraste, la punta de oro posee principalmente orbitales tipo s , los cuales no son tan efectivos para obtener imágenes de alta calidad [29]. Por lo tanto, se esperaría que los valores con menor error se obtuvieran con la punta de Pt/Ir. Sin embargo, en este caso no se cumple. Aquí es donde entra en juego el segundo factor: la precisión en la fabricación de las puntas. Debido a que el proceso de fabricación de puntas es mecánico, no es posible controlar de manera óptima el ángulo de corte en ambas puntas. Además, la rigidez del material también desempeña un papel crucial. El hilo de Pt/Ir tiene una mayor rigidez que el hilo de oro, lo que genera una mayor cantidad de errores durante el corte.

Aunque los valores obtenidos no coincidan exactamente con los teóricos, se observa que los errores son inferiores al 8% en ambos casos. Este nivel de precisión es aceptable para la mayoría de las aplicaciones prácticas, ya que las pequeñas discrepancias no afectan sustancialmente la funcionalidad del material.



(a) Histograma asociado a la punta de oro. (b) Histograma asociado a la punta de Pt/Ir.

Figura 3.4: Histogramas que muestran los valores del parámetro de red.

3.2. Análisis de la corriente en las uniones moleculares HOPG-BPDT-Au

El estudio de la corriente se realizó mediante la técnica $I(s)$ con diferentes voltajes. Pero antes de analizar el transporte de carga a través del BPDT, es necesario conocer como es el perfil de los decaimientos sin presencia de BPDT. De esta manera, se obtiene la Figura 3.5a. Como se menciona en el Capítulo 1, por el efecto túnel, la corriente decae exponencialmente a medida que la punta del STM se aleja.

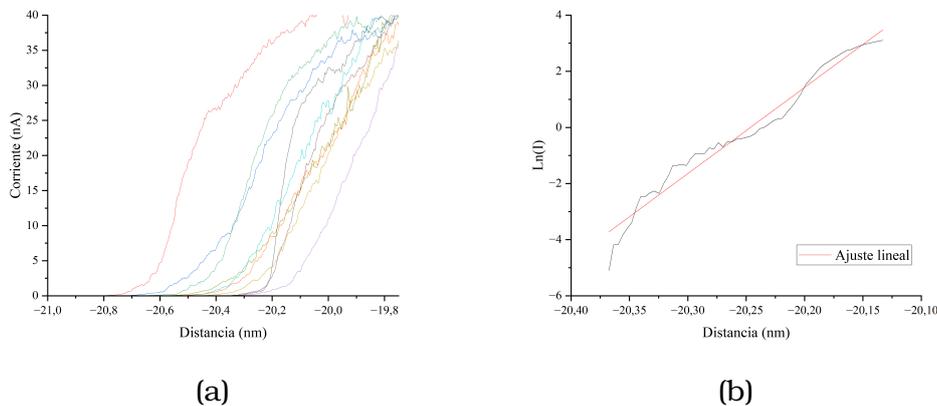


Figura 3.5: En esta figura se muestra a) los decaimientos sin presencia de BPDT a 600 mV y b) el ajuste lineal para el logaritmo de la corriente.

Precisamente una ecuación que relaciona la distancia entre la punta del STM y el sustrato viene dada por la ecuación (3.1). Donde: V_t es el voltaje de la punta, I_0 la corriente de setpoint, $d[\ln(I)]/dl$ la pendiente del

ajuste lineal de la Figura 3.5b y G_0 un cuanto de conductancia ($G_0 = 2e^2/h = 77480nS$) [30].

$$l = \frac{\ln(G_0 \times V_t/I_0)}{d[\ln(I)]/dl} \quad (3.1)$$

De esta manera, con el voltaje de 600 mV, la corriente de 40 nA y la pendiente del ajuste de 30.69 nm^{-1} , se tiene que el acercamiento de la punta cuando no hay BPDT es de 0.23 nm.

Ahora, mediante una simulación en ChemSketch de la estructura del BPDT se obtiene la Figura 3.6. Donde, los resultados de esta simulación indican que la longitud de la molécula es de $10,536 \pm 0,18 \text{ \AA}$ (1.05 nm). Por lo tanto, como la longitud del gap es menor de longitud de la molécula, los parámetros escogidos en el capítulo 2 permiten la formación de uniones moleculares entre HOPG-BPDT-Au.

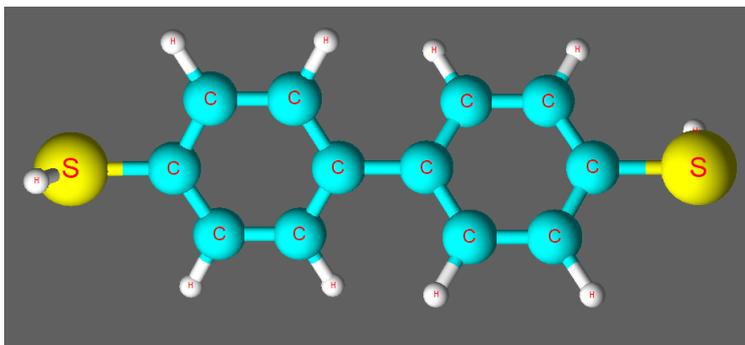


Figura 3.6: Vista frontal de la molécula.

3.2.1. Análisis estadístico para $|750| \text{ mV}$

Durante el proceso de recolección de datos utilizando el método $I(s)$, se obtuvieron curvas similares a las ilustradas en la Figura 3.7. Estas curvas exhiben una meseta característica, indicativa de la existencia de la unión molecular. Basándose en este criterio, se seleccionaron y analizaron 120 curvas que presentan estas mesetas. Para asegurar la representatividad de los datos, se realizó una selección cuidadosa de las curvas, garantizando que todas reflejaran claramente la estabilización molecular esperada.

