

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNIONES
MOLECULARES USANDO GRAFENO OBTENIDO
MEDIANTE EXFOLIACION ELECTROQUÍMICA.

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

ESTEBAN HUMBERTO YÉPEZ JIMÉNEZ
esteban.yepez@epn.edu.ec

Director: HENRRY OSORIO CALVOPÍÑA, PH.D.
henry.osorio@epn.edu.ec

QUITO, JUNIO 2021

DECLARACIÓN

Yo ESTEBAN HUMBERTO YÉPEZ JIMÉNEZ 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 se ha investigado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por su normativa institucional vigente.

Esteban Humberto Yépez Jiménez

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por ESTEBAN HUMBERTO YÉPEZ JIMÉNEZ, bajo mi supervisión.

Henry Osorio Calvopiña, Ph.D.

Director del Proyecto

DEDICATORIA

Este proyecto de titulación lo dedico a toda mi familia, mis papas y hermanos han sido un gran apoyo no solo a lo largo de la carrera y la tesis, sino a lo largo de toda mi vida. Gracias a todos por creer en mí, no dejar que me rinda y brindarme ánimos constantemente. A mis padres que con sus conocimientos y enseñanzas me han formado para ser una persona de bien, algo de lo que estoy muy orgulloso. También les dedico esto a mis hermanos que me apoyaron y me han aguantado toda la vida y he aprendido mucho de los dos.

Pa, fuiste gran parte de mi vida académica, eres una influencia para haber estudiado esta carrera e hiciste que me enamore de ella, escuchándome en los viajes de regreso a la casa o incluso preguntándome cosas interesantes del mundo relacionadas a mi carrera y en las que te podía responder. Me has enseñado que tengo que ser una persona correcta, sin importar que ese sea el camino difícil, así como tú lo has hecho en toda tu vida, también me motivaste a defender mi ideología, sea buena o mala, pero mía y con mis ideales, algo que lo mantengo presente en todo aspecto de mi vida.

Ma, Chio, te dedico la tesis ya que nunca dejaste que me rinda en toda la carrera, especialmente en los momentos más difíciles, nunca dejaste de creer en mí y respaldar mis decisiones, por lo que siempre fuiste un gran apoyo para mí. Eres la persona que me motiva a ser tan optimista y querer lo mejor para los demás, así he podido tener una mejor actitud hacia la vida. Esa alegría que me contagias y las ganas de ayudar son cosas que admiro y espero ser como tú en ese aspecto.

Carla, en muchos aspectos eres mi modelo a seguir y me enseñaste que el trabajo duro y la perseverancia dan sus frutos, sin mencionar que siempre has sido un gran apoyo para mí, por último en la parte final de la tesis, me diste la lección de que no debo dejar que las cosas me pasen, sino yo hacer que las cosas se hagan. Ñaño, contigo he compartido muchas cosas a lo largo de mi vida y hemos crecido juntos en varios aspectos, y te agradezco haber estado siempre que te necesité, sea para un consejo, o una cerveza y poder relajarme.

AGRADECIMIENTO

Primero quiero agradecer a mi familia por todo su apoyo y ayuda en el transcurso de este proyecto, tanto mis papas, como hermanos, y mi cuñado me han apoyado siempre, me han aguantado, me han aconsejado, estuvieron pendientes de la tesis y me enseñaron cosas importantes para mi vida. Gracias por participar en mis locuras.

A mi abuelita Marujita, que solo con una sonrisa y un abrazo hacia desaparecer todos mis problema y me daba energías para continuar. Gracias por cuidarme desde pequeño y enseñarme a ser una buena persona.

A mis amigos del colegio Ricky, Emilio, José David, Cami, José Antonio, y Santy, por sus consejos, por invitarme una cerveza cuando la necesitaba, por brindarme un lugar donde dormir, por compartir conmigo tantos recuerdos e historias con las que podemos reírnos hasta ahora y que me servirán de experiencia para toda la vida.

A mis compañeros y amigos de la carrera de física Yessenia, Pedro, Rubia, Alejo, Ale, todos de una forma u otra me ayudaron a través de todos los semestres y materias, y que en poco, se convirtieron en amigos de verdad con los que compartí muchas cosas que se pueden y no se pueden contar, se sufrió pero se logró. Una mención honorífica a Yess que me apoyo más que nadie a lo largo de la carrera, que me impulsaba a estudiar y mejorar todo el tiempo, y nunca dejo que me rinda, son muchas cosas que agradecer, no me puedo imaginar haber llegado hasta aquí sin ti.

A los “Quienes”, que me aguantaron desde el prepo, aunque el camino fue largo, lo logramos, son amistades que duran para siempre y aprecio todos los momentos que pase con ustedes, desde las cenas hasta las chumas por fin de semestre. A Sami, que nos conocemos poco tiempo pero que me ha apoyado en este último tramo como nadie, impulsándome y exigiéndome, gracias por ser lo mejor y la persona tan genial que eres.

A mis amigos scouts, Sofi, Gata, Jenny, David, Bajaña, y Fabian por siempre alegrarme el día, las acampadas, los paseos, en general crecer juntos es de las mejores cosas que me pudo pasar, y he aprendido mucho de todos ustedes.

A mi tutor, Henry, gracias por toda su ayuda y no dejar que este proceso se alargue demasiado. Muchas gracias por todo el tiempo dedicado. Gracias al laboratorio de materia condensada por permitirme realizar los experimentos y brindarme un completo apoyo. Ronny, gracias por toda la ayuda prestada a lo largo del proyecto.

A todos los docentes que a lo largo de mi vida estudiantil compartieron sus conocimientos que me llevaron a este punto, y por querer enseñar con la buena actitud de siempre y hacer que me enamore de la física.

Y por último, a todas las personas, conocidas y desconocidas, que no mencione y me ayudaron sin importar que GRACIAS TOTALES.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	XII
ABSTRACT.....	XIII
<u>1 INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
1.1 NANOMATERIALES Y NANOESTRUCTURAS.....	1
1.2 LEY DE MOORE.....	3
1.3 ELECTRONICA MOLECULAR.....	5
1.4 GRAFENO.....	6
1.4.1 PROPIEDADES.....	8
1.4.2 METODOS DE OBTENCION	10
1.5 GRAFENO EN LA ELECTRONICA MOLECULAR.....	11
1.6 OBJETIVOS.....	12
1.6.1 OBJETIVO GENERAL	12
1.6.2 OBJETIVOS ESPPECIFICOS	12
<u>2 MATERIALES Y METODOLOGÍA.....</u>	<u>13</u>
2.1 OBTENCION DE GRAFENO	13
2.1.1 EXFOLIACION ELECTROQUIMICA.....	13
2.1.2 CENTRIFUGACION EN CASCADA.....	16
2.2 OBTENCION DE ELECTRODOS.....	18
2.2.1 ELECTRODOS DE ORO	18
2.2.2 ELECTRODOS DE GRAFENO	19
2.3 ENSAMBLAJE DE LAS MOLECULAS	19
2.4 CARACTERIZACION	20
2.4.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE.....	20
2.4.2 MICROSCOPIA DE EFECTO TUNEL.....	21
2.5 TECNICA DE UNION POR RUPTURA (STM-BJ)	24
2.6 REACTIVOS	27

3	RESULTADOS Y DISCUSION	28
3.1	CARACTERIZACION DE LAS TINTAS DE GRAFENO	28
3.2	CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS ELECTRODOS	29
3.3	CARACTERIZACION DE LAS UNIONES MOLECULARES	32
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	37
4.1	CONCLUSIONES	37
4.2	RECOMENDACIONES	38
	REFERENCIAS.....	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Comparación de objetos en nanómetros.	1
Figura 1.2: Ley de Moore.	4
Figura 1.3: Unión molécula-electrodo.....	5
Figura 1.4: Configuración electrónica para el carbono.	7
Figura 1.5: Representación de orbitales para la formación de grafeno	7
Figura 1.6: Estructura del grafeno.	8
Figura 1.7: Enlaces para la formación de grafeno	8
Figura 1.8: Estructura de bandas del grafeno.	9
Figura 1.9: Esquema de los métodos BU y TD para el grafeno.	10
Figura 2.1: Esquema para la exfoliación electroquímica.	14
Figura 2.2: Equipo de centrifugación al vacío.....	15
Figura 2.3: Grafeno filtrado y lavado.	15
Figura 2.4: Estudios sobre las nanohojas de grafeno polidisperso.	17
Figura 2.5: Estudio de las nanohojas de grafeno menos disperso.	18
Figura 2.6: Laminas de mica con oro depositado.....	18
Figura 2.7: Electrodo de oro	19
Figura 2.8: Estructura de 4,4' bifenil ditiol.....	20
Figura 2.9: Equipo de UV-Vis.	21
Figura 2.10: Efecto túnel.	22
Figura 2.11: Esquema funcionamiento STM.	22
Figura 2.12: Formas de utilizar el STM.....	23
Figura 2.13: Microscopio de efecto túnel (STM).....	24
Figura 2.14: Visualización de la técnica STM-BJ.	25
Figura 2.15: Curvas de Corriente vs Distancia (punta del STM-electrodo).....	25
Figura 2.16: Representación de un histograma de conductancias.....	27

Figura 3.1: Espectros UV-Vis.	28
Figura 3.2: Imagen de oro en el STM de 200x200[nm]	29
Figura 3.3: Imagen de oro en el STM de 5x5[nm]	29
Figura 3.4: Imagen del grafeno polidisperso en el STM de 5x5[nm].	30
Figura 3.5: Imagen procesada del grafeno polidisperso	30
Figura 3.6: Imagen del grafeno menos disperso en el STM de 5x5[nm].	31
Figura 3.7: Imagen procesada del grafeno menos disperso.....	31
Figura 3.8: Curvas de conductancia vs distancia.	33
Figura 3.9: Histogramas de conductancia.	35

ABREVIATURAS

CMOS: *Complementary Metal-Oxide Semiconductor*.

ME: Molécula-Electrodo.

BU: *Bottom-Up*.

TD: *Top-Down*.

CVD: *Chemical Vapor Deposition* (Deposición química en fase de vapor).

BD: 4,4' Bifenil Ditiol.

STM-BJ: *Scanning Tunneling Microscope Break Junction* (Unión por ruptura usando un microscopio de efecto túnel).

STM: *Scanning Tunneling Microscope* (Microscopio de efecto túnel).

AFM: *Atomic Force Microscope* (Microscopio de fuerza atómica).

UV-Vis: Ultravioleta-Visible.

HOMO: Higher Occupied Molecular Orbital

RESUMEN

La miniaturización de dispositivos electrónicos es un proceso que ha estado ocurriendo durante más de 50 años; pero, que está llegando a su límite al fabricar transistores con tamaños de 10 nm. En ese contexto, la electrónica molecular, que consiste en el uso de una molécula o una monocapa de moléculas conectadas entre dos o tres electrodos para formar un nuevo dispositivo electrónico, es una opción viable para continuar con este proceso de miniaturización. Por otro lado, hay una tendencia actual en la electrónica por usar electrodos semimetálicos, basados en carbono (fullerenos, grafito, y grafeno), debido a i) sus novedosas propiedades y ii) que evitan el uso de metales nobles, y/o materiales potencialmente tóxicos. Así, en el presente trabajo se obtienen nanohojas de grafeno mediante exfoliación electroquímica para posteriormente usarlo como electrodo en el estudio de uniones molécula-electrodo (ME). Se usan dos tipos de nanohojas de grafeno; el llamado grafeno polidisperso, con una amplia distribución de espesores, obtenido directamente de la exfoliación electroquímica; y por otro lado, el grafeno menos disperso, con una menor distribución de espesores, obtenido al aplicar la técnica de centrifugación en cascada al grafeno polidisperso. Para estudiar las uniones ME, se empleó la técnica de unión por ruptura usando un microscopio de efecto túnel (STM-BJ). Finalmente, se comparan los valores de conductancia de las uniones ME con aquellos obtenidos usando oro como electrodo. Los resultados obtenidos muestran que las propiedades eléctricas de las uniones moleculares son similares al usar los dos tipos de grafeno y el oro como electrodo.

ABSTRACT

The miniaturization of electronic devices is a process that has been going on for more than 50 years, but, at the same time it's reaching its limit by manufacturing 10 nm size transistors. In this context, molecular electronics, which is basically the use of a single molecule or a molecule monolayer connected between two or three electrodes to form a new electronic device, is a viable option to continue with this miniaturization process. On the other hand, there is a current trend in electronics to use semi-metallic carbon based electrodes (fullerenes, graphite, and graphene), due to i) their novelty properties and ii) because they help to avoid the use of noble metals, and/or potentially toxic materials. Thus, in this work, graphene nanosheets are obtained by electrochemical exfoliation to be used as an electrode in the study of molecule-electrode junctions (ME). Two types of graphene nanosheets are used; the so-called polydisperse graphene, with a wide thickness distribution, obtained directly from electrochemical exfoliation; and less dispersed graphene, with a lower thickness distribution, obtained by applying the cascade centrifugation technique to the polydisperse graphene. To study the ME junctions, it was used the break junction using a tunneling microscope (STM-BJ) technique. Finally, the conductance values of the ME junctions were compared with those obtained using gold as an electrode. The results show that the electrical properties of the molecular bonds are similar when using the two types of graphene and gold as electrodes.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 NANOMATERIALES Y NANOESTRUCTURAS

Los nanomateriales se caracterizan por ser objetos que tienen al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm (**Figura 1.1**); y que además poseen propiedades físicas, químicas y biológicas muy específicas. Debido a estas propiedades, los nanomateriales permiten el desarrollo de estructuras funcionales (nanoestructuras) para aplicaciones en distintos campos como por ejemplo la electrónica, medicina, medio ambiente, entre otros. Las propiedades de los nanomateriales tienen su origen en la alta relación área-volumen y el efecto cuántico, ambos producidos al disminuir el tamaño del material a dimensiones nanométrica. Un gran ejemplo de esto es la capacidad de captar partículas y adherirlas a su superficie, o la capacidad de alterar el color de un material debido al confinamiento cuántico. [1, 2]

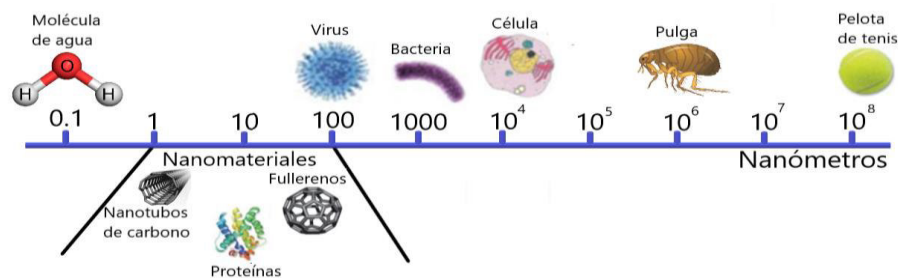


Figura 1.1: Comparación de objetos en nanómetros.
Adaptado de [2].

