

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**TRANSPORTE DE CARGA EN UNA UNIÓN MOLECULAR BASADA
EN DISULFURO DE MOLIBDENO**

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

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

SELENA YANINA BARRAGÁN MALDONADO

selena.barragan@epn.edu.ec

DIRECTOR: HENRRY OSORIO CALVOPÍÑA, PH.D.

henrry.osorio@epn.edu.ec

QUITO, ENERO, 2023

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

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

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



Selena Yanina Barragán Maldonado

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Selena Yanina Barragán Maldonado, bajo mi supervisión.



Henry Osorio Calvopiña, Ph.D
DIRECTOR DEL PROYECTO

DEDICATORIA

A todos los educadores, científicos y divulgadores que trabajan arduamente por erradicar el analfabetismo de mi país y son promotores de la ciencia abierta.

A todas las niñas y mujeres apasionadas en áreas STEM, espero esta contribución logre inspirar y motivar a otras estudiantes.

AGRADECIMIENTOS

Es difícil encontrar las palabras adecuadas para transmitir el profundo agradecimiento a mis padres, Sra. Amparo Maldonado y Sr. Manuel Barragán, sin embargo haré mi mejor intento. Al llegar a la universidad me di cuenta del privilegio que era ser estudiante a tiempo completo, y que a lo largo de mi vida estudiantil ellos hicieron todo lo que pudieron, dentro de sus posibilidades, para darme la mejor educación. Gracias a su esfuerzo, pasé de estudiar en una pequeña escuela en una parroquia rural de mi bello Santo Domingo a instituciones educativas particulares en la ciudad y, finalmente, a la Universidad pública N° 1 en la capital de mi país. Mi recorrido, es nada más que un reflejo del soporte y motivación que ellos me brindaron. Por siempre incentivar me a mejorar, enseñarme resiliencia y nunca desampararme, ¡Gracias mami y papi!. Asimismo, a mi hermana, Maely, gracias por haber sido mi amiga, cómplice y la mejor compañía en estos años. Además, quiero agradecer grandemente a mi tía, Sra. Rosa Llanos, quien de la manera más desinteresada me abrió las puertas de su hogar y me brindó asilo, sin duda sin su ayuda otra hubiera sido mi historia, ¡Muchísimas gracias, tía!.

También quiero agradecer al Dr. Henry Osorio y al equipo del Laboratorio de Materia Condensada por la guía y enseñanzas que me compartieron durante el desarrollo de este proyecto; espero que el espíritu de divulgación que siembran en todos quienes trabajamos con ustedes permanezca, crezca y se replique en nuevos estudiantes. De igual manera, quiero extender un agradecimiento especial al Centro de Investigaciones Aplicada a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional y al Laboratorio de la Escuela de Ciencias Físicas y Nanotecnología de la Universidad Yachay Tech por su colaboración y permitirme el uso de los equipos.

Por último, quiero extender mi agradecimiento a mis amigos ya que, sin saberlo, siempre me motivaron a continuar y llenaron mi vida universitaria de grandes anécdotas.

CONTENIDO

Resumen	1
Abstract	2
1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 Ley de Moore	3
1.2 Electrónica molecular	4
1.3 Materiales bidimensionales	6
1.3.1 Disulfuro de molibdeno	7
1.4 Nuevos avances en electrónica molecular	9
1.5 Objetivos	11
1.5.1 Objetivo general	11
1.5.2 Objetivo específico	11
2 MATERIALES Y MÉTODOS	12
2.1 Obtención de nanohojas de MoS ₂	12
2.2 Fabricación de electrodos	14
2.3 Técnicas de caracterización	14
2.3.1 Microbalanza de cristal de cuarzo	14
2.3.2 Técnicas espectroscópicas	15
2.3.3 Técnicas microscópicas	22
2.4 Fabricación y caracterización de uniones moleculares	25
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 Obtención y caracterización de nanohojas de MoS ₂	28
3.2 Electrodos	34
3.3 Caracterización eléctrica de las uniones moleculares Au-BPDT-MoS ₂	37
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45
4.1 Conclusiones	45
4.2 Recomendaciones	47
5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

6 ANEXOS	I
6.1 Resultados del análisis AFM de las muestras P0-P5	I
6.2 Espectros UV-Vis de las muestras P0-P5	III
6.3 Espectros FTIR de las muestras P0-P5	VI
6.4 Estudio preliminar para la fabricación de electrodos	VIII
6.5 Espectros XPS	IX
6.6 Histogramas de corrientes de la unión molecular Au-BPDT-MoS ₂	XI
6.7 Póster del congreso SERMACS	XIII
6.8 Póster del V Congreso Internacional de Nanociencia y Nanotecnología	XIV
6.9 Resumen para el Workshop NanoAndes 2022	XV