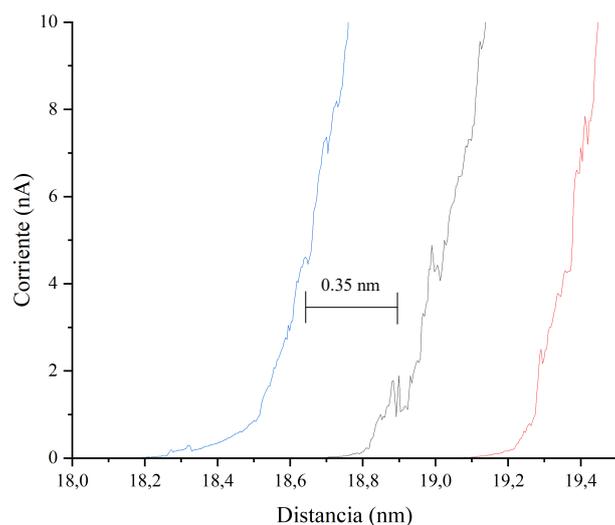
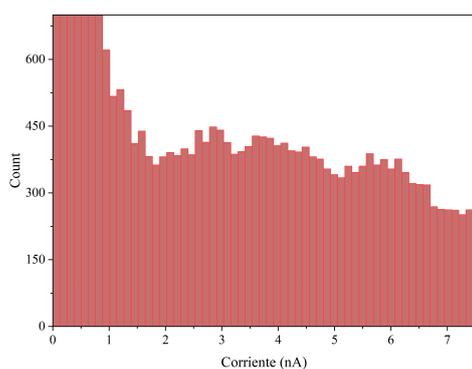
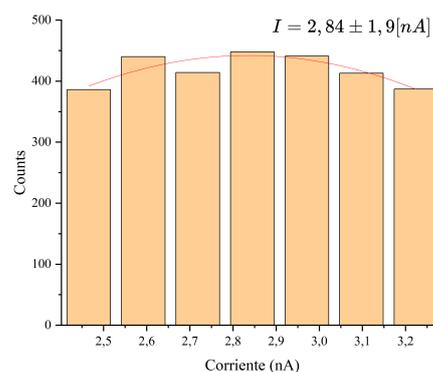


Figura 3.7: Curvas características para 750 mV.

Al procesar estos datos en el software Origin Pro 2024 (Students Version), se obtiene el histograma de la Figura 3.8a. Cuyos datos son referentes al voltaje de 750 mV. En este histograma se observa que existe un pico de corriente entre 2 y 3 nA. Con ello, se realiza un ajuste Gaussiano para determinar el valor de corriente correspondiente a la primera molécula que se une con la punta del STM. Es decir, de la Figura 3.8b se obtiene que el pico de corriente mide $2,84 \pm 1,94[nA]$.



(a) Histograma de corriente.



(b) Ajuste Gaussiano.

Figura 3.8: En esta figura se muestra: a) el histograma relacionado con la primera molécula y b) el ajuste Gaussiano para determinar el valor de conductancia de la primera molécula.

De la misma manera, al realizar un histograma, para -750 mv, se

obtiene la Figura 3.9a. Donde, se observa que el primer pico de corriente está entre -1.8 y -0.5 nA. Por lo tanto, al aplicar un ajuste en estos valores se tiene que el pico de corriente mide $-0,94 \pm 0,47[nA]$ (tal como se muestra en la Figura 3.9b).

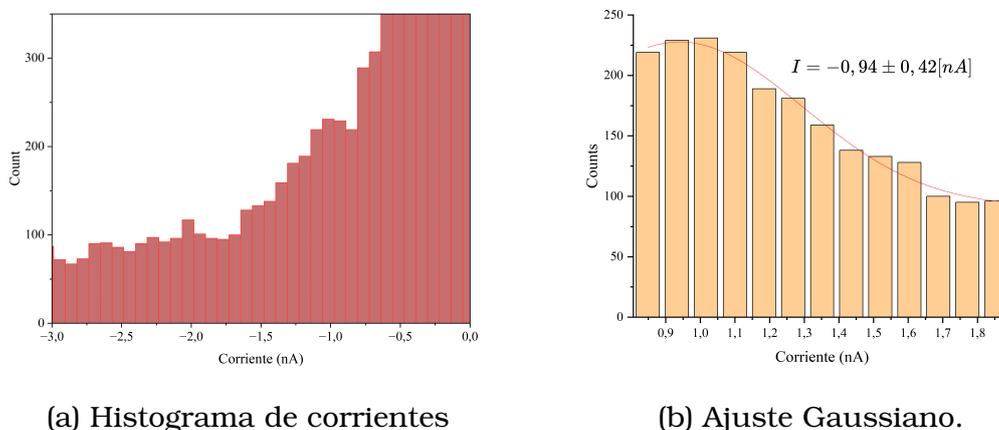


Figura 3.9: En esta imagen se muestra a) el histograma que se tiene para -750 mV y b) el ajuste Gaussiano para para la primera molécula.

Como se observa en las Figuras 3.8 y 3.9 no existe simetría en el valor de la corriente. Por tanto, existe rectificación de corriente para -750 mV. Por tanto debe existir un radio de rectificación. De esta manera, se toma el radio de rectificación como $R = G(V)/G(-V)$ [6]. Al representar el radio de rectificación en función de la corriente se tiene la ecuación (3.2).

$$R = \frac{I(V)}{|I(-V)|} \quad (3.2)$$

De esta manera, el radio de rectificación es $R|_{750} = 3,02$. De manera análoga, se aplica el mismo procedimiento a los demás voltajes, como se detalla en el Capítulo C de los Anexos. A partir de esta metodología, se obtienen los valores de los picos de corriente, los cuales se presentan en la Tabla 3.1.

Asimismo, en la Tabla 3.2 se especifican los radios de rectificación correspondientes a cada voltaje.

Al analizar la Tabla 3.2, se observa que los valores de rectificación coinciden con los reportados por Taekyeong Kim [31]. Esto sugiere que, para una molécula de características similares a la tratada en este es-

Valores de corriente		
Voltaje [mV]	Corriente [nA]	Error [nA]
750	2.84	1.9
600	2.63	0.49
450	1.03	0.26
300	0.12	0.025
-300	-0.1	0.047
-450	-0.83	0.27
-600	-1.02	0.29
-750	-0.94	0.42

Cuadro 3.1: En esta tabla se muestra los valores de corriente que se obtiene luego de realizar los ajustes Gaussianos.

Valores de rectificación	
Voltaje [mV]	Radio de rectificación
750	3.02
600	2.57
450	1.24
300	1.2

Cuadro 3.2: En esta tabla se muestra los valores de radio de rectificación

tudio, los radios de rectificación presentan una alta concordancia. Estos resultados refuerzan la validez de los datos obtenidos y la metodología empleada, indicando que los radios de rectificación son consistentes y reproducibles para moléculas de estructura comparable. Esta consistencia es crucial para la fiabilidad de futuras investigaciones y aplicaciones prácticas en este campo.