Los nanomateriales se clasifican en: bidimensionales (2D), unidimensionales (1D), y de dimensión cero (0D). Los cristales 2D tienen una de sus dimensiones en la escala de los nanómetros, lo que conlleva a que presenten una estructura laminar. Dentro de esta categoría se encuentran materiales como el grafeno, fosforeno, antimoneno, etc. Los nanomateriales 1D tienen forma de cables, hilos, o tubos debido a que dos de sus dimensiones se encuentran en la escala nanométrica. Los nanotubos de carbono, los nanocables de selenio, los hilos moleculares, entre otros, son ejemplos de nanomateriales 1D. Por último, los materiales 0D son aquellos en los que sus tres dimensiones están por debajo de los cien nanómetros. En este tipo de nanomateriales se encuentran los fullerenos, las nanopartículas, los nanoclusters, y los puntos cuánticos. Esta clasificación se resume en la **Tabla 1**. [1, 3, 4]

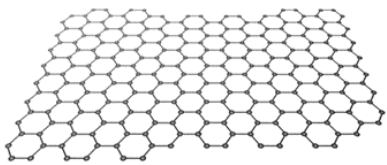
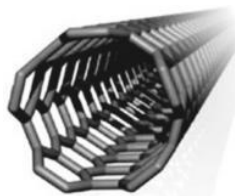
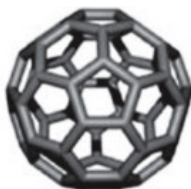
MATERIAL	CARACTERISTICA	EJEMPLO
2D	una dimensión < 100 [nm]	
1D	dos dimensiones < 100 [nm]	
0D	tres dimensiones < 100 [nm]	

Tabla 1: Características y ejemplos de las Nanoestructuras.

Los ejemplos que se presentan para los materiales son de arriba para abajo: grafeno, nanotubos de carbono, y fullereno. Adaptado de [3].

Como se mencionó anteriormente, los nanomateriales han obtenido elevado interés en diferentes ramas de la ciencia, pues han demostrado ser útiles para afrontar problemas en distintos campos. Algunos ejemplos de esto son: El nitruro de boro (h-BN) que ha sido utilizado para recubrir diferentes superficies y protegerlas contra la corrosión [5]. Asimismo, películas de disulfuro de molibdeno (MoS_2) se han utilizado para la fabricación de sensores ópticos [6]. Al mismo tiempo, se ha usado grafeno en campos como la medicina haciendo que interactúe con las proteínas monitoreando su absorción, o la electrónica a modo de electrodo [7]. Por otro lado, los materiales 1D, como los nanocables de cobre (Cu) se han estudiado en ramas como la biología, para la detección de ciertas biomoléculas, en la medicina se han usado nanotubos de carbono para la administración de fármacos en enfermedades como el cáncer [8, 9]. También se han estudiado algunas moléculas para ser usadas como cables moleculares en la electrónica [1]. Por otro lado, las nanopartículas de oro (Au) o plata (Ag), se han usado en la detección de genes relacionados con ciertas enfermedades [10]. Por último, se ha usado óxido de zinc (ZnO) en la óptica en el estudio de láseres o detectores ópticos, así como seleniuro de cadmio (CdSe) en la electrónica en transistores, o LEDs. [1, 11, 12]

Una de las aplicaciones de mayor interés para el uso de nanomateriales es la electrónica, donde se ha observado que lo “pequeño” es sinónimo de un mejor funcionamiento. Esto, ya que los dispositivos electrónicos fabricados a base de nanomateriales y nanoestructuras son más rápidos, tiene mayor capacidad de almacenaje, consumen menor energía y permiten incluir más operaciones en un único dispositivo. [1, 13, 14, 15, 16]

1.2 LEY DE MOORE

Uno de los aspectos más importantes de los últimos años ha sido la evolución y desarrollo de la tecnología, ayudando a que la sociedad mejore su estilo de vida. Esto se puede evidenciar en diferentes aspectos del día a día, como por ejemplo en la salud, trabajo, comunicación, entretenimiento, etc.; más concretamente en el desarrollo de equipos médicos, telefonía celular, televisores, internet, computadoras, entre otros. Asimismo, esta evolución también ha permitido el desarrollo de equipos altamente sofisticados que han contribuido directamente en el ámbito científico, un ejemplo de esto son las modernas supercomputadores, que permiten ejecutar modelos y cálculos altamente complejos en diferentes áreas dedicadas a la investigación y desarrollo. [4]

El proceso para obtener los avances tecnológicos mencionados anteriormente ha sido largo y muchas personas han aportado a estos desarrollos con su investigación. Un personaje importante de los últimos años es Gordon E. Moore, cofundador de Intel, quien postuló una idea que influye hasta la actualidad en el desarrollo tecnológico y que se ha convertido en una ley empírica que lleva su nombre. [4] La ley de Moore establece que el número de transistores dentro de un dispositivo electrónico se debe duplicar cada dos años, para así lograr una verdadera revolución tecnológica. Esta tendencia se muestra en la **Figura 1.2**, donde se muestra la cantidad de transistores que contiene un microprocesador a lo largo del tiempo. Así, desde su formulación en 1965 hasta la actualidad, la comunidad científica ha trabajado arduamente para cumplir esta ley desarrollando cada vez dispositivos electrónicos de mejores prestaciones. [4, 14]

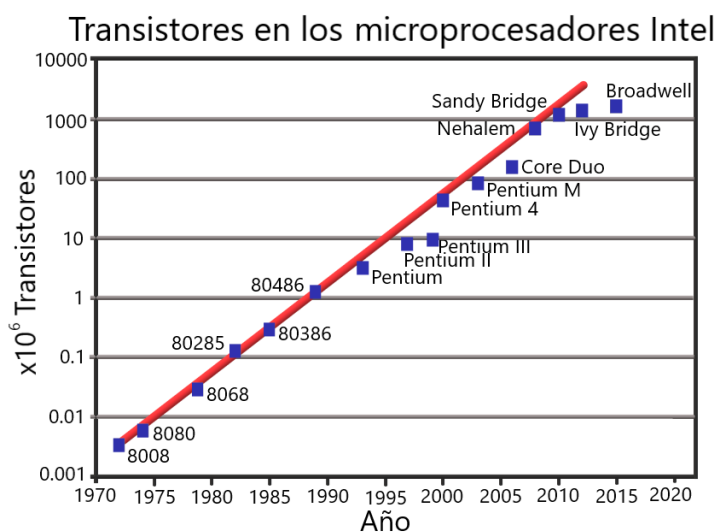


Figura 1.2: Ley de Moore.

En el eje Y se muestra el número de transistores en un dispositivo electrónico, y en el eje X el año desde 1970 hasta 2020. Los cuadros azules representan los datos que se han obtenido, y la línea roja la tendencia de la ley de Moore. Adaptado de [17].

Estos novedosos dispositivos electrónicos han sido desarrollados hasta la actualidad mediante la tecnología CMOS (*complementary metal-oxide semiconductor*). Esta tecnología consiste en fabricar componentes electrónicos a base de semiconductores, principalmente silicio, los cuales cada vez han sido miniaturizados usando modernas técnicas de micro y nano fabricación. [18] Esta tendencia a la miniaturización establecida por la ley de Moore, ha producido la revolución tecnológica de la que el mundo entero se ha beneficiado. Este beneficio radica en que mientras más pequeños son los componentes electrónicos, estos son más rápidos, tienen mayor capacidad de almacenaje, consumen menos energía, permiten incluir más operaciones en un único dispositivo, y tienen un menor coste. Así, uno de los principales objetivos en la actualidad es continuar con esta tendencia establecida por la ley de Moore y satisfacer la futura demanda de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños. [15] Sin embargo, la fabricación de dispositivos electrónicos basados en la tecnología CMOS está llegando a su límite al fabricar transistores con dimensiones menores a los 10 nm; pues a esta escala, el silicio pierde sus propiedades semiconductoras. Esto se traduce en, eventualmente, no tener la capacidad de cumplir la ley de Moore usando esta tecnología, algo que ya había previsto el mismo Gordon Moore en 2007; lo que consiste en un problema a futuro que se debe resolver con el uso de nuevos materiales y el desarrollo de nuevas tecnologías para la fabricación de dispositivos electrónicos. [15, 19, 20]

1.3 ELECTRONICA MOLECULAR

La electrónica molecular surge como una posible solución que en un futuro permita afrontar y resolver el problema de las limitaciones de la tecnología CMOS. En esta tecnología se plantea el uso de una o varias moléculas, ordenadas entre dos o tres electrodos (**Figura 1.3**), como componentes para la obtención de un nuevo dispositivo electrónico; como por ejemplo: transistores, diodos, hilos conductores; entre otros. En este contexto, el uso de moléculas de 1 a 3 nm de longitud permitiría continuar con el proceso de miniaturización deseado. [19, 21, 22, 23, 24, 25] Es importante mencionar que el tamaño de las moléculas, aunque represente una gran ventaja, no es la única razón para su utilización. Otra gran ventaja es que, usando las novedosas técnicas de síntesis química, se pueden fabricar una gran cantidad de moléculas de manera simultánea y que presentan propiedades idénticas. [26, 27, 28]

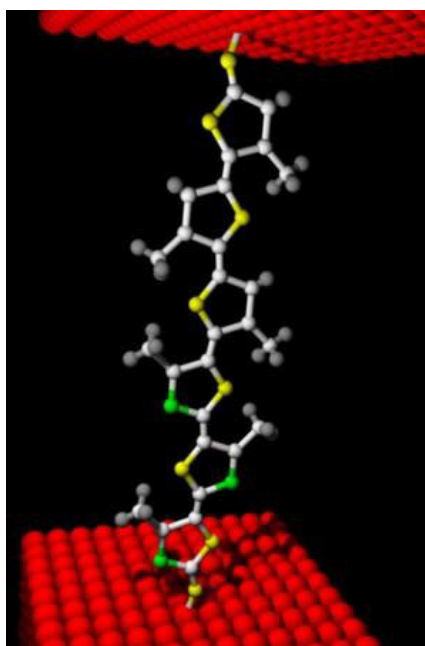


Figura 1.3: Unión molécula-electrodo.

Se muestra una molécula atrapada entre dos electrodos en rojo. Adaptado de [29].

Si bien la Electrónica molecular permitiría continuar con el proceso de miniaturización de dispositivos electrónicos, aún existen varios problemas que se tiene que superar para poder usar esta tecnología de manera comercial. [30]

Uno de los desafíos actuales de la electrónica molecular es comprender a profundidad el transporte de carga en las uniones molécula-electrodo (ME), cuyo estudio hasta el momento, se ha centrado en el uso de electrodos metálicos como oro (Au), plata (Ag), y platino (Pt). Las principales razones para el uso de estos materiales como electrodos en el estudio de las uniones ME son: i) la relativa facilidad de su preparación mediante síntesis química y ii) la facilidad de las moléculas para adherirse a superficies metálicas mediante la quimisorción de diferentes grupos de anclaje; entre los cuales tenemos: el tiol (-SH), el isociano (-NC), la amina (-NH₂), el ácido carboxílico (-COOH) o la piridina. Sin embargo, estudios recientes han encontrado que la conductividad de las uniones ME depende de muchos factores como la geometría y el acoplamiento de la unión ME, obteniéndose múltiples valores de conductancia para la misma unión. [31, 32, 33, 34, 35] Asimismo, otras desventajas de usar metales nobles como electrodos, son: la contaminación ambiental que se crea al desechar estos dispositivos al final de su vida útil, lo que se denomina basura electrónica, el uso de materiales tóxicos para su obtención y tratamiento, y el alto costo que presentan. [36, 37, 38, 39] Es así que, para diferentes aplicaciones, entre ellas la electrónica molecular, en la actualidad hay una tendencia creciente por dejar de usar electrodos de metales nobles y, en su lugar, reemplazarlos con electrodos semimetálicos, basados en carbono; por ejemplo: fullerenos, grafito y grafeno. Estos materiales, no solo poseen novedosas propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas; sino que también, son compatibles con el medio ambiente. [36, 37, 40]

1.4 GRAFENO

El carbono es un elemento no metálico, con bastante presencia en la naturaleza, pues es el décimo quinto elemento más abundante en el planeta; se lo encuentra en varias formas, como en minerales, moléculas orgánicas, y en algunos compuestos inorgánicos. Este elemento es muy interesante debido a su capacidad para formar diferentes enlaces con otros elementos, o entre carbonos. [3] Es importante mencionar que el carbono tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, como se observa en la **Figura 1.4.a**. Por lo tanto, el carbono tiene la posibilidad de formar enlaces covalentes simples, dobles, o triples con otros elementos, sin embargo, mediante hibridación de orbitales, es posible que este elemento pueda conformar más tipos de enlaces. [3]

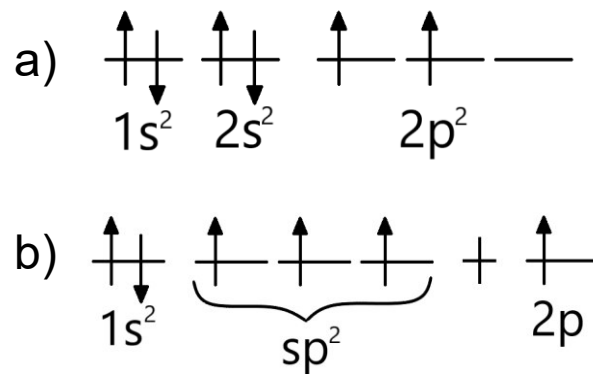


Figura 1.4: Configuración electrónica para el carbono.
 (a) Orbitales para el carbono en estado natural.
 (b) Orbitales híbridos sp^2 del carbono con un orbital p.

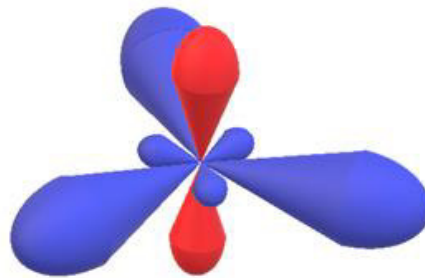


Figura 1.5: Representación de orbitales para la formación de grafeno
 En azul se muestran los orbitales sp^2 en el plano XY, con un ángulo de 120° entre cada uno.
 En rojo se muestra el orbital p_z no híbrido en el eje Z.