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Comparación entre la predicción de la ley de Moore (línea negra) y los microprocesadores construidos (azul). Imagen adaptada de la referencia [4].	4
1.2 Unión Au-molécula-Au. Imagen adaptada de la referencia [5].	4
1.3 Representación gráfica de los mecanismo de tunelización y <i>Hopping</i> de una molécula (B1-B2-B3) situada entre dos electrodos E1 y E2. Imagen adaptada de la referencia [1].	5
1.4 (a) Estructura hexagonal de capas de S y Mo; (b) Vista lateral de los tipos de estructuras 1T/2H/3R del MoS ₂ . El número de capas en una unidad repetitiva se muestra mediante c. Imagen adaptada de la referencia [12].	7
1.5 Estructura de bandas del MoS ₂ desde el MoS ₂ volumétrico al monocapa. Imagen adaptada de la referencia [12].	9
2.1 Ilustración del proceso de obtención de nanohojas de MoS ₂	13
2.2 Ilustración del proceso de centrifugación en cascada en fase líquida.	14
2.3 Esquema del espectrómetro UV-Vis de doble haz. Imagen adaptada de la referencia [28].	16
2.4 Esquema simple del espectrofotómetro FTIR. Imagen adaptada de la referencia [30].	17
2.5 Mecanismos de dispersión Raman. Imagen adaptada de la referencia [31].	18
2.6 Diseño del microscopio confocal Raman, donde solo la señal (azul) enfocada en la muestra es recolectada en el espectrómetro. Imagen adaptada de la referencia [32].	19
2.7 Representación del efecto fotoeléctrico. Imagen adaptada de la referencia[34].	20
2.8 Esquema del espectrómetro de fotones de rayos X (XPS). Imagen adaptada de la referencia [33].	21
2.9 Esquema del microscopio de fuerza atómica. Imagen adaptada de la referencia [38].	23
2.10 Representación del análisis del perfil de una nanhoja de MoS ₂ con el software WSxM 5.0 para extraer (a) la longitud y (b) la altura.	24

2.11 Representación de los modos básicos de operación del STM: Modo de corriente constante y Modo de altura constante. Imagen adaptada de la referencia [41].	25
2.12 Molécula bifenil-4,4'ditioil, su fórmula lineal es HSC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ SH. [43] La distancia entre los terminales -SH es ~1.06 nm. [44]	26
2.13 Procedimiento de la técnica I(s).	27
2.14 (a) Evolución de la corriente durante las fases de formación y ruptura de la estructura sustrato-molécula-punta del STM, (línea roja). La línea azul representa la corriente cuando no se produce una unión molecular. (b) Representación del la unión molecular Au-BPDT-MoS ₂	27
3.1 Nanohojas de MoS ₂ dispersadas en etanol absoluto. Resultado de la centrifugación en cascada.	28
3.2 Perfil de una nanhoja de la muestra P3 y su imagen AFM.	29
3.3 Análisis morfológico de las nanohojas correspondientes a la muestra P3.	29
3.4 Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P3. (a) Espectro UV-Vis de la muestra P3 a diferentes concentraciones. (b) Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 629 nm.	31
3.5 Representación de los espectros UV-Vis obtenidos para las nanohojas dispersadas en etanol absoluto resultantes del proceso de centrifugación en cascada. Donde, se denomina A y B, a los dos picos más notorios de cada espectro. Siendo A, el pico que varía desde 695 nm hasta 680 nm. Asimismo, el pico B se desplaza desde 631 nm hasta 620 nm.	31
3.6 Espectros FTIR de las muestras P5, P3 y P0 donde se observa las bandas de los enlaces Mo-S, C-O, C-H y O-H.	32
3.7 (a) Espectros Raman para las muestras MoS ₂ volumétrico, P0 y P3 donde se representa la diferencia de intensidades de los picos E _{2g} y A _{1g} . (b) Ajuste gaussiano de los espectros Raman para determinar el valor de los picos de las muestras MoS ₂ volumétrico, P0 y P3 donde se aprecia el desplazamiento hacia el azul de los picos E _{2g} y A _{1g}	33
3.8 Imágenes de los electrodos fabricados con y sin MoS ₂ . También se observa la imagen de la superficie recubierta con MoS ₂ obtenida mediante microscopía de efecto túnel.	34
3.9 Imágenes de la superficie del electrodo de MoS ₂ . (a) Representación en alto contraste para determinar el porcentaje de recubrimiento. (b) Imagen tridimensional de la superficie del electrodo.	35