3.2.2. Análisis del transporte de carga

De la simulación realizada en ChemSketch, se obtuvo que la longitud de la molécula era de 1.05 nm. Además, al recordar lo mencionado en el Capítulo 1, este valor se encuentra dentro del rango para que el mecanismo de transporte de la molécula sea a través de tunelización [9]. Para analizar el mecanismo de transporte de cargas que se produce en el BPDT, es necesario dividir el análisis en varias secciones. Con este fin, es necesario graficar los valores de la Tabla 3.1

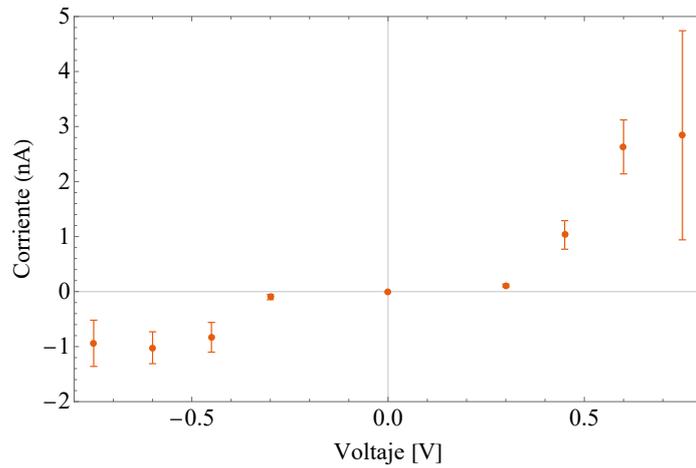


Figura 3.10: Representación de la corriente con su voltaje.

Régimen óhmico

En la Figura 3.10 se observa que existe una región pseudo-ohmica en el intervalo de corriente de -300 a 300 mV. Para confirmar este hecho, se realiza un ajuste lineal entre estos valores. Como resultado, se obtiene la Figura 3.11.

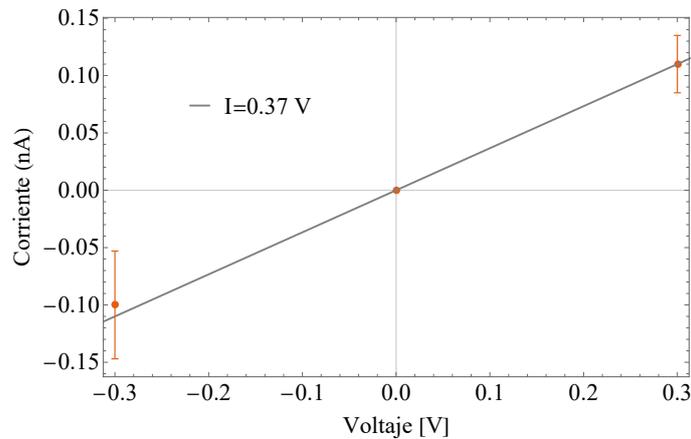


Figura 3.11: Comportamiento óhmico de la corriente.

Para este ajuste, se tiene el valor de r^2 igual a 0.82, lo cual es buen indicativo. Sin embargo, al adicionar las corrientes asociadas a los voltajes de $|450|$ mV, el valor de r^2 decae a 0.73. En consecuencia, se determina la zona óhmica entre los valores -300 a 300 mv

Régimen no lineal

Al observar la Figura 3.10, se tiene que fuera la de zona óhmica existen dos comportamientos. El primero ocurre justo después de la zona óhmica y se caracteriza por un crecimiento abrupto de la corriente. Mientras que el segundo ocurre al rededor de 750 mV y se caracteriza por el estancamiento de la corriente. Esto último es una característica del cambio de mecanismo de transporte de cargas.

Como el mecanismo de transporte de cargas presente en el BPDT ocurre mediante tunelización no resonante. Por consiguiente, el estancamiento de corriente ocurre el mecanismo de tunelización resonante. Con esta información, a partir de 750 mV el sistema Au-BPDT experimenta en un cambio de fase. Esto sucede porque la energía de los electrones se iguala a la energía de Fermi del BPDT.

Análisis de conductancia

Al analizar el ajuste de la Figura 3.11 se obtiene la conductancia de la zona óhmica. Cuyo valor es 0.37 nS. El cual concuerda con los resultados de los trabajos de Taekyeong Kim y Alexander Rudnev [31, 6].

3.3. Análisis de rectificación de corriente

Al analizar la Tabla 3.1 y observar la Figura 3.12, se evidencia que el proceso de rectificación comienza a ser relevante a partir de 450 mV. Se observa también una asimetría en los valores de corriente, destacándose que para voltajes negativos la corriente positiva triplica a la corriente negativa. Este fenómeno sugiere que la unión HOPG-BPDT-Au actúa como un diodo rectificador. Por lo tanto, para la unión molecular HOPG-BPDT-Au el modelo adecuado para describir este diodo es el de Leaky Schottky. Consecuentemente, se determina que la región de polarización inversa se forma con los voltajes negativos, mientras que la región de polarización directa también se establece con voltajes positivos.

Esta asimetría en la corriente y el comportamiento de rectificación son consistentes con las propiedades esperadas de un diodo de Schottky, donde la interfaz metal-semiconductor juega un rol crucial en la con-

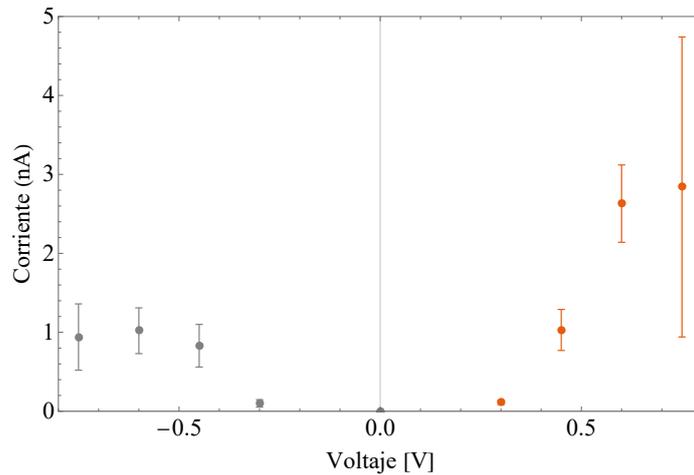


Figura 3.12: Curva I-V correspondiente a la unión HOPG-BPDT-Au.

ducción y bloqueo de la corriente dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado. Los resultados observados destacan la efectividad de la unión HOPG-BPDT-Au en aplicaciones donde se requiera rectificación, como en dispositivos electrónicos y sensores.