En el caso del grafeno, los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 , mostrado en la **Figura 1.4**. Debido a esto, cada átomo de carbono es capaz de formar tres enlaces covalentes simples, enlaces σ (sigma,) para conectarse con otros tres átomos de carbono. Al formar estos enlaces, la geometría molecular es trigonal plana, es decir, que estarían en el mismo plano formando un ángulo de 120° entre cada enlace, mostrado en la **Figura 1.5**. Estas características hacen que el grafeno sea una red hexagonal de un átomo de espesor como se muestra en la **Figura 1.6**. Finalmente, el solapamiento de los orbitales atómicos “p”, perpendiculares al plano formado y que no participan en la hibridación, forman un gran orbital π (pi), esto se aprecia en la **Figura 1.7**. [3, 41]

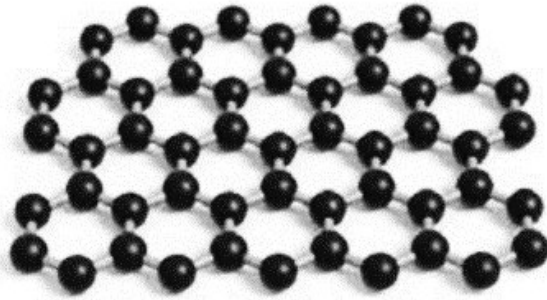


Figura 1.6: Estructura del grafeno.
Hexágonos con un átomo de carbono en cada vértice, conformando el grafeno con la estructura en forma de panal. Adaptado de [41].

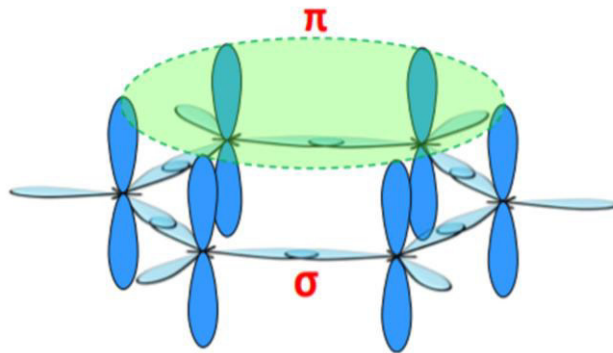


Figura 1.7: Enlaces para la formación de grafeno
Representación de seis carbonos conectándose entre sí para formar una celda convencional de grafeno en forma de hexágono. Entre los orbitales que se entrelazan se forma un enlace sigma (σ). Los orbitales atómicos paralelos se solapan, formando un gran orbital pi (π). Adaptado de [41].

Debido a su espesor, de tan solo un átomo, el grafeno es un material 2D, y ha sido el primer cristal bidimensional que se ha podido aislar de manera controlada, lo que ha posibilitado su estudio experimental. Desde el 2004, el grafeno ha sido ampliamente estudiado para entender sus propiedades, aplicaciones y métodos de obtención, razón por la cual se convirtió en un material muy conocido y que ha tomado tanta importancia. [1, 3]

1.4.1 PROPIEDADES

Debido a sus importantes propiedades, al grafeno se le ha denominado el “material del futuro”. Estas propiedades se mencionan a continuación.

Tomando en cuenta que los enlaces químicos covalentes son los más fuertes que se puede tener entre átomos, el grafeno termina siendo un material bastante resistente, y cuenta con una resistencia mecánica aproximadamente 100 veces mayor que la del acero, y al mismo tiempo pesando casi 200 veces menos. Por otro lado, debido a su estructura, es un material muy flexible permitiendo su manipulación y formando estructuras como los fullerenos o los nanotubos de carbono mostrados en la **Tabla 1**. [3, 14, 42] Debido a su configuración electrónica y a su bajo espesor, el grafeno es prácticamente transparente a la luz, de tal forma que absorbe únicamente el 2.3% de la luz blanca haciéndolo prácticamente transparente. [14, 43]

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, en el grafeno se forma un gran orbital π . Como se muestra en el diagrama de bandas de la **Figura 1.8** las bandas π y π^* son las responsables de las propiedades eléctricas del grafeno, ya que se encargan de formar las bandas de valencia y conducción que, específicamente para el grafeno, convergen en ciertos puntos llamados puntos de Dirac. Esto significa que los electrones en la banda de valencia pueden pasar a la banda de conducción sin gastar energía, por lo tanto, se considera que el grafeno tiene un “*gap*” electrónico igual a cero. [3] Esta es la razón por la cual el grafeno tiene una alta conductividad eléctrica, comparable a la del cobre. Por otro lado, debido a la relación lineal que existe entre la energía y el momento ($E \propto K$), observada en las cercanías a los puntos de Dirac, se considera que la masa efectiva de los electrones en el grafeno es igual a cero. Así, el material tiene una alta capacidad de disipar el calor, lo que le permite soportar grandes cantidades de corriente sin calentarse. [3, 14]

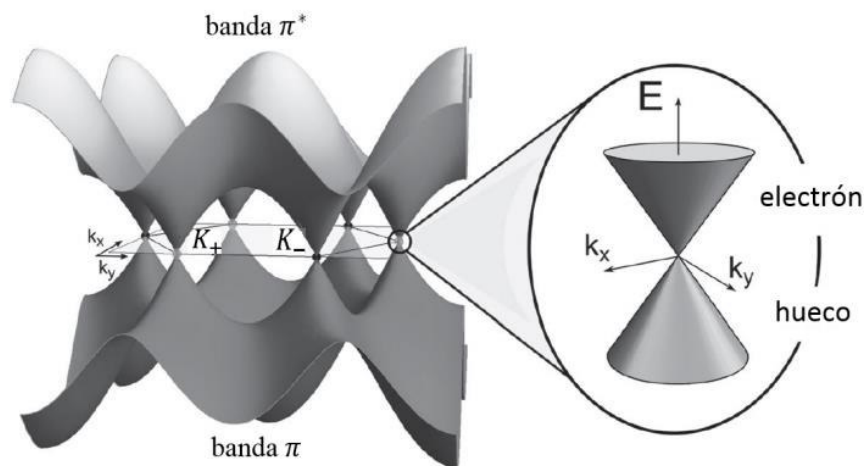


Figura 1.8: Estructura de bandas del grafeno.
Adaptado de [3].

Es importante mencionar que las propiedades anteriormente indicadas son para el grafeno monocapa, y a medida que se aumenta el número de capas, las propiedades características del material van cambiando. Las principales diferencias que se observan son: la deformación de la estructura de bandas, pérdida en la linealidad de la relación E-K, una menor velocidad de grupo y un aumento del gap energético, siendo este último en el orden de los *meV*. Tomando en cuenta los ligeros cambios en las propiedades del grafeno a medida que se incrementa el número de capas. Se considera grafeno cuando se apilan hasta diez capas (conocido como grafeno de pocas capas o grafeno multicapa). [14, 3]

1.4.2 METODOS DE OBTENCION

Existen dos procesos principales para sintetizar nanomateriales, estos son: *Bottom-Up* (BU), y *Top-Down* (TD). En el primer caso se obtiene el material deseado a partir de sus componentes básicos, es decir, se van ubicando los elementos para que formen la estructura deseada, en el caso específico del grafeno, se trata de ensamblar el material a partir de átomos de carbono (**Figura 1.9**). Una de las formas de sintetizar grafeno mediante el método BU es usando la técnica de deposición química en fase de vapor (CVD), que es una técnica que deposita átomos de carbono sobre un sustrato metálico para formar grafeno. Sin embargo, esta técnica resulta ser relativamente cara; y en la que además, es necesario un sustrato metálico, cobre o níquel, sobre el cual se deposita el grafeno pero que es imposible de eliminar en pasos posteriores. [1, 7]

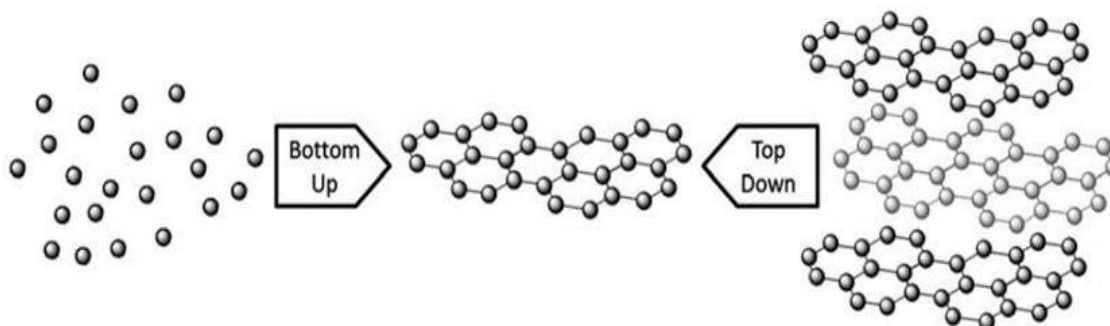


Figura 1.9: Esquema de los métodos BU y TD para el grafeno.
Adaptado de [14].

Por otro lado, en las técnicas TD se reducen los componentes de un material, para conseguir estructuras más simples de forma separada. En el caso del grafeno, se parte de grafito para separar sus capas, que se encuentran unidas mediante enlaces de Van der Waals (**Figura 1.9**) [1, 7] método conocido como exfoliación. Existen diferentes métodos de exfoliación de grafito para la obtención de grafeno; estos son: exfoliación electroquímica, exfoliación mecánica, y exfoliación líquida. [7, 44]

1.5 GRAFENO EN LA ELECTRONICA MOLECULAR

Por sus propiedades, el grafeno ha tomado importancia en los últimos años para la investigación de dispositivos electrónicos moleculares. [45, 46] . Así, Zhang y cols [45] han demostrado que usando grafeno como uno de los electrodos y un metal (oro) en el otro extremo del puente molecular se forman uniones moleculares no centro-simétricas con un alto coeficiente de atenuación en un lado del puente, con potenciales aplicaciones como diodos moleculares. Por otro lado, Gehring y cols [46] han mostrado que anclando una molécula entre dos electrodos de grafeno (fuente “source” y drenaje “drain”), y usando un tercer electrodo como compuerta (“gate”), se obtiene un transistor molecular, cuyo transporte de carga es modulado gracias a la interferencia cuántica a la que conduce el uso de los electrodos de grafeno. Es así como estos estudios muestran que el grafeno es un material alternativo y de buenas propiedades para ser usado en dispositivos electrónicos moleculares. Sin embargo, estos estudios han usado grafeno obtenido mediante la técnica CVD. [14, 47, 48, 49, 50, 51]

Como se mencionó anteriormente, la técnica CVD es relativamente cara; y en la que además, es necesario un sustrato (metálico) sobre el cual se deposita el grafeno pero que es imposible de eliminar en pasos posteriores. Estas dos características limitan el uso del grafeno obtenido mediante CVD para el uso en dispositivos electrónicos moleculares a gran escala. Una alternativa de bajo coste de producción, y que no depende de un sustrato metálico para su obtención, es la exfoliación electroquímica. Esta permite la obtención de nanohojas de grafeno dispersas en un solvente, las cuales se pueden depositar en cualquier superficie y presentan alta conductividad eléctrica. Estas características vuelven al grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica, un buen candidato para ser usado en el estudio de uniones ME; sin embargo, hasta la actualidad no se tiene reporte de estos estudios. [14, 44, 52, 53]

En el presente trabajo se estudia experimentalmente uniones ME anclando una molécula orgánica, el 4,4' bifenil ditiol (BD), entre dos electrodos. Se analiza la influencia del material que forma uno de los electrodos que, en una primera fase será de oro; y posteriormente grafeno para su comparación. El electrodo de oro será fabricado mediante *sputtering*, mientras que, en el segundo caso, se usara grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica. En el estudio se utilizan dos tintas de grafeno: grafeno polidisperso y grafeno menos disperso; llamados así debido a que las nanohojas en las tintas de grafeno presentan diferentes dispersiones en su espesor. El grafeno menos disperso es obtenido a partir del grafeno polidisperso usando la técnica de centrifugación en cascada. Para la formación de las uniones moleculares se usa la técnica de unión por ruptura usando un microscopio de efecto túnel (STM-BJ), conectando un extremo de la molécula al sustrato (oro o grafeno) y el otro extremo a la punta del microscopio de efecto túnel (STM).

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar experimentalmente la conductividad eléctrica en uniones molécula-grafeno usando grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica.

1.6.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Fabricar electrodos de oro sobre mica mediante *sputtering*.
- Obtener grafeno mediante exfoliación electroquímica y centrifugación por cascada; y posteriormente, depositarlo sobre mica formando una película delgada.
- Estudiar la morfología de las películas de oro y grafeno mediante STM.
- Evaluar la conductancia eléctrica en una unión Punta del STM-4,4' Bifenil Ditiol-Oro mediante la técnica STM-BJ.
- Evaluar la conductancia eléctrica en una unión Punta del STM-4,4' Bifenil Ditiol-Grafeno mediante la técnica STM-BJ.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 OBTENCION DE GRAFENO

El método de obtención de grafeno que se utilizó en el proyecto, fue la exfoliación electroquímica, que se encuentra entre los procesos *Top-Down* (TD), es decir, que se obtiene grafeno a partir de grafito. Para complementar este proceso se usó un método de centrifugación en cascada que sirve para obtener un material con nanohojas de espesores seleccionados.

2.1.1 EXFOLIACION ELECTROQUIMICA

Como sabemos, el grafito no es más que capas de grafeno apiladas una encima de otra, estas se mantienen unidas mediante interacción de Van der Waals, cuya intensidad no es muy grande. Por esta razón, la idea principal de este método consiste en encajar iones entre las capas de grafeno, haciendo que la distancia entre estas crezca hasta que al final se separen. Aun así, después de este proceso, pueden existir algunas capas juntas, por ello se complementa con un proceso de sonicación para terminar de separar estas capas. Es importante mencionar que este método no es perfecto, es decir que no se obtiene monocapas de grafeno, sino que el resultado final son nanohojas, con diferente número de capas y longitudes. [14, 54, 55]

Para este trabajo se obtuvo grafeno mediante el proceso de exfoliación electroquímica descrito en la literatura [14, 56]. Este método consiste en sumergir dos electrodos de grafito en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 M (Ácido sulfúrico de concentración 98% y Agua desionizada de resistividad = $18.6 \Omega \cdot cm$), y aplicar un voltaje entre los electrodos. Al aplicar la diferencia de potencial se forman los iones SO_4^{2-} y OH^- , asimismo se crean especies gaseosas como son SO_2 , CO , O_2 . [14, 56] En un inicio se aplica una diferencia de potencial de 2 V durante diez minutos para que los iones más livianos (OH^-) se introduzcan entre las capas del ánodo, una vez pasado este tiempo, se aumenta el voltaje a 10 V, así, el resto de iones se acelera y penetra en el material haciendo que se debiliten las fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafeno, lo que conlleva a la separación de las mismas.

También se monitorea la corriente en el circuito, ya que cuando ésta llega a cero, significa que el ánodo se ha consumido por completo, es decir se ha exfoliado todo el material. Para obtener alta concentración del material se implementó un arreglo de doce láminas de grafito de $2\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1,2\text{mm}$, ubicadas en dos filas de seis, y sujetas por unos lagartos que se conectan a unas tiras de bornes. Estas láminas funcionan como ánodos y cátodos, por lo que se conectan de forma alternada como se muestra en la **Figura 2.1**. Para la exfoliación, el arreglo de electrodos fue sumergido en un recipiente de $20\text{cm} \times 10\text{cm} \times 8\text{cm}$ con 400ml de la solución de H_2SO_4 , tal como se muestra en la **Figura 2.1**.