3.10	Espectros XPS de alta resolución y su respectiva deconvolución para la muestra Au-BPDT; (a) correspondiente al molibdeno 3d y azufre 2s; (b) correspondiente al azufre 2p.	35
3.11	Comparación de los espectros XPS de alta resolución y su correspondiente deconvolución gaussiana de los picos de azufre 2p junto con las ilustraciones de los electrodos estudiados.	36
3.12	(a) Curvas I(s) sin la formación de la unión molecular. (b) Curva del $\ln(I)$ vs. s y su ajuste lineal.	38
3.13	(a) Tipos de curvas I(s) observadas durante el estudio de las uniones moleculares Au-BPDT-MoS ₂ mediante STM a 600mV. La línea azul, sin meseta, se tiene cuando no hay unión molecular. Mientras que las líneas verde y roja, que presentan una o más mesetas, representan la formación de las uniones moleculares. (b) V = 600 mV y (c) V = -600 mV.	38
3.14	(a) Curva I-V correspondiente a la unión molecular Au-BPDT-MoS ₂ donde se enfatiza en color gris la zona óhmica. (b) Regresión lineal de la zona óhmica determinada entre -300 mV hasta 450 mV. La pendiente de la recta corresponde a la conductancia por lo cual se estima un valor de G= 8.59 nS. (c) Curva I-V, en el eje de las abscisas se muestra el V_{bias} y en las ordenadas se tiene el valor absoluto de la corriente lo cual nos permite apreciar la asimetría de la curva en la región entre -600 mV a 600 mV.	39
3.15	Representación cualitativa del transporte de carga de la unión molecular Au-BPDT-MoS ₂ modelado como diodo Schottky. (a) Alineación de los niveles de Fermi del Au y del MoS ₂ en el estado de equilibrio ($V_{bias}=0$), donde Φ representa la altura de la barrera de potencial y tiene un valor de 0.13 eV [63]; (b) Transporte de carga en polarización directa; (c)-(d) Transporte de carga en polarización inversa. La línea azul representa la ruta de los portadores de carga (e^-).	41
3.16	Histograma de conductancia para el ensamble Au-BPDT-Au a 600 mV.	43
6.1	Resultados de la muestra P0. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS ₂ . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 135.94 ± 110.34 nm que equivale a 209 ± 170 capas y una longitud transversal promedio de 1.24 ± 0.89 μm	I
6.2	Resultados de la muestra P1. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS ₂ . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 126.64 ± 61.91 nm que equivale a 195 ± 95 capas y una longitud transversal promedio de 0.88 ± 0.41 μm	I

6.3	Resultados de la muestra P2. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS ₂ . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 109.04±58.18 nm que equivale a 168±90 capas y una longitud transversal promedio de 0.84±0.26 μm.	II
6.4	Resultados de la muestra P3. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS ₂ . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 68.21±33.23 nm que equivale a 105±51 capas y una longitud transversal promedio de 0.59±0.29 μm.	II
6.5	Resultados de la muestra P4. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS ₂ . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 60.58±29.76 nm que equivale a 93±46 capas y una longitud transversal promedio de 0.38±0.18 μm.	II
6.6	Resultados de la muestra P5. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS ₂ . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 29.18±16.52 nm que equivale a 45±25 capas y una longitud transversal promedio de 0.23±0.11 μm.	III
6.7	Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P0. (a) Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 631nm y 695nm. El pico en λ = 400 nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. (b) Cálculo del coeficiente de absortividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 631 nm.	III
6.8	Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P1. (a) Espectro UV-Vis de la muestra P1 a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 631nm y 693nm. El pico en λ = 400 nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. (b) Cálculo del coeficiente de absortividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 631 nm.	IV
6.9	Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P2. (a) Espectro UV-Vis de la muestra P2 a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 630nm y 687nm. El pico en λ = 400 nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Se observa un pico en la región UV cercana (λ < 300nm), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS ₂ , de tamaños < 50nm.[11] (b) Cálculo del coeficiente de absortividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 630 nm.	IV