3.4. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones:

1. El estudio determinó que la región óhmica del HOPG se encuentra entre los voltajes -300 mV y 300 mV. Asimismo, se estableció que la conductancia del BPDT en esta zona es de 0.37 nS.
2. En el proceso de transporte de cargas, se identificaron dos mecanismos distintos. El primero, la tunelización no resonante, se manifiesta tanto en la región óhmica como fuera de ella, hasta voltajes de ± 600 mV. El segundo, la tunelización resonante, se observa a partir de voltajes de ± 750 mV. Estos hallazgos indican la existencia de un cambio de fase en el sistema Au-BPDT.
3. Se determinó que el comportamiento del sistema HOPG-BPDT-Au es análogo al de un diodo Schottky. Por lo tanto, se concluye que el HOPG es un material ideal para la fabricación de diodos a nanoescala. Esta característica sugiere que podría ser utilizado en diversas aplicaciones futuras, desde interruptores hasta la creación de

puertas lógicas, ofreciendo una amplia gama de posibilidades en el desarrollo de dispositivos electrónicos avanzados.

Recomendaciones:

Respecto al análisis de superficie, para asegurar la exactitud en la medición del parámetro de red, se recomienda:

1. Realizar sondeos en diversas áreas de la superficie del grafito para obtener una representación más completa y evitar la influencia de anomalías locales que podrían distorsionar los resultados.
2. Llevar a cabo varias mediciones en direcciones paralelas en cada área seleccionada para identificar y corregir cualquier inconsistencia o desviación que pudiera surgir en los datos.
3. Durante el proceso de captura de imágenes es importante tener un control de la temperatura. Esto con el fin de que las imágenes no sean alteradas.
4. Para minimizar los ruidos mecánicos y electrónicos es importante que no se produzcan ruidos superiores a 60 Hz. Por otro lado, para disminuir los errores de origen es recomendable colocar la jaula de Faraday sobre el STM.

En cuanto al registro de curvas mediante el método I(s):

1. Se sugiere aumentar la cantidad de curvas registradas para mejorar la resolución de los histogramas de corriente y lograr ajustes más precisos. Además, se recomienda cambiar la punta de oro después de 4 horas de medición continua.

En cuanto a las puntas del STM:

1. Para la caracterización de superficies es suficiente utilizar una punta con un ángulo de 45°. Sin embargo, para la recolección de curvas se recomienda emplear una punta con un ángulo menor a 45°. Esta recomendación tiene como objetivo minimizar los errores causados por la interacción de múltiples uniones moleculares con la misma

punta, garantizando así que el número de moléculas que interactúan con la punta sea el mínimo posible.

Respecto al análisis de la corriente en las uniones moleculares HOPG-BPDT-Au:

1. Se puede tratar de ampliar el rango de voltajes para un análisis más profundo y global. Sobre todo, para la identificación de los mecanismos de transporte de carga en voltajes superiores. Además, el estudio de la ruptura del diodo en polarización en reversa está completamente abierto para futuros trabajos.

Capítulo A

Autoensamble

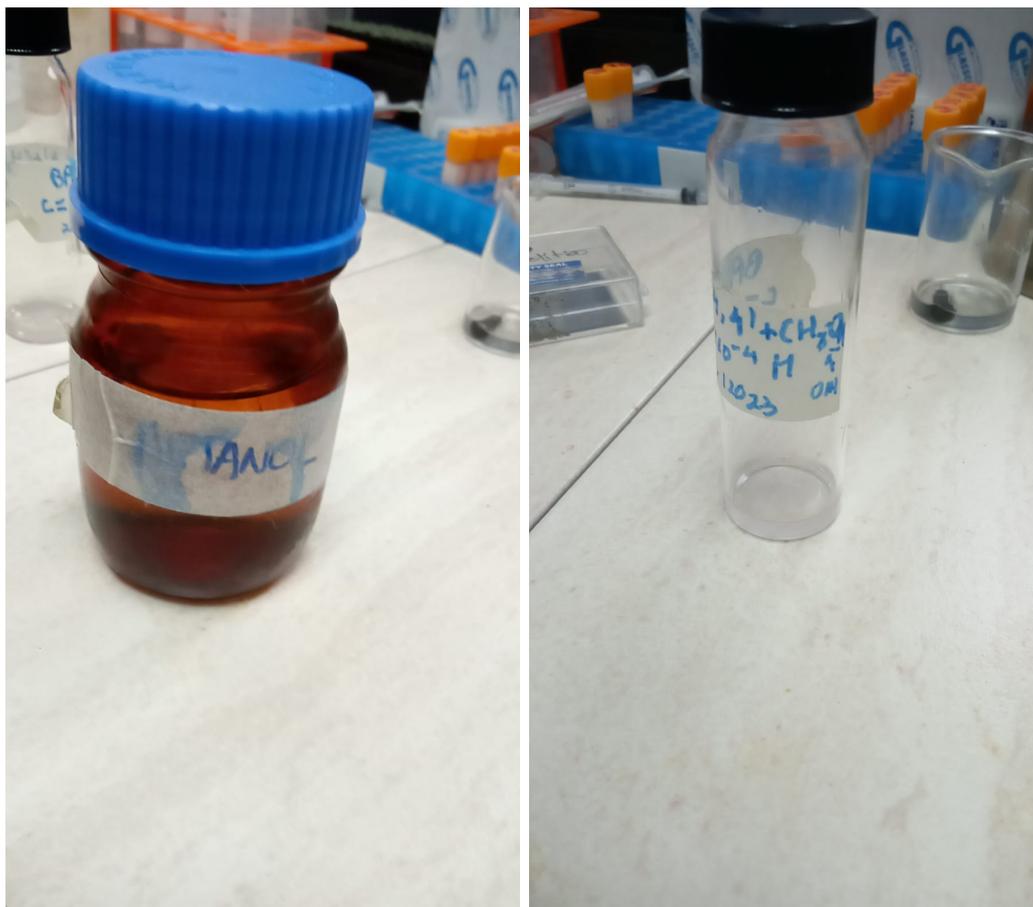
Primero, se prepara el electrodo para su limpieza con metanol (Figura A.2). Luego, se recoge con unas pinzas el electrodo y se echa un chorro de metanol sobre la superficie del HOPG . Posteriormente, se seca el electrodo con gas N_2 A.3.