Figura 2.1: Esquema para la exfoliación electroquímica.

Se muestran las láminas de grafito sujetas por los lagartos y sumergidas en la solución de ácido sulfúrico y agua. Los lagartos rojos sujetan a las láminas que se usan de ánodos y los negros a los cátodos.

Una vez que se consume todo el material del cátodo, se procede a retirar los electrodos y a lavar el material con abundante agua mediante el mecanismo que se muestra en la **Figura 2.2**. Este método de lavado consiste en filtrar al vacío la solución, echando cantidades pequeñas de agua constantemente hasta que el líquido no filtrado tenga un pH neutro. Para esto se utilizó aproximadamente un litro y medio de agua ultra pura. Al final, se obtiene una pasta con el grafeno exfoliado sobre el filtro, como se muestra en la **Figura 2.3**. Este proceso de lavado se realiza para separar los residuos de la solución, es decir, posibles iones OH^- o SO_4^{2-} que quedan en el material exfoliado

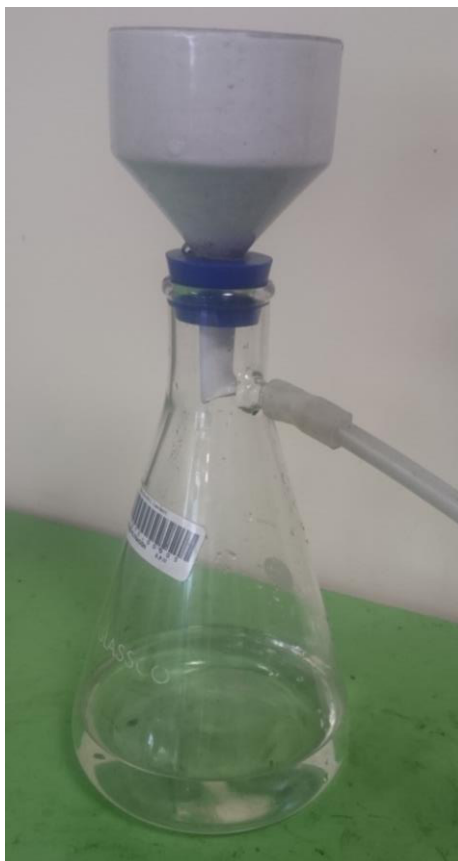


Figura 2.2: Equipo de centrifugación al vacío.



Figura 2.3: Grafeno filtrado y lavado.

La pasta de la **Figura 2.3** se recolecta y se la dispersa en 150 ml de una mezcla de agua (60%) con etanol (40%) (Alcohol HPLC con pureza $\geq 99.5\%$), para después someterla a un proceso de sonicación durante 120 minutos. Esto se hace debido a que el material obtenido suele tener varias capas que no se pudieron exfoliar correctamente, y mediante esta técnica complementaria se ayudaría a exfoliar parte del grafito no exfoliado.

La dispersión que se obtiene corresponde a una mezcla de grafito que no se logró exfoliar y grafeno, por lo tanto el siguiente paso consiste en separar estos dos materiales. Para esto se centrifuga la dispersión a 2200 rpm durante treinta minutos. Al cabo del tiempo correspondiente, el material más pesado se precipita, y este corresponde al grafito no exfoliado que se lo descarta. Por otro lado, en el sobrenadante se encuentra grafeno que es recolectado.

Con el fin de obtener una mejor estabilidad en el material, es decir, que el grafeno no se agregue, se cambió el disolvente de la tinta, de agua-etanol (60%-40%) a únicamente etanol. Para hacer este cambio se realizó una sonicación de diez minutos del material para después centrifugarlo a 7500 rpm durante una hora, pasado este tiempo en el que se espera que todo el material precipite, se descarta el sobrenadante. Posteriormente se dispersa el material precipitado en etanol. Esta dispersión se la sonica nuevamente durante quince minutos para volver a centrifugarlo al mismo tiempo y velocidad que antes, para recolectar el precipitado. Este proceso se repite tres veces para terminar redispersando el precipitado en etanol. Con este proceso de varias centrifugaciones se obtiene grafeno disperso en etanol con una mínima cantidad de agua. A este material lo llamamos “grafeno polidisperso” debido a que en la tinta se obtienen nanohojas de grafeno con distintos tamaños y espesores.

2.1.2 CENTRIFUGACION EN CASCADA

La centrifugación en cascada es un proceso complementario al método de exfoliación electroquímica, y sirve para obtener una tinta de grafeno con las nanohojas clasificadas según su tamaño, y con una menor dispersión en el número de capas.

[14]

Esta técnica se describe a continuación: se diluye el grafeno polidisperso hasta obtener una concentración de 0.041 mg/ml, y se lo sonica durante quince minutos. Después se coloca 18 ml de la tinta en 6 tubos diferentes (3 ml en cada uno), y se centrifuga a 1500 rpm durante media hora, pasado este tiempo, se recoge el sobrenadante y se descarta el precipitado. El líquido recolectado se centrifuga a 2500 rpm por otros treinta minutos y se recolecta el precipitado, que se redispersa en etanol. Con este procedimiento se obtiene el denominado “grafeno menos disperso”, nombrado así ya que, comparado con el grafeno polidisperso, se presenta una menor dispersión en el número de capas.

Tanto el grafeno menos disperso, como el polidisperso obtenidos bajo el procedimiento descrito anteriormente fueron plenamente caracterizados por Jimmy Narváez como parte de su proyecto de titulación. [14] El análisis morfológico mediante microscopia de fuerza atómica realizado por Jimmy Narváez mostró que el grafeno polidisperso presenta nanofojas de 5 ± 4 capas de grafeno, con una longitud de 745.1 ± 278.2 nm; mientras que el grafeno menos disperso presenta un espesor de 6 ± 3 capas de grafeno, y una longitud promedio de $930,4 \pm 282,9$ nm. Estos resultados se muestran en la **Figura 2.4** y **Figura 2.5**, publicadas en [14].

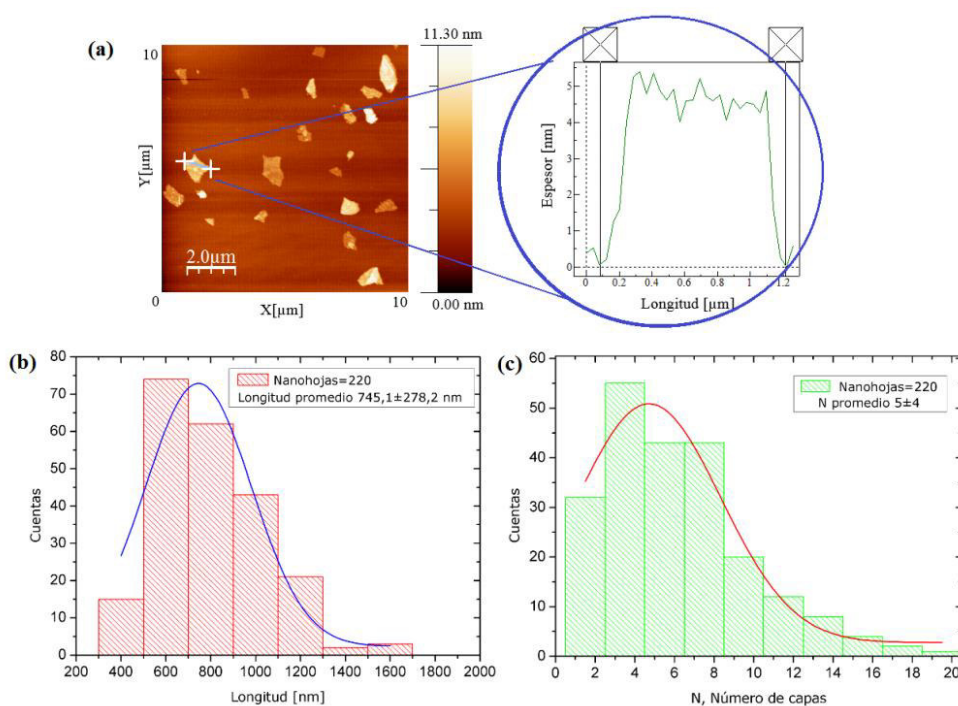


Figura 2.4: Estudios sobre las nanofojas de grafeno polidisperso.

(a) Imagen del grafeno polidisperso en un AFM tamaño $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, a la derecha se observa la imagen del perfil de una nanofoja de grafeno. (b) Histograma de longitud del grafeno polidisperso. (c) Histograma de número de capas del grafeno polidisperso. Adaptado de [14].

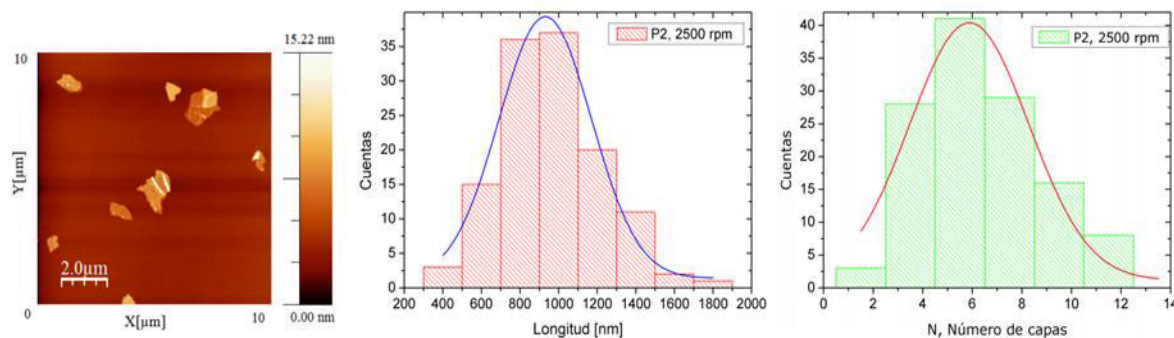


Figura 2.5: Estudio de las nanohojas de grafeno menos disperso. De izquierda a derecha se muestra la imagen obtenida en un AFM del material, luego el histograma de longitudes para las nanohojas, y el histograma del número de capas para el grafeno menos disperso. Adaptado de [14]

2.2 OBTENCION DE ELECTRODOS

En el presente estudio se utilizaron tres tipos de electrodos para las mediciones: oro, grafeno polidisperso, y grafeno menos disperso.

2.2.1 ELECTRODOS DE ORO

El primer electrodo que se obtuvo fue el de oro, para esto se utilizaron láminas de mica sobre las cuales se depositó el material. Se usó un evaporador con el que se depositó oro mediante la técnica de “*sputtering*”, formando una película de 50 nm de espesor sobre la lámina. El electrodo resultante se muestra en la **Figura 2.6**. Para realizar las medidas en el STM, se recortaron cuadrados de 1x1 cm, y se comprobó la continuidad eléctrica del material después de cortado



Figura 2.6: Láminas de mica con oro depositado

Para depositar el oro sobre la mica, se utilizó un evaporador marca Quorum, modelo Q150RES (Laughton, UK [25]) que se encuentra en el laboratorio de materia condensada.

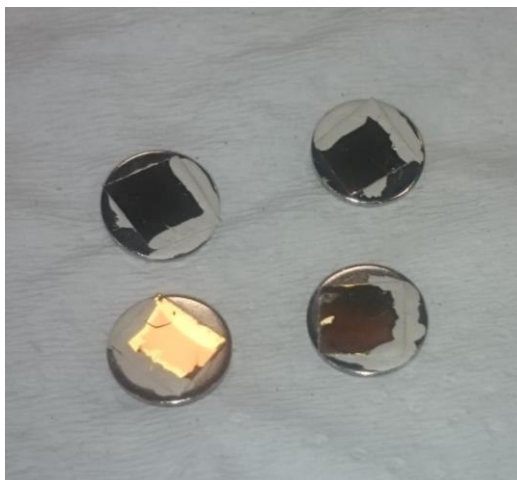


Figura 2.7: Electroodos de oro

2.2.2 ELECTRODOS DE GRAFENO

Para usar el grafeno como electrodo, se utilizaron las muestras de oro previamente obtenidas, y se depositó grafeno en su superficie. La deposición se realizó mediante la técnica “*drop-casting*”, que consiste en colocar una gota de 10 μl de la tinta de grafeno sobre los electrodos de la **Figura 2.7**, y dejar que el disolvente se evapore. De esta forma las nanohojas se depositan por toda la superficie, y pueden ser usadas como electrodos. Este proceso se realiza tanto para el grafeno polidisperso, como para el menos disperso.

2.3 ENSAMBLAJE DE LAS MOLECULAS

La molécula utilizada en el presente estudio fue 4,4' Bifenil Ditiol (BD), que se muestra en la **Figura 2.8** y fue depositada sobre los diferentes sustratos mediante auto ensamblaje. Para esto, se lava los electrodos utilizando etanol (pureza = 96%) y se los secan utilizando nitrógeno. Posteriormente, se sumergen los electrodos en una solución que contiene la molécula diluida en metanol (pureza $\geq 99.9\%$) a una concentración de 2.4×10^{-4} molar, ahí y se deja incubar durante tres minutos. Durante este tiempo, las moléculas se ensamblan a la superficie del electrodo. Finalmente, se retiran los electrodos de la solución y se lavan nuevamente con etanol, esta vez para remover moléculas que no se adsorbieron a la superficie, y se seca con nitrógeno.

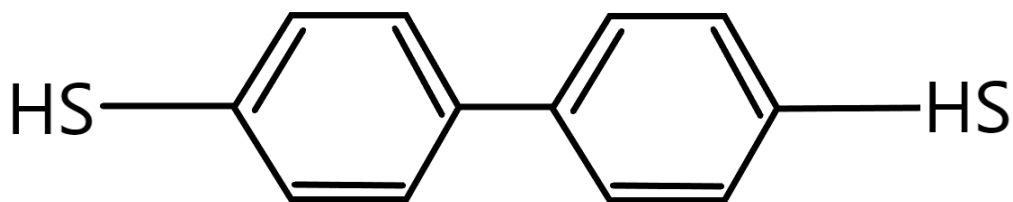


Figura 2.8: Estructura de 4,4' bifenil ditiol.

2.4 CARACTERIZACION

2.4.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) consiste en aprovechar la excitación de los electrones de un material al absorber la radiación electromagnética. Con esa idea, se hace incidir al material, fotones con longitudes de onda en el rango de la luz ultravioleta hasta la luz visible. Después, se capta la longitud de onda de los fotones que atravesaron el material, y se comparan con la de los fotones que incidieron originalmente, formando así un espectro de absorción del material estudiada. El equipo usado mide la absorbancia, es decir, cuanto se atenúa un rayo de luz al atravesar la muestra.