6.10 Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P3. (a) Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 629nm y 685nm. El pico en $\lambda = 400$ nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Los picos en la región UV cercana ($\lambda < 300nm$), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS ₂ , de tamaños $< 50nm$. [11] (b) Cálculo del coeficiente de absortividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 629nm.	v
6.11 Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P4. (a) Espectro UV-Vis de la muestra P4 a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 628nm y 684nm. El pico en $\lambda = 400$ nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Se observa un pico en la región UV cercana ($\lambda < 300nm$), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS ₂ , de tamaños $< 50nm$. [11] (b) Cálculo del coeficiente de absortividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 628 nm.	v
6.12 Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P5. (a) Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 620nm y 680nm. El pico en $\lambda = 400$ nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Se observa un pico en la región UV cercana ($\lambda < 300nm$), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS ₂ , de tamaños $< 50nm$. [11] (b) Cálculo del coeficiente de absortividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 620nm.	vi
6.13 (a)-(b) Espectros FTIR de las dispersiones de nanohojas de MoS ₂ P0 y P1 respectivamente.	vi
6.14 (a)-(d) Espectros FTIR de las dispersiones de nanohojas de MoS ₂ P2, P3, P4 y P5 respectivamente.	vii
6.15 Espectro XPS para el electrodo Au-BPDT.	ix
6.16 Espectro XPS para el electrodo Au-MoS ₂ .	ix
6.17 Espectro XPS para el electrodo Au-MoS ₂ -BPDT.	x
6.18 (a)-(f) Histogramas de corrientes de la unión Au-BPDT-MoS ₂ para ± 150 mV, ± 300 mV y ± 450 mV, respectivamente y su ajuste lorentziano.	xi
6.19 (a)-(f) Histogramas de corrientes de la unión Au-BPDT-MoS ₂ para ± 600 mV, ± 700 mV y ± 1 V, respectivamente y su ajuste lorentziano.	xii
6.20 Póster presentado en el congreso SERMACS 2022 organizado por la Sociedad Americana de Química (ACS) realizada del 19 al 22 de octubre de 2022 en San Juan, Puerto Rico.	xiii

6.21 Póster presentado en el V Congreso Internacional de Nanociencia y Nanotecnología realizado del 14 al 16 de noviembre de 2022 en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Sangolquí-Ecuador. XIV

ÍNDICE DE TABLAS

3.1	Cuadro de resultados de concentraciones medidas con microbalanza de cuarzo.	29
3.2	Cuadro comparativo de tamaños y longitudes de las nanohojas obtenidas después de la centrifugación en cascada.	30
3.3	Coeficientes de absortividad molar de las muestras P0-P5 resultantes de la centrifugación en cascada.	30
3.4	Cuadro de valores de voltaje y corriente de ajuste establecidos para realizar las mediciones con el STM.	37
6.1	Resultados del estudio de deposición de nanohojas de MoS ₂ sobre mica. . .	VIII

ACRÓNIMOS

- ☐ MoS₂: Disulfuro de molibdeno.
- ☐ UV-Vis: Ultravioleta-visible.
- ☐ FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier ("*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*").
- ☐ IR: Infrarrojo.
- ☐ XPS: Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X ("*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*").
- ☐ QCM: Microbalanza de cristal de cuarzo ("*Quartz Crystal Microbalance*").
- ☐ AFM: Microscopía de fuerza atómica ("*Atomic Force Microscopy*").
- ☐ SPM: Microscopía de Sonda de barrido ("*Scanning Probe Microscopy*").
- ☐ STM: Microscopía de efecto túnel ("*Scanning Tunneling Microscopy*").
- ☐ CMOS: Semiconductor complementario de óxido metálico ("*Complementary Metal Oxide-Semiconductor*").
- ☐ HOMO: Orbital molecular más alto ocupado ("*Highest Occupied Molecular Orbital*").
- ☐ LUMO: Orbital molecular más bajo desocupado ("*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*").
- ☐ MMM: Metal-Molécula-Metal.
- ☐ TMD: Dicalcogenuro de metal de transición ("*Transition Metal Dichalcogenide*").
- ☐ SMC: Calcogenuros semimetálicos ("*Semimetal Chalcogenides*").
- ☐ BPDT: Bifenil-4,4'ditíol.
- ☐ LCC: Centrifugación en cascada en fase líquida ("*Liquid Centrifugation Cascade*").
- ☐ EtOH: Etanol.