Figura A.1: Electrodo de HOPG.

Una vez se termina el secado, se procede a sonicar la solución con BPTD durante 1 minuto A.4. Después, se coloca el electrodo dentro del frasco durante 10 minutos para que ocurra el proceso de autoensamblaje

A.5.



(a) Frasco que contiene metanol. (b) Frasco que contiene el BPDT.

Figura A.2: Materiales necesarios para la incubación

Después de los 10 minutos se seca el electrodo con N_2 (véase la Figura A.6) y se coloca en el portamuestras del STM (véase la Figura A.7). Finalmente, se enciende el computador, se coloca la punta de oro y se inicia las mediciones.



Figura A.3: Proceso de secado con gas N_2



Figura A.4: Sonicación del BPTD.



Figura A.5: Incubación para el proceso de autoensamblaje.



Figura A.6: Secado del electrodo luego de la incubación.



Figura A.7: En esta imagen se observa el STM de la marca NanoSurf, la cual, se encuentra sobre una mesa antivibratoria electrónica y ambos están sobre otra mesa antivibratoria mecánica.



Figura A.8: Computadora del STM.



Figura A.9: Cubierta de aluminio para el STM que evita la propagación de ruidos electrónicos.

Capítulo B

Interfaz Nanosurf Naio

Al iniciar el programa Nanosurf Naio se observa la Figura B.1. Para realizar cualquier acercamiento hacia el sustrato se debe acercar la punta del STM con la opción 'advance' hasta que la punta se vea reflejada en el sustrato. Luego, se procede a seleccionar la opción de 'approach'. Esta opción provoca que el acercamiento sea más lento para que la punta no choque con el sustrato.

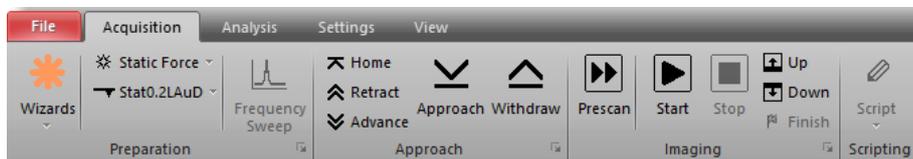


Figura B.1: Sección de opciones y herramientas para configurar la recolección de datos, extracción de datos, acercamiento de la punta, velocidad de acercamiento, etc.

Una vez se complete el approach, se procede a la captura de imágenes. Estas aparecen en la interfaz naranja de la Figura B.2. Dentro de las opciones de 'Parameters' se encuentra varios cuadros que permiten ingresar el tamaño de la imagen a medir, el tiempo que por cada línea de medición, los puntos a capturar por cada línea y la rotación del electrodo.

Por otro lado el 'Z-Controller' se refiere a las configuraciones de la punta del STM. Entre estas está el 'setpoint' es el valor de corriente que pasa por la punta y Pgain e Igain son parámetros que permiten disminuir el ruido de las imágenes. Respecto a estos últimos, es importante que

Pgain sea el doble de Igain y que Pgain no baje a menos de 700 para que las imágenes sean desbalanceadas.

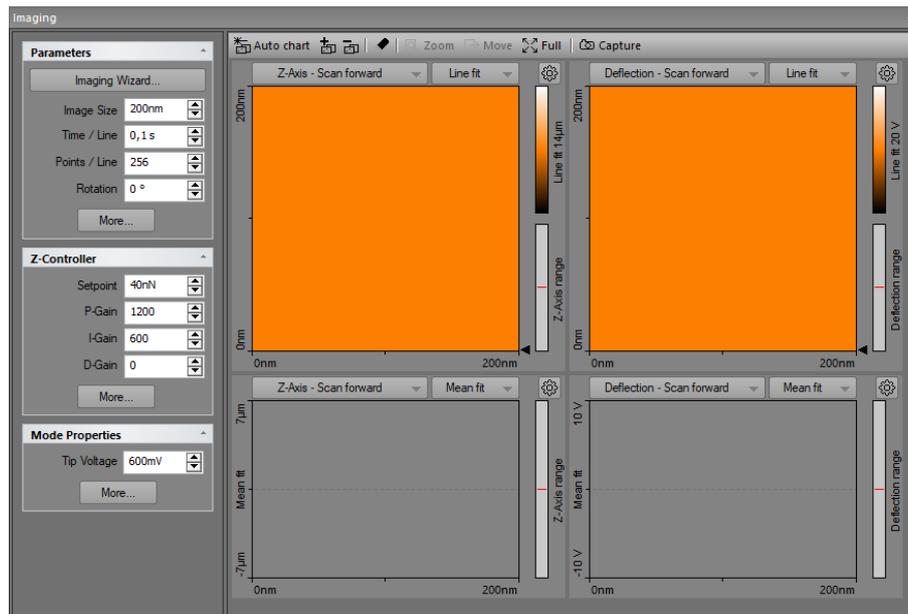


Figura B.2: Interfaz para la visualización de las imágenes 'imaging'.

La ventana naranja de la izquierda (en la Figura B.2) presenta la topografía del sustrato. Mientras que la pantalla derecha muestra los picos de corriente que registra el STM. Por otro lado, las ventanas inferiores muestran las medidas de altura y corriente de la punta punto a punto.

Ahora, se utilizar la opción 'spectroscopy' es necesario seleccionar la opción 'wizard' de la Figura B.1. Luego, se desplegará un cuadro de diálogo en el que se pide información sobre el 'start offset', 'range', 'modulation time', 'data points'. Donde: 'start offset' se refiere a la distancia que se acerca al sustrato desde el nivel de referencia establecido por el approach; 'range' la distancia de barrido de la punta; 'modulation time' tiempo de pulso y 'data points' el número de puntos a registrar. Sin embargo, si se desea cambiar estos valores, se puede cambiar desde la interfaz de spectroscopy, tal como se muestra en la Figura B.3.

Una vez cargada la imagen en la la pantalla naranja, se selecciona la opción point y se coloca en la zona de la superficie que se desea dar el pulso eléctrico. Finalmente, se visualiza las curvas $I(s)$ en las ventanas de la derecha.