Es importante mencionar que para que se pueda realizar esta medición correctamente, se deben preparar dos envases, en el primero estaría el material diluido en un solvente, mientras que en el segundo se encontraría únicamente el solvente. Esto se hace para comparar ambos resultados, y las diferencias corresponden únicamente al espectro del material.

El material obtenido mediante exfoliación electroquímica es bastante concentrado, debido a esto, para las mediciones de espectroscopia UV-Vis se analizaron muestras diluidas en un factor de cincuenta para el grafeno polidisperso, y cinco para el grafeno menos disperso. El equipo que se usó para realizar este proceso fue de la marca Perkin Elmer modelo UV/VIS Lambda 365 (Waltham, USA) con cubetas de cuarzo, máquina que se encuentra en el laboratorio de materia condensada. Este equipo



Figura 2.9: Equipo de UV-Vis.

Por último, mencionar que para calcular la concentración de los materiales se utilizó la ecuación de Lambert-Beer, que se muestra a continuación, y que relaciona la absorbancia (A) con el coeficiente de extinción molar (ϵ), longitud de camino óptico (l), y la concentración (C).

$$A = \epsilon lc \quad 2.1$$

2.4.2 MICROSCOPIA DE EFECTO TUNEL

En el año 1981, los científicos Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, desarrollaron un equipo capaz de analizar la superficie de una muestra conductora a escala nanométrica llamado microscopio de efecto túnel o STM, por sus siglas en inglés (*Scanning Tunneling Microscope*), debido a que la tunelización de los electrones es fundamental para cerrar el circuito creado por el equipo. El funcionamiento del STM consiste en usar un material conductor como punta, que recorrerá la superficie de la muestra analizando su morfología. Se aplica una diferencia de potencial, entre la punta y el material que se desea estudiar, luego, debido al efecto túnel, los electrones pasaran de la muestra a la punta, creando una corriente.

Es importante mencionar que en los materiales conductores, los electrones se comportan como partículas libres, por esta razón tanto la muestra como la punta deben ser conductoras de tal manera que se facilita la tunelización. Al mismo tiempo la distancia que separa la punta de la muestra, representa una barrera de potencial para los electrones, esta idea se observa más claramente en la **Figura 2.10**.

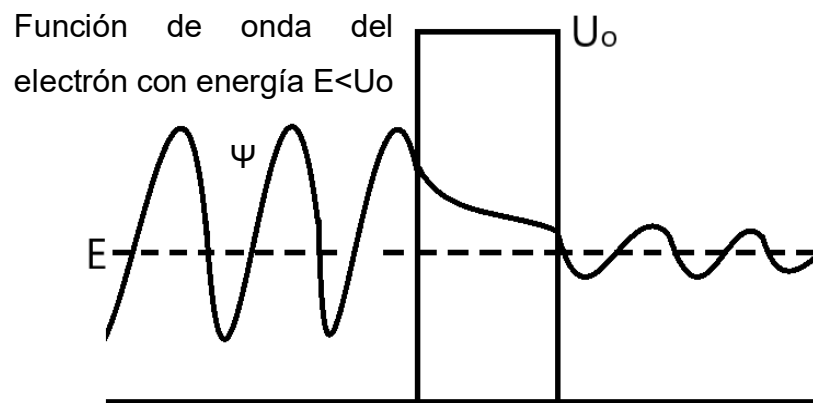


Figura 2.10: Efecto túnel.

Esquema de como la probabilidad de encontrar al electrón decae a la derecha de la barrera de potencial. La línea horizontal de abajo representa el nivel cero de energía, es decir, que a la izquierda y derecha de la barrera no hay interacción con el electrón de ningún tipo.

La probabilidad de encontrar al electrón al otro lado de la barrera de potencial, tiene una dependencia inversa exponencial del ancho de la misma, por lo que, en el caso del STM, mientras más grande es la distancia punta-muestra es más difícil la tunelización, y la corriente decae. Así, la distancia que separa la punta y la muestra debe ser del orden de los nanómetros (nm) para que así exista una alta probabilidad de tunelización. Finalmente para que el equipo consiga muestras de 200x200 nm o menores, se utilizan materiales piezoeléctricos que controlan el movimiento de la punta. El esquema del STM se muestra en la **Figura 2.11**.

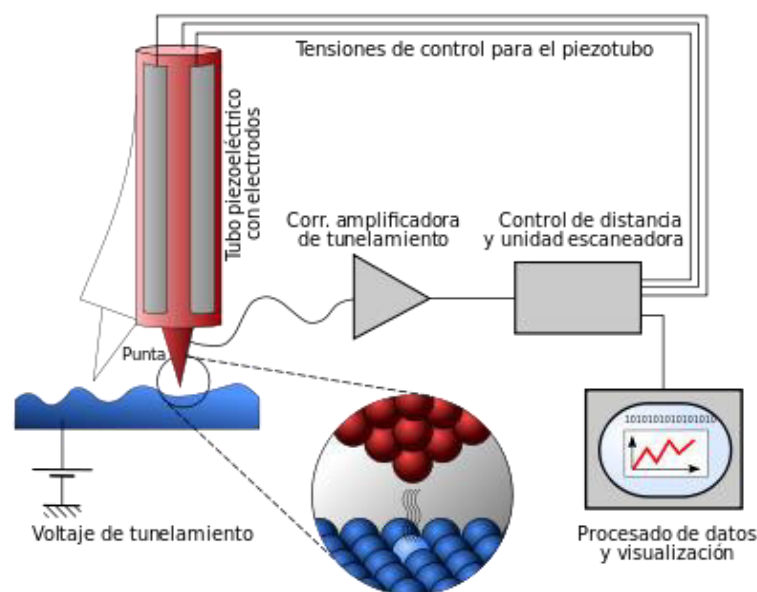


Figura 2.11: Esquema funcionamiento STM.
Adaptado de [57].

Existen dos formas de utilizar este microscopio, a corriente constante, o a distancia constante. La primera, consiste en que la punta se aleja o se acerca a la muestra dependiendo de la forma que tiene la superficie, para que la probabilidad de que un electrón tunelice no cambie y así mantener la corriente constante. Se analizan los movimientos que realiza la punta para crear la imagen de la superficie. La segunda forma, es mantener la punta a una distancia determinada y observar las variaciones en la corriente, así, la corriente aumenta o disminuye según la superficie de la muestra. Estos dos modos de funcionamiento se muestran en la **Figura 2.12**.

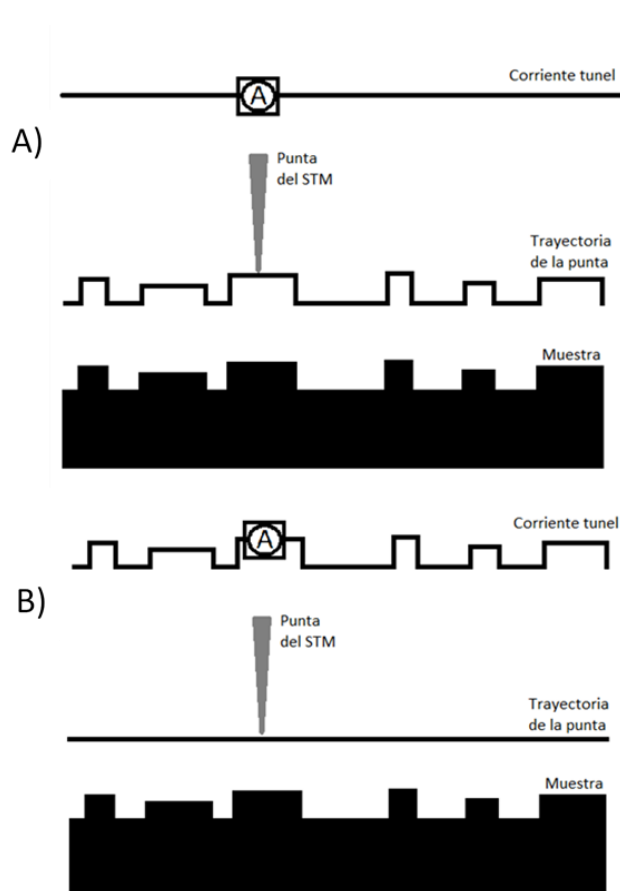


Figura 2.12: Formas de utilizar el STM.

En la figura se aprecia las formas de utilizar el STM, a) el esquema del funcionamiento del STM en modo distancia constante, mientras que en b) se muestra el esquema para el modo corriente constante. Adaptado de [58].

El microscopio de efecto túnel que se utilizó para las medidas es un Nanosurf NaoSTM (Liestal, Suiza), que se muestra en la **Figura 2.13**. Para usar el equipo se lo ubicó sobre una mesa anti vibraciones, como punta del STM se utilizó un hilo de una aleación de iridio y platino (90% Pt y 10% Ir) y de diámetro de 0.25 mm.



Figura 2.13: Microscopio de efecto túnel (STM)

2.5 TECNICA DE UNION POR RUPTURA (STM-BJ)

En el 2003, los científicos Bingqian Xu y Nongjian J. Tao, en su búsqueda por estudiar las propiedades de las moléculas, desarrollaron una técnica para medir la conductancia de éstas. La técnica tomó el nombre de unión por ruptura usando un microscopio de efecto túnel (STM-BJ), que permite la formación y análisis de uniones molécula-electrodo (ME). [59] Para esto, se utiliza un electrodo en el que se han depositado moléculas y que con la ayuda de un STM permitirán la formación de la unión punta del STM-molécula-electrodo. En primer lugar, se procede a obtener una imagen de la zona que se desea analizar para verificar la homogeneidad de la superficie. Posteriormente, se usa el modo de espectroscopia del equipo para tomar las medidas. El proceso consiste en acercar la punta del STM al electrodo hasta chocar con la superficie, para luego separarlos lentamente. Cuando la punta es retraída, se forma un filamento de átomos metálicos; sin embargo, a medida que la distancia punta-electrodo aumenta, se rompe este contacto metálico, estableciendo un *nanogap*, en el que una o varias moléculas pueden quedar atrapadas formando la unión electrodo-molécula-punta del STM (**Figura 2.14**). Finalmente, mientras seguimos retrayendo la punta, la unión molecular se rompe. [59, 60]

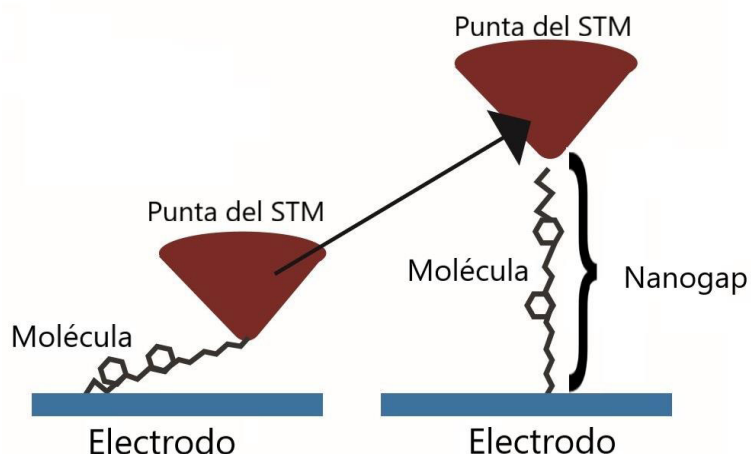


Figura 2.14: Visualización de la técnica STM-BJ.

A la izquierda, la punta del STM ya se estrelló contra el electrodo y empieza el proceso de retraerla. A la derecha la punta se ha alejado, y una molécula se ubicó en el *nanogap* entre la punta y el electrodo.

Es justamente en este proceso de separación de la punta del STM sobre el sustrato donde se obtienen las curvas corriente-distancia, $I(s)$, estas curvas crea el equipo a medida que se aleja del sustrato, y tomando la cantidad de puntos especificado previamente en el programa, por lo que, la “I” representa la corriente que atraviesa el circuito, a una distancia “s”. Cabe mencionar que en el procedimiento existe la posibilidad de que se encuentren moléculas conectando la punta con el electrodo, sin embargo, también hay una probabilidad de que no exista molécula en esa zona. Estas dos opciones, dan como resultado dos curvas $I(s)$ distintas, mostradas en la **Figura 2.15**. [59, 61]

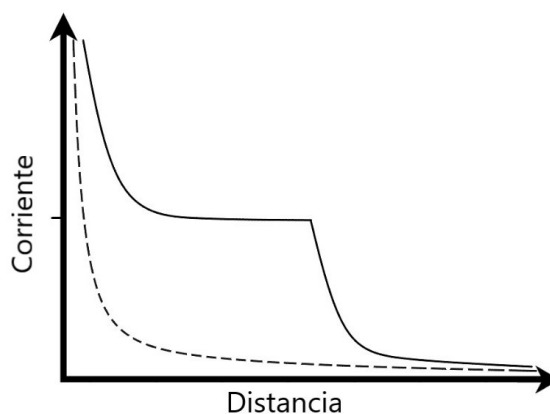


Figura 2.15: Curvas de Corriente vs Distancia (punta del STM-electrodo).

La línea continua representa los datos de corriente cuando se encontró una molécula en la técnica STM-BJ. La línea segmentada, muestra la curva si no se encuentra molécula cuando se realiza el experimento.

En la **Figura 2.15**, la línea continua representa el caso en el que la punta y el electrodo se conectan mediante una molécula. Inicialmente la corriente decae exponencialmente con la separación de los electrodos. Cuando una o varias moléculas son atrapadas en el nanogap, se forma un *plateau* (zona plana) cuyo valor de corriente corresponde a la molécula atrapada en el nanogap. Finalmente, cuando se rompe esta unión molecular, la corriente decae hasta cero. Por otro lado, la línea entrecortada corresponde al caso en el que no se atrapa molécula en el nanogap y únicamente se observa el decaimiento exponencial de la corriente. Es importante mencionar que se deben obtener cientos de curvas $I(s)$ para posteriormente realizar un análisis estadístico de estas uniones moleculares. [59, 61, 62]

Para el análisis estadístico, se procede a transformar los datos de corriente en conductancia usando la Ecuación 2.2.

$$\sigma = \frac{I}{V} \quad 2.2$$

Donde sigma (σ) representa la conductancia, I es la corriente, y V es la diferencia de potencial entre la punta y el sustrato. Es importante mencionar que la unidad para medir la conductancia son los siemens (S), que se definen como la razón entre un amperio (A) y un voltio (V), sin embargo también se puede expresar en unidades de cuanto de conductancia (Go), que a su vez, se define como $Go=77,4 \mu S$. Con los datos transformados, es posible construir histograma de conductancias, cuyo pico corresponde al valor de la conductancia de la unión molecular. Un ejemplo de este análisis se presenta en la **Figura 2.16**, donde el pico que se observa corresponde a la unión punta del STM-molécula-electrodo, obtenido mediante la recolección de cientos de curvas presentadas en la **Figura 2.15**. [59, 62]

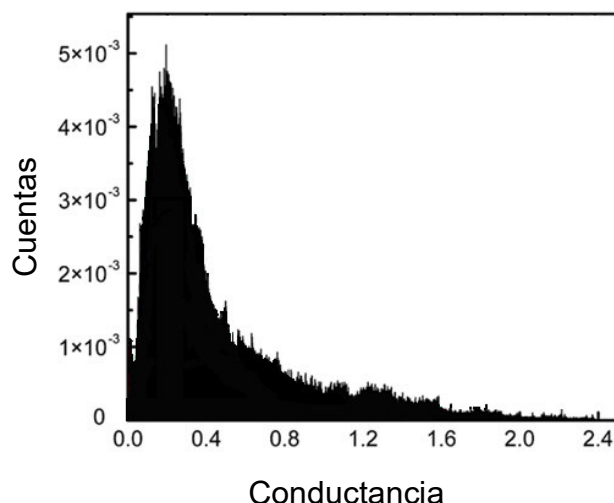


Figura 2.16: Representación de un histograma de conductancias. El pico muestra la conductancia de la molécula usando los valores obtenidos mediante la técnica STM-BJ. Adaptado de [31].