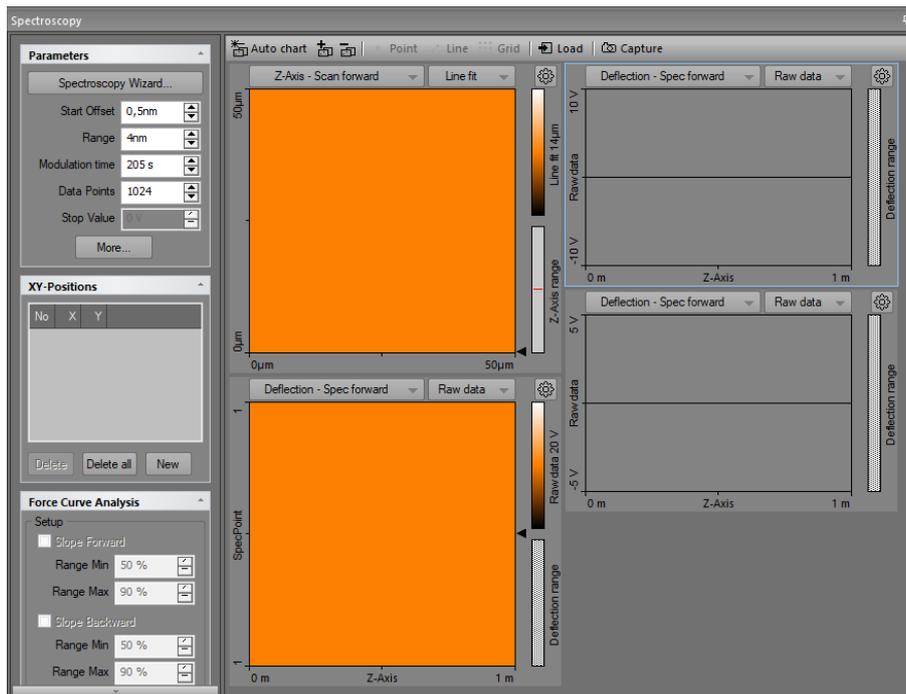


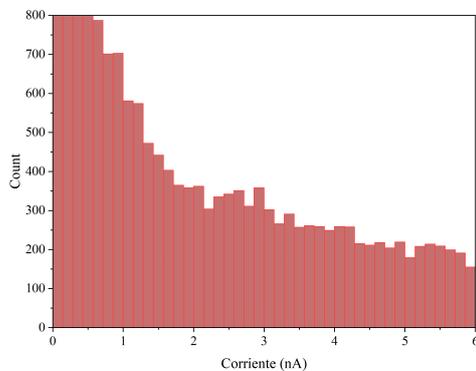
Figura B.3: Interfaz de la función de spetroscopy. En las ventanas naranjas se carga la imagen seleccionada a partir de la función imaging. En las ventanas de la derecha sirven para visualizar las curvas $I(s)$.

Capítulo C

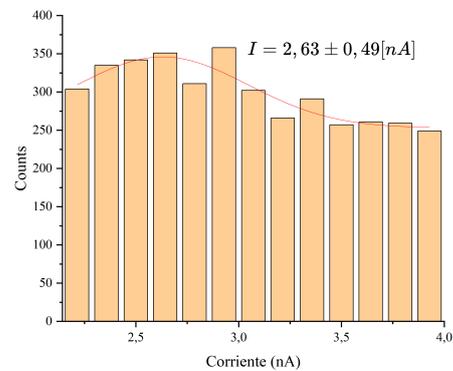
Histogramas y Ajustes

C.1. Análisis estadístico para |600| mV

De la misma manera que se hizo para |750 mV|, para 600 mV, se tiene el histograma y ajuste de la Figura C.1. Con el ajuste de la Figura C.1b el pico de corriente se da en $2,63 \pm 0,49[nA]$.



(a) Histograma de corriente.

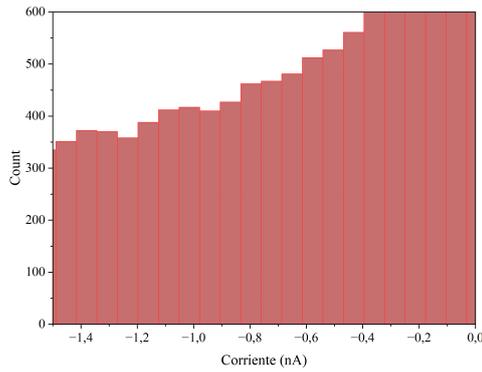


(b) Ajuste Gaussiano.

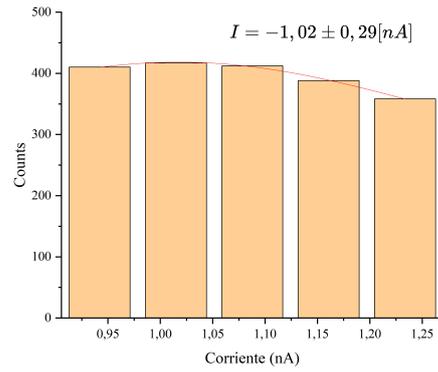
Figura C.1: En esta figura se muestra a) el histograma de 600 mV para la primera molécula y b) el ajuste Gaussiano para el primer pico de corriente.

Por otro lado, para -600, como se observa en la Figura C.2b se tiene que la corriente es $-1,02 \pm 0,29[nA]$.

Como no existe simetría el valor de la corriente, entonces, para -600



(a) Histograma de corriente.



(b) Ajuste Gaussiano.

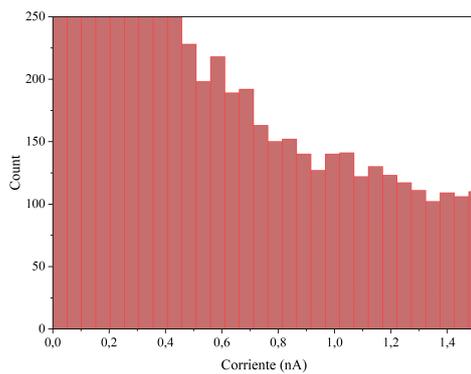
Figura C.2: En esta figura se indica a) el histograma para -600 mV para la primera molécula y b) el ajuste Gaussiano de la misma.

mv, hay rectificación de corriente. Por lo tanto, gracias a la ecuación (3.2) se tiene que el radio de rectificación es:

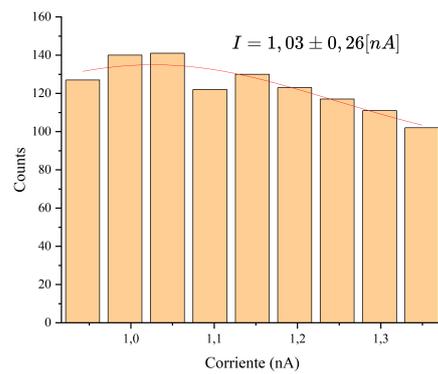
$$R_{|600|} = 2,57$$

C.2. Análisis estadístico para |450| mV

Igual que los apartados anteriores, para 450 mV, se tiene el histograma y ajuste de la Figura C.3. Así que, con el ajuste de las Figura C.3b se tiene el pico de corriente en $1,03 \pm 0,26[nA]$.



(a) Histograma de corriente.



(b) Ajuste Gaussiano.

Figura C.3: En esta figura se muestra a) el histograma asociado a 450 mV y b) el ajuste correspondiente para la primera molécula.

De la misma manera, en el caso para -750 mV, se tiene el histograma y ajuste de la Figura C.4. Con ello, al analizar el ajuste de la Figura C.4b se tiene que el pico de corriente se ubica en $-0,83 \pm 0,27[nA]$.

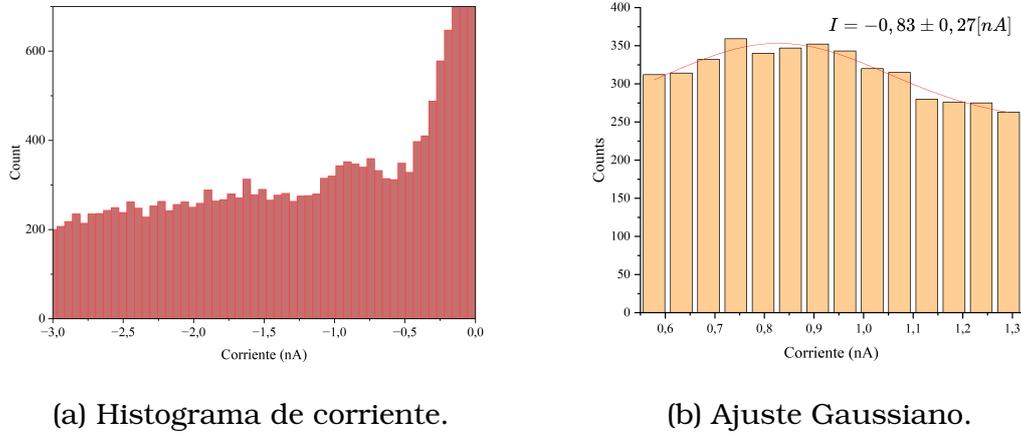


Figura C.4: En esta figura se indica a) el histograma para -450 mV y b) el ajuste para el primer pico de corriente.

Como se observa en los valores de corriente, existe rectificación de corriente. Ahora, con la ecuación (3.2) se tiene que el radio de rectificación es:

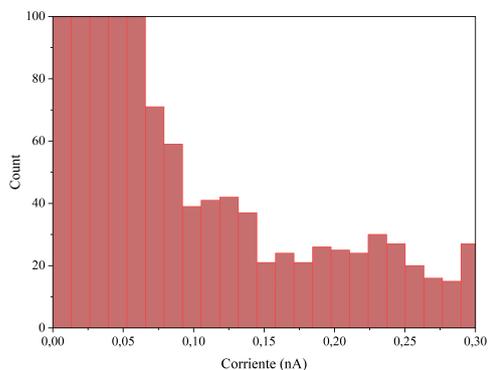
$$R_{|450|} = 1,24$$

C.3. Análisis estadístico para $|300|$ mV

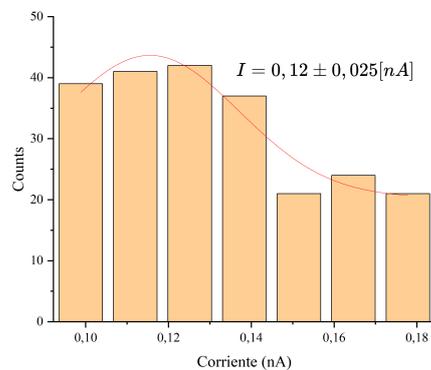
Finalmente, con un análisis similar al de los apartados anteriores. Se obtiene el valor de corriente $0,22 \pm 0,06[nA]$ para 300 mV (véase la Figura C.5). Por otro lado, para -300 mV, se tiene que el valor de corriente para el primer pico es $-0,10 \pm 0,047[nA]$ (véase la Figura C.6).

De esta manera, el radio de rectificación es:

$$R_{|300|} = 2,2$$

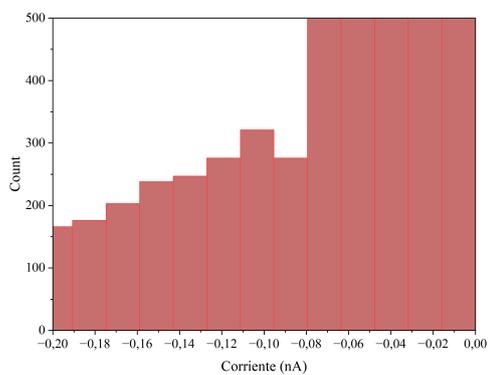


(a) Histograma de corriente.

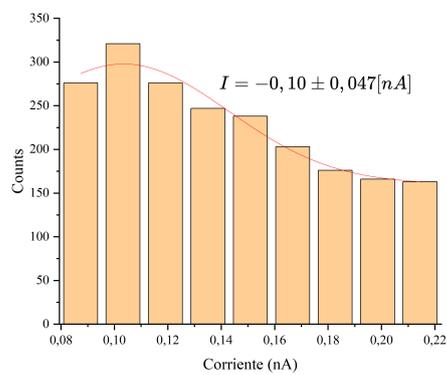


(b) Ajuste Gaussiano.

Figura C.5: En estas imágenes se indica a) el histograma para 300 mV y b) el ajuste para el primer pico de corriente.



(a) Histograma de corriente.



(b) Ajuste Gaussiano.

Figura C.6: En esta figura se muestra a) el histograma correspondiente a -300 mV y b) el valor de corriente de la primera molécula.