Las imágenes obtenidas con el STM se procesaron en el programa Naio control, desarrollado específicamente para el equipo utilizado en este proyecto. El procesamiento de imágenes obtenidas con el STM se realizó con el programa WSxM 5.0. [63] Una vez se obtuvieron los datos de la espectroscopia UV-Vis y la técnica STM-BJ, se usó el programa OriginPro 8 [64] para realizar todas las gráficas necesarias y los histogramas para el análisis estadístico.

2.6 REACTIVOS

En la **Tabla 2** se muestran los reactivos usados para el desarrollo de este trabajo.

MATERIAL	CARACTERISTICAS	MARCA
Agua desionizada	Resistividad = 18.6 Ω *cm	Equipo de purificación Millipore
Etanol	Pureza = 96%	La Casa de los Químicos
Alcohol HPLC	Pureza \geq 99.5%	Merck
Ácido Sulfúrico	Concentración = 98%	Merck
Metanol	Pureza \geq 99.9%	Merck

Tabla 2: Características de los reactivos usados en la presente investigación.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 CARACTERIZACION DE LAS TINTAS DE GRAFENO

Se obtuvo los espectros de absorción de las tintas de grafeno diluidas en etanol, uno para el grafeno polidisperso y otro para el material menos disperso. Las gráficas se presentan en la **Figura 3.1**, y muestran un pico característico a una longitud de onda de 266 nm para ambos materiales; pico que corresponde a las transiciones electrónicas π - π^* del enlace C-C del grafeno. [14]

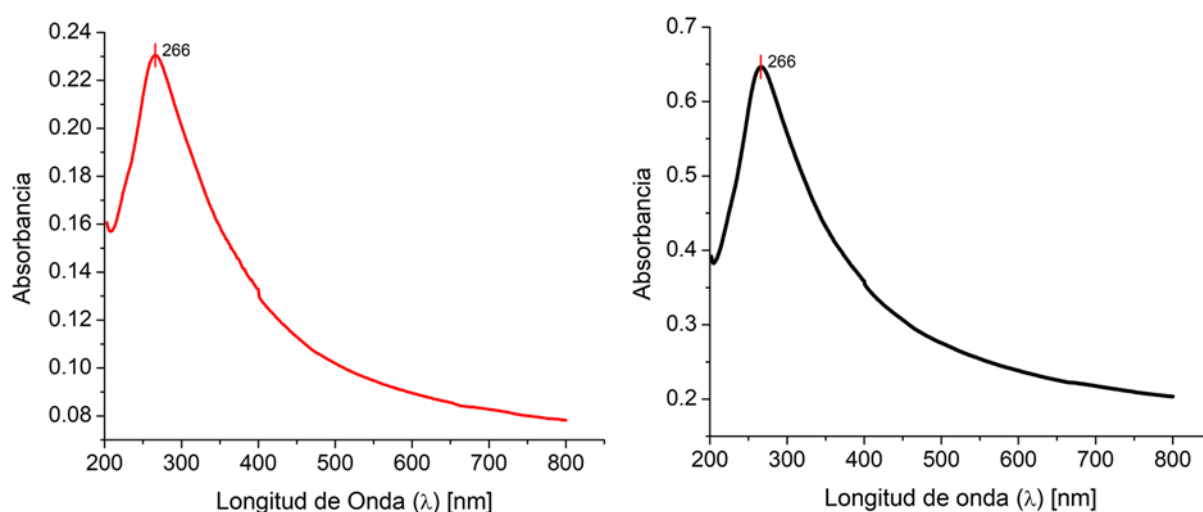


Figura 3.1: Espectros UV-Vis.

A la izquierda, el espectro de absorción de grafeno polidisperso con una dilución 1-50. A la derecha el espectro de absorción del grafeno menos disperso con una dilución de 1-5

La presencia de la banda centrada a 266 nm indica que, después del proceso de centrifugación en cascada, el material mantiene sus propiedades ópticas. Por último, utilizando la ley de Lambert-Beer con la absorbancia a 660 nm y los coeficientes de extinción molar de la literatura [14] ($1390 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ para el grafeno polidisperso y $1830 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ para el grafeno menos disperso) se encontró que la concentración de grafeno en ambos materiales es de 0.304 g/L y 0.061 g/L para los materiales polidisperso y menos disperso, respectivamente.

3.2 CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS ELECTRODOS

Los electrodos tanto de oro como de grafeno (sobre oro) fueron obtenidos tal y como se describe en la sección 2.2 y previo a su uso en las uniones moleculares, fueron caracterizados morfológicamente mediante el STM en el modo de corriente constante. La **Figura 3.2** y la **Figura 3.3** muestran las imágenes obtenidas sobre la superficie de oro. En estas imágenes se identifican las terrazas de orientación [1 1 1], características del oro. Las terrazas se muestran como zonas con el mismo brillo, por lo tanto, una parte más profunda presenta un color más oscuro, de este modo es posible identificar las terrazas antes mencionadas.

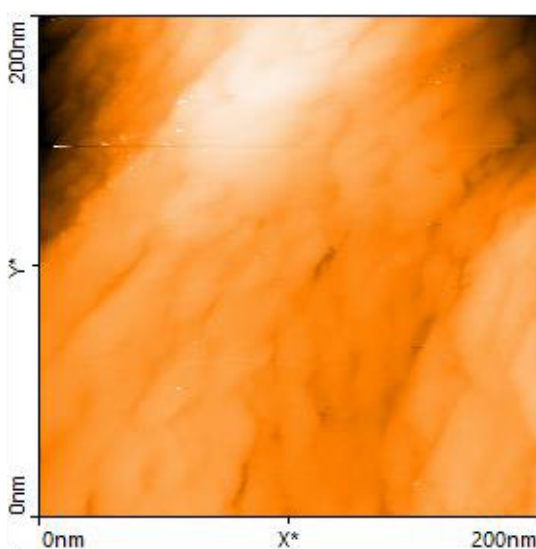


Figura 3.2: Imagen de oro en el STM de 200x200[nm]

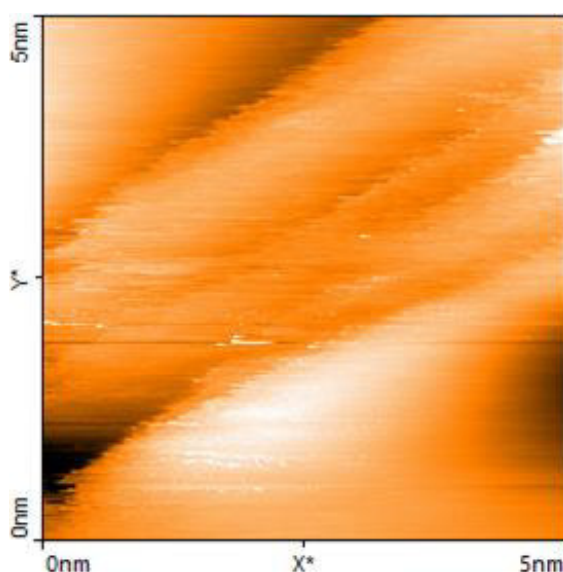


Figura 3.3: Imagen de oro en el STM de 5x5[nm]

Por su parte, las **Figura 3.4** y **Figura 3.5** presentan imágenes tomadas mediante el STM de una nanohoja representativa de grafeno depositada sobre el sustrato de oro. La **Figura 3.4** de 5x5 nm, muestra que, a diferencia de la superficie de oro, el grafeno presenta una superficie homogénea, con un patrón simétrico, correspondiente a su estructura en forma de panal. Para observar con mayor detalle, la **Figura 3.5** presenta la topografía de la superficie resuelta atómicamente, resultado de aplicar la transformada de Fourier a la **Figura 3.4**. En esta imagen se aprecia la estructura de panal de abeja característico del grafeno. El análisis detallado de estas imágenes reveló una separación interatómica de aproximadamente $1.42 \pm 0.11 \text{ \AA}$, valores que están en consonancia con la separación interatómica teórica para el grafeno que es de 1.42 \AA [41].

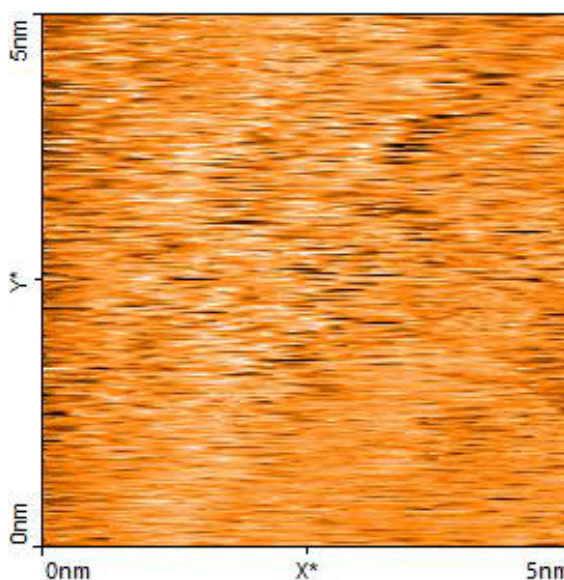


Figura 3.4: Imagen del grafeno polidisperso en el STM de 5x5[nm].

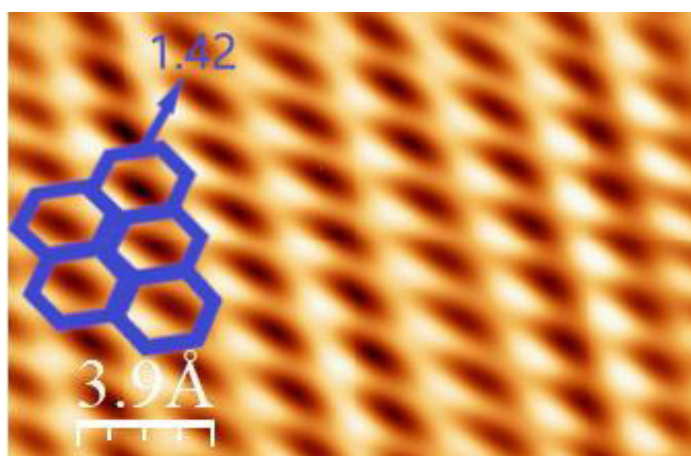


Figura 3.5: Imagen procesada del grafeno polidisperso

Finalmente, las **Figura 3.6** también de 5x5 nm, presentan la morfología representativa de los electrodos construidos mediante grafeno menos disperso. En la **Figura 3.7** se aprecia una superficie homogénea, con la estructura de panal de abeja característica del grafeno. Al estudiar la distancia interatómica, se obtienen valores con un promedio de $1.43 \pm 0.1 \text{ \AA}$ que corresponde con los cálculos teóricos de esta separación característica del grafeno [41].

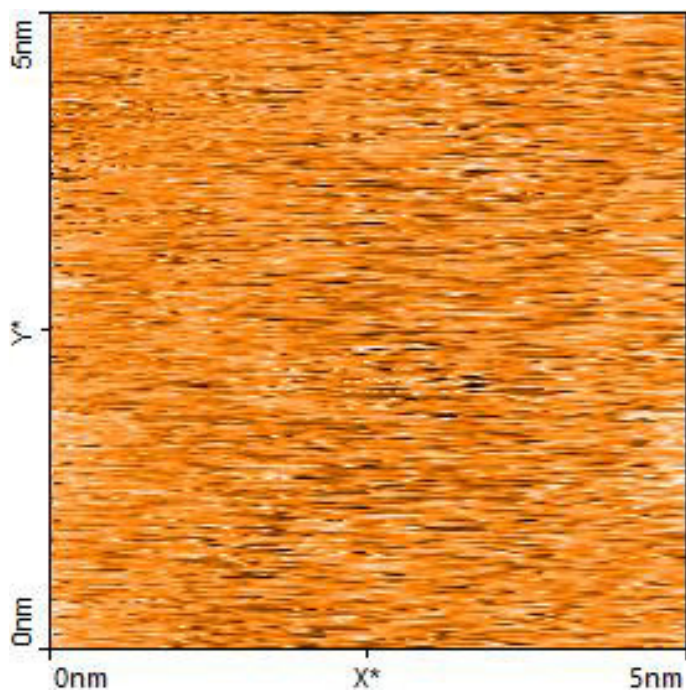


Figura 3.6: Imagen del grafeno menos disperso en el STM de 5x5[nm].

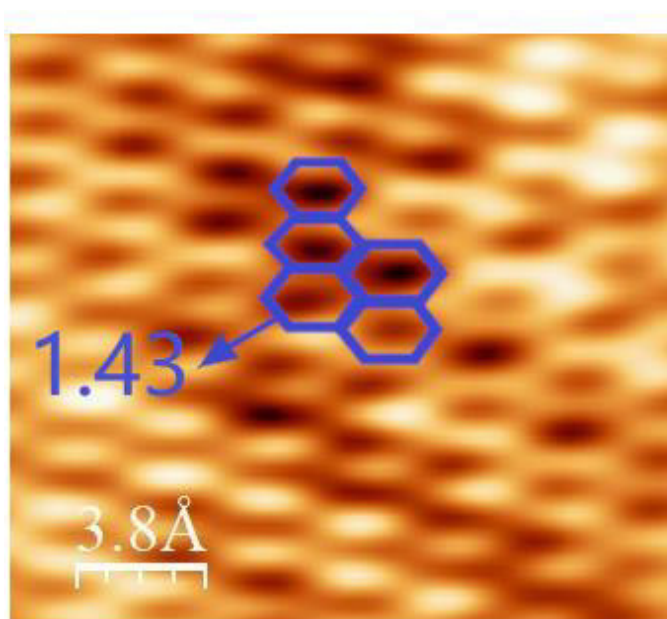


Figura 3.7: Imagen procesada del grafeno menos disperso.

Cabe mencionar que al analizar los sustratos sobre los cuales se depositó grafeno, algunas zonas estudiadas no presentaban grafeno en su superficie. Esto se debe a que la técnica *drop-casting* no deposita material de forma homogénea, dejando espacios sin recubrir. Debido a esto, previo a todas las medidas eléctricas, se verificó la presencia de grafeno en la superficie a analizar.

3.3 CARACTERIZACION DE LAS UNIONES MOLECULARES

Los electrodos tanto de oro como de grafeno (polidisperso y menos disperso) fueron usados para ensamblar y estudiar las uniones electrodo-molécula-electrodo mediante la técnica STM-BJ (según lo indicado en el apartado 2.5), siendo el primer electrodo la punta del STM (90% Pt y 10% Ir) y el segundo electrodo oro o grafeno. Con el fin de obtener una buena estadística, y poder realizar un correcto análisis de datos, se obtuvieron 310 curvas $I(s)$ para cada unión molecular. A partir de estas curvas, se realizaron los histogramas de conductancia, para determinar la conductancia de cada unión molecular.

Para cada material que se utilizó como electrodo se obtuvieron entre 5000 y 6000 curvas $I(s)$, obtenidas en diferentes localizaciones del sustrato y usando diferentes muestras. De las curvas registradas se seleccionaron únicamente las curvas que mostraban la meseta o *plateau* característico de la unión ME (310 curvas para cada electrodo).

En la **Figura 3.8**, se muestran cinco ejemplos de curvas $I(s)$ que se obtuvieron al realizar la técnica STM-BJ con cada uno de los materiales que se usaron como electrodos. Las curvas muestran la presencia de la meseta a aproximadamente 1.6×10^{-4} Go, correspondiente a la conductancia de la unión molecular. El programa entregaba los datos en corriente, sin embargo, utilizando la Ecuación 2.2 se los transformó en valores de conductancia.

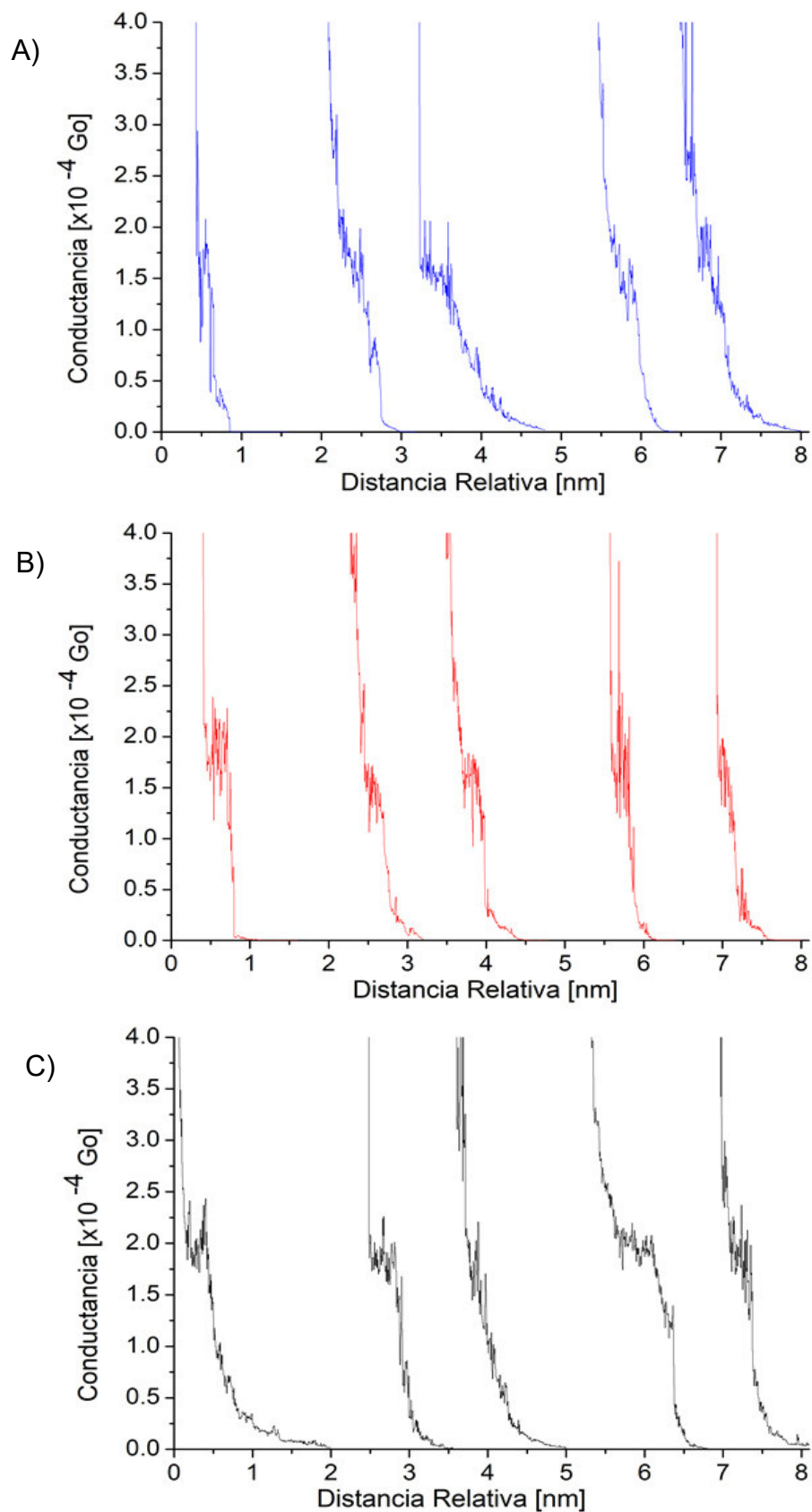


Figura 3.8: Curvas de conductancia vs distancia.

A) Cinco ejemplos de curvas $I(s)$ utilizando como electrodo el oro B) Cinco ejemplos de curvas $I(s)$ utilizando grafeno polidisperso como electrodo, y por último C) Cinco ejemplos de curvas $I(s)$ utilizando como electrodo grafeno menos disperso.

Con las curvas seleccionadas, es decir, 310 para cada material se construyeron los respectivos histogramas de conductancia, estas tres gráficas se muestran en la **Figura 3.9**. Las mediciones realizadas en el electrodo de oro se aprecian en el histograma de la **Figura 3.9a**, a estos resultados se realizó un ajuste gaussiano, y se encontró que el valor del pico de conductancia es de $(1.59 \pm 0.71) \times 10^{-4} \text{ Go}$.

Por otro lado, en la **Figura 3.9b** se observa el histograma para los valores obtenidos cuando se usó el grafeno polidisperso como electrodo. Realizando el mismo tratamiento de datos que se utilizó para la muestra anterior, se encuentra el pico de conductancia centrado en $(1.56 \pm 0.34) \times 10^{-4} \text{ Go}$.

Por último, la **Figura 3.9c** muestra los resultados de los experimentos cuando el electrodo era una nanohoja de grafeno menos disperso. Se puede observar un histograma con su respectivo ajuste gaussiano, cuyo pico se encuentra en el valor $(1.76 \pm 0.32) \times 10^{-4} \text{ Go}$. En los histogramas de la **Figura 3.9** se puede observar un incremento de las cuentas a valores bajos de conductancia, a medida que la conductancia tiende a cero. Estos valores corresponden al decaimiento exponencial de la conductancia, por efecto túnel entre los electrodos, después de haberse roto el puente molecular.

Los resultados de conductancia obtenidos en este estudio son comparables con estudios similares usando hilo de oro como punta de STM (primer electrodo) y sustratos tanto de oro como de grafeno obtenido mediante CVD (segundo electrodo). Estos reportes muestran valores de $1.71 \times 10^{-4} \text{ Go}$ y $2.4 \times 10^{-4} \text{ Go}$ para las uniones Au-4,4' Bifenil Ditiol-Au y Au-4,4' Bifenil Ditiol-grafeno, respectivamente. [31, 65] Esta similitud en los resultados, a pesar de usarse diferente material en la punta del STM (90% Pt/10% Ir u Oro), ya han sido observadas usando otras moléculas cortas donde el transporte de carga en la unión está dominado por el nivel de HOMO. [66, 67, 68] Cabe mencionar que estudios complementarios muestran que para moléculas largas, superiores a 3 anillos de fenilo, ya se pueden observar experimentalmente diferencias significativas entre el uso de metales (Au o Pt) y grafeno en las uniones ME. Esto, debido a que mientras más larga es a molécula, más visibles son las diferencias debido al acoplamiento electrónico entre el puente molecular y los electrodos mediado por el grupo de anclaje, en este caso el tiol (-SH). [66]

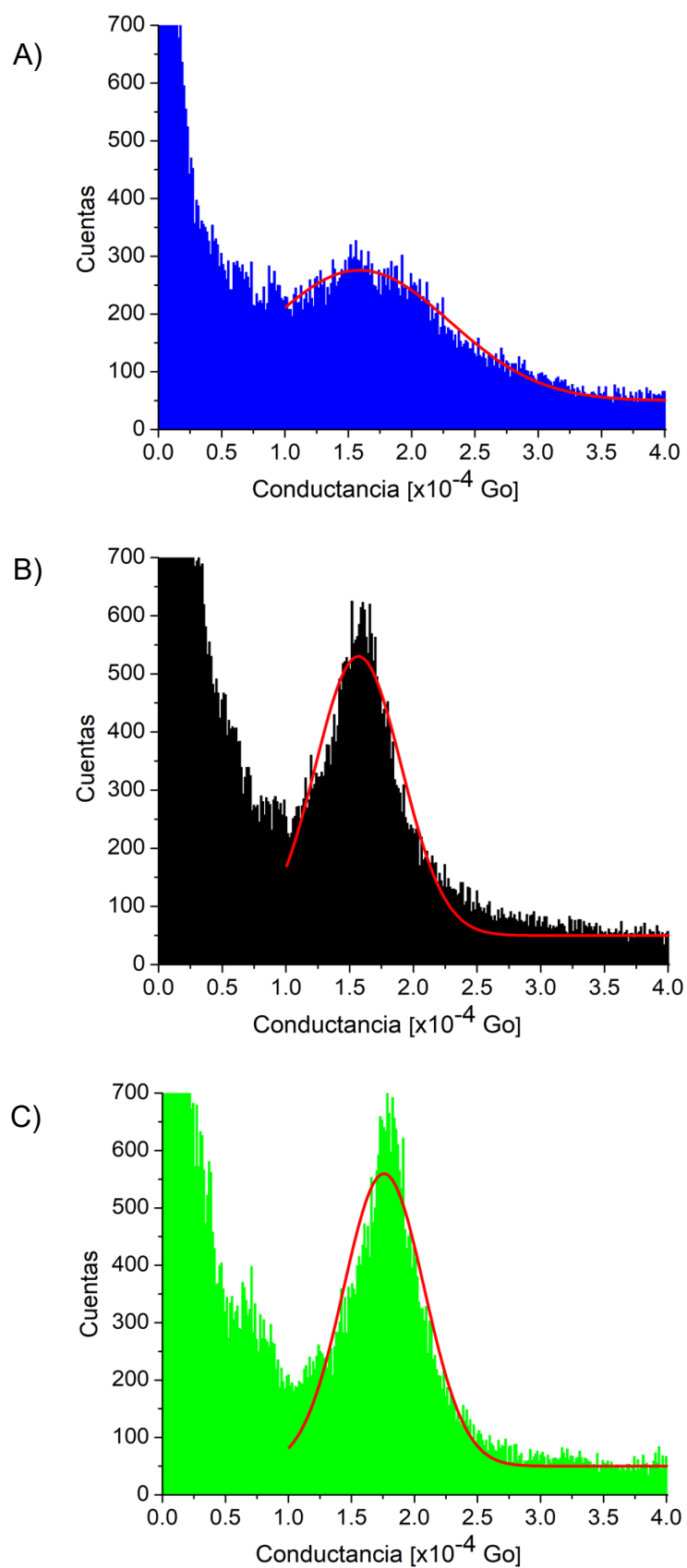


Figura 3.9: Histogramas de conductancia.

La imagen muestra todos los histogramas que se obtuvieron para las mediciones, utilizando los diferentes electrodos que se mencionan a continuación A) Oro, B) Grafeno polidisperso, C) Grafeno menos disperso.

Estos resultados muestran que no existen diferencias significativas en la conductancia presentada por la unión molecular dependiendo del electrodo usado: oro, grafeno polidisperso, o grafeno menos disperso. Tomando en cuenta que en la actualidad se busca usar electrodos de bajo costo, este estudio muestra que el grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica es una alternativa a ser tomada en cuenta para su uso como electrodo en la electrónica molecular.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

Mediante este estudio se encontró que es posible realizar medidas de electrónica molecular utilizando el equipo que se encuentra en el laboratorio de materia condensada, el STM marca Nanosurf modelo NaioSTM. Específicamente, este equipo permite la aplicación de la técnica STM-BJ; la cual es una herramienta que permite la caracterización eléctrica de uniones ME, con relativa facilidad y rapidez.

La exfoliación electroquímica es un método para obtener nanohojas de grafeno de forma fácil y rápida, y que se puede dispersar en etanol. La dispersión permite tener tintas de grafeno en diferentes solventes, a concentraciones aproximadamente de 0.3 g/L. Por otro lado, con el proceso de centrifugación en cascada se obtienen concentraciones de 0.06 g/L. Usando el STM es posible diferenciar la morfología de distintos materiales, en este caso el grafeno y el oro. Así, la morfología del grafeno presenta un patrón simétrico con forma de panal, mientras que en el oro se aprecian las terrazas de orientación [1 1 1] características del oro.

El oro depositado mediante *sputtering* y, sobretodo, el grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica han sido usados para la fabricación y caracterización de uniones moleculares; mostrando su efectividad para su uso en aplicaciones electrónicas sofisticadas

El presente estudio muestra que los valores de conductancia de uniones ME son similares usando grafeno y oro como electrodo para moléculas cortas. Esto demuestra que el grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica es una alternativa para ser usado como electrodo en dispositivos electrónicos moleculares. Asimismo, los experimentos llevados a cabo muestran que la clasificación de las nanohojas de grafeno mediante la técnica de centrifugación no tiene mayores efectos sobre la conductancia en las uniones moleculares usando grafeno como electrodo.

4.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar un hilo de oro o platino (puros) para realizar estas mediciones, de tal forma que los datos obtenidos sean comparables con los que mayormente se encuentran en la bibliografía.
- Se recomienda extender el estudio con moléculas más largas, para que sean visibles los efectos de la interacción molécula-electrodo.
- Se recomienda diseñar experimentos que permitan extender el estudio a uniones grafeno-molécula-grafeno; así como también, al uso de otros materiales bidimensionales con importantes propiedades eléctricas, por ejemplo MoS₂.