Referencias bibliográficas

- [1] Maria El Abbassi, Sara Sangtarash, Xunshan Liu, Mickael Lucien Perrin, Oliver Braun, Colin Lambert, Herre Sjoerd Jan van der Zant, Shlomo Yitzchaik, Silvio Decurtins, Shi-Xia Liu, Hatef Sadeghi, and Michel Calame. Robust graphene-based molecular devices. *Nature Nanotechnology*, 14(10):957–961, September 2019.
- [2] Paven Thomas Mathew and Fengzhou Fang. Advances in molecular electronics: A brief review. *Engineering*, 4(6):760–771, 2018.
- [3] Shiqiang Zhao, Hang Chen, Qiaozan Qian, Hwei Zhang, Yang Yang, and Wenjing Hong. Non-covalent interaction-based molecular electronics with graphene electrodes. *Nano Research*, 16(4):5436–5446, July 2021.
- [4] Shuhui Tao, Qian Zhang, Chunhui He, Xiangfei Lin, Ruochen Xie, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Alexander Smogunov, Yannick J. Dappe, Richard J. Nichols, and Li Yang. Graphene-contacted single molecular junctions with conjugated molecular wires. *ACS Applied Nano Materials*, 2(1):12–18, 2019.
- [5] Marjan Famili, Chuancheng Jia, Xunshan Liu, Peiqi Wang, Iain M. Grace, Jian Guo, Yuan Liu, Ziyang Feng, Yiliu Wang, Zipeng Zhao, Silvio Decurtins, Robert Häner, Yu Huang, Shi-Xia Liu, Colin J. Lambert, and Xiangfeng Duan. Self-assembled molecular-electronic films controlled by room temperature quantum interference. *Chem*, 5(2):474–484, 2019.

- [6] Alexander Rudnev, Veerabhadrarao Kaliginedi, A. Droghetti, Hiroaki Ozawa, Akiyoshi Kuzume, M.-A Haga, Peter Broekmann, and Ivan Rungger. Stable anchoring chemistry for room temperature charge transport through graphite-molecule contacts. *Science Advances*, 3, 06 2017.
- [7] Chunhui He, Qian Zhang, Tingwei Gao, Chenguang Liu, Zhenyu Chen, Ce Zhao, Chun Zhao, Richard Nichols, Yannick Dappe, and Li Yang. Charge transport in hybrid platinum/molecule/graphene single molecule junctions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 05 2020.
- [8] J. Chen. *Molecular Electronic Devices*, chapter M. American Scientific Publishers, 2003.
- [9] Thomas Hines, Ismael Diez-Perez, Joshua Hihath, Hongmei Liu, Zhong-Sheng Wang, Jianwei Zhao, Gang Zhou, Klaus Müllen, and Nongjian Tao. Transition from tunneling to hopping in single molecular junctions by measuring length and temperature dependence. *Journal of the American Chemical Society*, 132(33):11658–11664, 2010. PMID: 20669945.
- [10] Abraham Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford University Press, 04 2006.
- [11] Qian Zhang, Shuhui Tao, Yinqi Fan, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Weitao Su, Yannick J. Dappe, Richard J. Nichols, and Li Yang. Technical effects of molecule–electrode contacts in graphene-based molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(40):23200–23207, 2018.
- [12] Bert Voigtländer. *Atomic Force Microscopy*. Springer Cham, 2 edition, 2019.
- [13] Jan van Ruitenbeek, Alejandra Alvarez, Ivan Pineyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. Devoret, Daniel Esteve, and C. Urbina. Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments*, 67:108 – 111, 02 1996.

- [14] T Böhler, J Grebing, A Mayer-Gindner, H v Löhneysen, and E Scheer. Mechanically controllable break-junctions for use as electrodes for molecular electronics. *Nanotechnology*, 15(7):S465, may 2004.
- [15] Robert L. Boylestad. *Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos*. PEARSON, 10 edition, 2009.
- [16] M. S. Tyagi. *Physics of Schottky Barrier Junctions*, pages 1–60. Springer US, Boston, MA, 1984.
- [17] Andrea Vezzoli, Richard J. Brooke, Simon J. Higgins, Walther Schwarzacher, and Richard J. Nichols. Single-molecule photocurrent at a metal–molecule–semiconductor junction. *Nano Letters*, 17(11):6702–6707, 2017. PMID: 28985083.
- [18] Anil Mahapatro. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering: C*, 55:227–251, 2015.
- [19] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, 2005. PMID: 15826011.
- [20] Yi-Yang Peng, Shruti Srinivas, and Ravin Narain. Chapter 5 - modification of polymers. In Ravin Narain, editor, *Polymer Science and Nanotechnology*, pages 95–104. Elsevier, 2020.
- [21] Laongnuan Srisombat, Andrew C. Jamison, and T. Randall Lee. Stability: A key issue for self-assembled monolayers on gold as thin-film coatings and nanoparticle protectants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390(1):1–19, 2011.
- [22] Takao Ishida. *Self-Assembled Monolayers for Molecular Nanoelectronics*, pages 91–106. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [23] Samir Lounis. Theory of scanning tunneling microscopy. *IFF Spring School*, pages 1–5, 04 2014.
- [24] Antonio Muñoz Sudupe. *Coefficientes de reflexión y transmisión*, chapter 9, pages 245–250. PIRAMIDE, 5 edition, 2015.

- [25] Paul Werten. First measurements. In *Nanosurf easyScan 2 STM Operating Instructions*, 2010.
- [26] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1):013705, 01 2007.
- [27] Hugh O. Pierson. *Graphite Structure and Properties*, pages 43–69. Elsevier, 1993.
- [28] Bert Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy*. Springer Berlin, Heidelberg, 1 edition, 2015.
- [29] C. Julian Chen. Role of tip material in scanning tunneling microscopy. *MRS Proceedings*, 159:289, 1989.
- [30] Henry Marcelo Osorio, Santiago Martín, María Carmen López, Santiago Marqués-González, Simon J Higgins, Richard J Nichols, Paul J Low, and Pilar Cea. Electrical characterization of single molecule and langmuir-blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo(phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:1145–1157, May 2015.
- [31] Taekyeong Kim, Zhen-Fei Liu, Chulho Lee, Jeffrey B. Neaton, and Latha Venkataraman. Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(30):10928–10932, July 2014.