REFERENCIAS

- [1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim y H. Yan, «One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and application,» *Advanced Materials*, vol. 15, nº 5, pp. 353-389, 2003.
- [2] N. Kumar y S. Kumbhat, *Essentials in nanoscience and nanotechnology*, New Jersey: Wiley, 2016.
- [3] L. E. F. Foa Torres, S. Roche y J. Charlier, *Introduction to Graphene-Based nanomaterials*, Segunda ed., United Kingdom: Cambridge University, 2014.
- [4] G. D. Hutchison, «The Economic Implications Of Moore's Law,» de *Into The Nano Era*, 2009, pp. 11-38.
- [5] W. Youqing, H. Yi, Z. Taigang, C. Chunlin, Z. Fei, X. Yunqing, X. Peng y Z. Chen, «Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating,» *Progress in organic coatings*, vol. 142, 2020.
- [6] J. Ke, X. Liming, T. Yu y L. Dameng, «Au-Modified monolayer MoS₂ sensor for DNA detection,» *J. Phys. Chem.*, vol. 20, nº 120, pp. 11204-11209, 2016.
- [7] P. Avouris y C. Dimitrakopoulos, «Graphene: synthesis and applications,» *Materials Today*, vol. 15, nº 3, pp. 86-97, 2012.
- [8] Z. Yuchan, S. Liang, D. Manuzzi, H. E. d. I. M. Valdes, W. Jia, D. Huo, C. Hou y Y. Lei, «Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection using copper nanowires,» *ELSEVIER*, vol. 31, nº 1, pp. 426-432, 2012.
- [9] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher y H. Dai, «Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery,» *Nano Res*, vol. 2, pp. 85-120, 2009.

- [10] X. Zhu, J. Li, H. He, M. Huang, X. Zhang y S. Wang, «Application of nanomaterials en the bioanalytical detection od disease-related genes,» *Biosensors and Bioelectronic*, vol. 74, pp. 113-133, 2015.
- [11] V. L. Colvin, M. C. Schlamp y A. P. Alivisatos, «Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer,» *Nature*, vol. 370, pp. 354-357, 1994.
- [12] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos y P. L. McEuen, «A single electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal.,» *Nature*, nº 289, pp. 699-701, 1997.
- [13] R. Roldán, L. Chirulli, E. Prada, J. A. Silva-Guillén, P. San-Jose y F. Guinea, «Theory Of 2D Crystals: Graphene And Beyond,» *Chem. Soc. Rev*, vol. 46, pp. 4387-4399, 2017.
- [14] J. S. Narváez Ordóñez, «Obtención De Grafeno Monodisperso Mediante Exfoliación Electroquímica Y Centrifugación En Cascada Y Su Uso Para La Fabricación De Películas Degadas,» Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2019.
- [15] H. Iwai, «CMOS Downsizing Towards sub-10 nm,» *Solid-State Electronics*, vol. 48, pp. 497-503, 2004.
- [16] N. Xin, J. Guan, C. Zhou, X. Chen, C. Gu, Y. Li, M. A. Ratner, A. Nitzan, J. F. Stoddart y X. Guo, «Concepts In The Design And Engineering Of Single-Molecule Electronic Devices,» *Nature Reviews Physics*, vol. 1, pp. 211-230, 2019.
- [17] C. Mack, «Fifty years of Moore's law,» *IEEE Transaction on semiconductor manufacturing*, vol. 24, nº 2, pp. 200-207, 2011.
- [18] R. W. Cahn, «Silicon: Child And Progenitor Of Revolution,» de *Into The Nano Era*, 2009, pp. 3-9.
- [19] S. V. Aradhya y L. Venkataraman, «Does Molecular Electronics Compute?,» *Natura Nanotech.*, vol. 8, p. 377, 2013.

- [20] S. J. v. d. Molen, R. Naaman, E. Scheer, J. B. Neaton, A. Nitzan, D. Natelson, N. J. Tao, H. v. d. Zant, M. Mayor, M. Rubben, M. Reed y M. Calame, «Visions For A Molecular Future,» *Nature Nanotech.*, vol. 8, pp. 385-389, 2013.
- [21] P. T. Mathew y F. Fang, «Advances In Molecular Electronics: A Brief Review,» *Engineering*, vol. 4, pp. 760-771, 2018.
- [22] L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidner, F. Westerlund, S. Lara-Avila y K. Moth-Poulsen, «Single-Molecule Electronics: From Chemical Design To Functional Devices,» *Chem. Soc. Rev*, vol. 43, pp. 7378-7411, 2014.
- [23] G. Ke, C. Duan, F. Huang y X. Guo, «Electrical And Spin Switches In Single-Molecule Junctions,» *InfoMat.*, vol. 2, pp. 92-112, 2020.
- [24] C. D. Frisbie, «Designing A Robust Single-Molecule Switch,» *Science*, vol. 352, nº 6292, pp. 1394-1395, 2016.
- [25] R. J. Nichols y S. J. Higgins, «Single-Molecule Contacts Exposed,» *Nature Materials*, vol. 14, pp. 465-466, 2015.
- [26] M. Ratner, «A Brief History Of Molecular Electronics,» *Natura Nanotech.*, vol. 8, pp. 378-381, 2013.
- [27] J. C. Cuevas y E. Scheer, «Chapter 1: The Birth Of Molecular Electronics,» de *Molecular Electronics: An Introduction To Theory And Experiment*, World Scientific Series In Nanoscience And Nanotechnology, 2010, pp. 3-18.
- [28] S. Marqués-González y P. J. Low, «Molecular Electronics: History And Fundamentals,» *Aust. J. Chem.* , vol. 69, pp. 244-253, 2016.
- [29] R. Singh, «Functional single molecule diode,» *Electrocom*, p. 19, 2015.
- [30] R. L. McCreery y A. J. Bergren, «Progress With Molecular Electronic Junctions: Meeting Experimental Challenge In Design And Fabrication,» *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4303-4322, 2009.

- [31] A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor y T. Wandlowski, «Influence Of Conformation On Conductance Of Biphenyl-Dithiol Single Molecule Contacts,» *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 156-163, 2010.
- [32] C. He, Q. Zhang, S. Tao, C. Zhao, C. Zhao, W. Su, Y. J. Dappe, R. J. Nichols y L. Yang, «Carbon-Contacted Single Molecule Electrical Junctions,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 20, nº 38, pp. 24553-24560, 2018.
- [33] A. P. Bonifas y R. L. McCreey, «Soft Au, Pt and Cu Contacts For Molecular Junctions Through Surface-Diffusion-Mediated Deposition,» *Nature Nanotech.*, vol. 5, pp. 612-617, 2010.
- [34] C. Jia y X. Guo, «Molecule-Electrode Interfaces In Molecular Electronic Devices,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 5642-5660, 2013.
- [35] X. Xiao, B. Xu y N. J. Tao, «Measurement Of Single Molecule Conductance: Benzenedithiol And Benzenedimethanethiol,» *Nano Lett.*, vol. 4, nº 2, pp. 267-271, 2004.
- [36] G. Wang, Y. Kim, M. Choe, T.-W. Kim y T. Lee, «A New Approach For Molecular Electronic Junctions With A Multilayer Graphene Electrode,» *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 755-760, 2011.
- [37] K. P. Dou, C. C. Kaun y R. Q. Zhang, «Selective Interface Transparency In Graphene Nanoribbon Based Molecular Junctions,» *Nanoscale*, vol. 10, pp. 4861-4864, 2018.
- [38] S. Sangiao, S. Martín, A. González-Orive, C. Magén, P. J. Low, J. M. Teresa y P. Cea, «All Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based On Langmuir-Blodgett Monolayers,» *Small*, vol. 13, nº 7, 2017.
- [39] J. Liu, Z. Yin, X. Cao, F. Zhao, A. Lin, L. Xie, Fan Quli, F. Boey, H. Zhang y W. Huang, «Bulk Heterojunction Polymer Memory Devices With Reduced Graphene Oxide As Electrodes,» *ACS Nano.*, vol. 4, pp. 3987-3992, 2010.

- [40] A. Moneo, A. González-Orive, S. Bock, M. Fenero, I. L. Herrer, D. C. Milan, M. Lorenzoni, R. J. Nichols, P. Cea, F. Perez-Murano, P. J. Low y S. Martin, «Towards Molecular Electronic Devices Based On 'All-Carbon' Wires,» *Nanoscale*, vol. 10, pp. 14128-14138, 2018.
- [41] G. López-Polín Peña, «Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: Consecuencias de la induccion controlada de defectos,» *Universidad Autonoma de Madrid*.
- [42] G. Bottari, M. A. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Perez, D. M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza y T. Torres, «Chemical Functionalization And Characterization Of Graphene-Based Materials,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 4464-4500, 2017.
- [43] T. Torres, «Graphene Chemistry,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 4385-4386, 2017.
- [44] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon y D. Li, «Scalable Production Of Graphene Via Wet Chemistry: Progress And Challenges,» *Materials Today*, vol. 18, nº 2, pp. 73-78, 2015.
- [45] Q. Zhang, L. Liu, S. Tao, C. Wang, C. Zhao, C. González, Y. J. Dappe, R. J. Nichols y L. Yang, «Graphene As A Promising Electrode For Low-Current Attenuation In Nonsymmetric Molecular Junctions,» *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 6534-6540, 2016.
- [46] P. Gehring, J. K. Sowa, J. Cremers, Q. Wu, H. Sadeghi, Y. Sheng, J. H. Warner, C. J. Lambert, G. A. Briggs y J. A. Mol, «Distinguishing Lead And Molecule States In Graphene-Based Single-Electron Transistors,» *ACS Nano*, vol. 11, pp. 5325-5331, 2017.
- [47] C.-a. Di, D. Wei, G. Yu, L. Yunqi, Y. Guo y D. Zhu, «Patterned Graphene As Source/Drain Electrodes For Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors,» *Adv. Mater*, vol. 20, pp. 3289-3293, 2008.

- [48] C. Yang, A. Qin, B. Z. Tang y X. Guo , «Fabrication And Functions Of Graphene-Molecules-Graphene Single Molecule Junctions,» *J. Chem Phys.*, vol. 152, nº 120902, 2020.
- [49] Q. Zhang, S. Tao, Y. Fan, C. Z. Zhao, C. Zhao, W. Su, Y. J. Dappe, R. J. Nichols y L. Yang, «Technical Effects Of Molecule-Electrode Contacs In Graphene-Based Molecular Junctions,» *J. Phys. Chem. C.*, vol. 40, pp. 23200-23207, 2018.
- [50] M. Supur, C. V. Dyck, A. J. Bergren y R. L. McCreey, «Bottom-Up, Robust Graphene Ribbon Electronics In All-Carbon Molecular Junctions,» *ACS Appl. Mater.*, vol. 7, nº 10, pp. 6090-6095, 2018.
- [51] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo y R. S. Ruoff, «Large-Area Graphene Single Crystals Grown By Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Of Methane On Copper,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 9, nº 133, pp. 2816-2819, 2011.
- [52] I. Jeon, «Synthesis Of Functionalized Few Layer Graphene Via Electrochemical Expansion,» Massachusetts Institute Of Technology, 2015.
- [53] I. Jeong y H. Song, «Structural And Charge Trasport Properties Of Molecular Tunneling Junctions With Single-Layer Graphene Electrodes,» *J. Kor. Phys. Soc.*, vol. 72, nº 3, pp. 394-399, 2018.
- [54] K. Chen y D. Xue, «Preparation Of Colloidal GrapheneIn uantity By Electrochemical Exfoliation,» *J. of Colloid And Interface Science*, vol. 436, pp. 41-46, 2014.
- [55] Y. R. Leroux, J.-F. Bergamini, S. Ababou, J.-C. Le Breton y P. Hapiot, «Synthesis Of Functionalized Few-Layer Graphene Through Fast Electrochemical Expansion Of Graphite,» *J. Of Electroanalytical Chem.*, vol. 753, pp. 42-46, 2015.
- [56] K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng y K. Mullen, «Exfoliation of grappite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, nº 16, pp. 6083-6091, 2014.

- [57] A. Chodos y J. Ouellete, «September 1981: Invention of the scanning tunneling microscope,» *APS*, vol. 12, nº 8, 2003.
- [58] C. C. Gomez, «Modelo teorico cuantitativo para el estudio del microscopio de fuerzas: nalisis de los procesos de disipacion de energia y recuperacion de la interaccion punta-muestra,» Universidad complutense de Madrid, Madrid, 2012.
- [59] B. Xu y N. J. Tao, «Measurement Of Single-Molecule Resistance By Repeated Formation Of Molecular Junctions,» *Science*, vol. 301, pp. 1221-1223, 2003.
- [60] H. M. Osorio, S. Catarelli, P. Cea , J. B. G. Gluyas, F. Hartl, S. J. Higgins, E. Leary, P. J. Low, S. Martin, R. J. Nichols, T. Joanne, J. Ulstrup, A. Vezzoli, Z. Qiang y D. Costa Milan, «Electrochemical Single-Molecule Transistors With Optimized Gate Coupling,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, nº 137, pp. 14319-14328, 2015.
- [61] W. Haiss, H. v. Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Höbenreich, D. J. Schiffrin y R. J. Nichols, «Redox State Dependence Of Single Molecule Conductivity,» *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 125, pp. 15294-15295, 2003.
- [62] J. He, O. Sankey, M. Lee, N. Tao, X. Li y S. Lindsay, «Measuring Single Molecule Conductance With Break Junctions,» *Faraday Discuss*, vol. 131, pp. 145-154, 2006.
- [63] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero y M. Baro, «WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,» *Rev. Sci. Instrument*, vol. 78, nº 013705, 2007.
- [64] O. Corporation, *OriginPro8*, Northhampton, MA, USA.
- [65] S. Tao, Q. Zhang, C. He, X. Lin, R. Xie, C. Z. Zhao, C. Zhao, A. Smogunov, Y. J. Dappe, R. J. Nichols y L. Yang, «Graphene-Contacted Single Molecular Junctions With Conjugated Molecular Wires,» *ACS Appl. Nano. Mater.*, vol. 1, nº 2, pp. 12-18, 2018.

- [66] C. He, Q. Zhang, T. Gao, C. Liu, Z. Chen, C. Zhao, C. Zhao, R. J. Nichols, Y. J. Dappe y L. Yang, «Charge transport in hybrid platinum/molecule/graphene single molecule junctions,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 13498-13504, 2020.
- [67] K. Wu, M. Bai, S. Sanvito y S. Hou, «Transition voltages of vacuum-space and molecular junctions with Ag and Pt electrodes,» *J. Chem. Phys.*, vol. 141, nº 1, 2014.
- [68] C. He, Q. Zhang, Y. Fan, C. Zhao, C. Zhao, J. Ye, Y. J. Dappe, R. J. Nichols y L. Yang, «Effect Of Asymmetric Anchoring Groups On Electronic Transport In Hybrid Metal/Molecule/Graphene Single Molecule Junctions,» *Chem. Phys. Chem.*, vol. 20, pp. 1830-1836, 2019.