- ☐ Au: Oro.
- ☐ WSe₂: Seleniuro de tungsteno.
- ☐ ReS₂: Disulfuro de renio.
- ☐ PtSe₂: Seleniuro de platino.
- ☐ GaS: Sulfuro de galio.
- ☐ InSe: Seleniuro de indio.
- ☐ SnS: Sulfuro de estaño.
- ☐ SnS₂: Disulfuro de estaño.
- ☐ h-BN: Nitruro de boro hexagonal.
- ☐ CrI₃: Yoduro de cromo.
- ☐ NiPS₃: Trisulfuro de fósforo de níquel.
- ☐ Bi₂O₂Se: Oxiseleniuro de bismuto.
- ☐ GaAs: Arseniuro de galio.
- ☐ S: Azufre.
- ☐ Mo: Molibdeno.
- ☐ Cu: Cobre.
- ☐ Pb: Plomo.
- ☐ Hg: Mercurio.
- ☐ Cr: Cromo.
- ☐ ITO: Óxido de indio y estaño.
- ☐ DFT: Teoría del funcional de la densidad ("*Density-functional theory*").
- ☐ FET: Transistor de efecto campo ("*Field-effect transistor*").
- ☐ EPN: Escuela Politécnica Nacional.
- ☐ vdW: Van der Waals.
- ☐ RR: Razón de rectificación.

RESUMEN

La electrónica molecular, donde una molécula es orientada entre dos electrodos para formar un dispositivo electrónico nanométrico, tiene el potencial para superar las dificultades de miniaturización de la tecnología de silicio convencional. Si bien los electrodos metálicos se han utilizado comúnmente para estudiar en detalle el transporte de carga en las uniones moleculares, el uso de electrodos semiconductores ha atraído una creciente atención debido a la aparición de nuevas propiedades en las uniones, como la rectificación de corriente. En esta contribución, estudiamos uniones de una sola molécula no centro-simétricas formadas a partir de un puente molecular de 4,4'-bifenilditiol conectado entre un electrodo de disulfuro de molibdeno (MoS_2) y otro de oro. Para esto, se obtuvieron nanohojas multicapa de MoS_2 mediante exfoliación en fase líquida de polvo de MoS_2 y luego se depositaron usando el método *drop-casting* para construir un electrodo semiconductor apropiado para la formación y caracterización eléctrica de uniones moleculares. Esta investigación se complementa con la caracterización química y superficial mediante espectroscopías ultravioleta visible, Infrarroja por Transformada de Fourier, Raman y de fotoelectrones de rayos X; microbalanza de cristal de cuarzo y microscopía de fuerza atómica de las nanohojas de MoS_2 y del electrodo. Posteriormente, se aplicó la técnica I(s) basada en microscopía de efecto túnel para evaluar la conductancia de las uniones Au-molécula- MoS_2 a distintos voltajes aplicados entre los electrodos. Finalmente, se presenta la curva Corriente-Voltaje (I-V) que exhibe una forma asimétrica, en correspondencia con la asimetría de la unión molecular. En resumen, este estudio es un primer acercamiento al uso de nanoelectrodos semiconductores de MoS_2 para promover propiedades de rectificación en uniones moleculares.

Palabras clave: Electrónica molecular, Disulfuro de molibdeno, Microscopía de efecto túnel, Técnica I(s).

ABSTRACT

Molecular electronics, in which a single molecule is oriented between two electrodes to form an electronic nano-device, has the potential to overcome the miniaturization difficulties of conventional silicon technology. While metallic electrodes have been commonly used to study charge transport at molecular junctions in detail, the use of semiconductor electrodes has attracted increasing attention due to the emergence of new junction properties, such as current rectification. In this contribution, we study non-centrosymmetric single-molecule junctions formed from 4,4'-biphenyldithiol molecular bridges on a molybdenum disulfide (MoS_2) electrode. Multilayer nanosheets were obtained by liquid-phase exfoliation of MoS_2 powder and then deposited using the drop-casting method to obtain a semiconductor electrode. This research is complemented by chemical and surface characterization using Ultraviolet-visible, Fourier Transform Infrared, Raman and X-Ray Photoelectron spectroscopies; quartz crystal microbalance and atomic force microscopy of both, nanosheets and electrodes. Also, the $I(s)$ technique based on scanning tunneling microscopy was applied to evaluate the conductance of the Au-molecule- MoS_2 junctions. Finally, the Current-Voltage (I-V) curve is reported, exhibiting an asymmetric shape, in correspondence with the asymmetry of the junction. In summary, this study is a first approach to the use of MoS_2 semiconductor nanoelectrodes to promote the rectification of molecular junctions.

Keywords: Molecular electronics, Molybdenum disulfide, Scanning tunneling microscopy, $I(s)$ Technique.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 LEY DE MOORE

En la actualidad, existe el interés por desarrollar dispositivos electrónicos más eficientes, económicos, y con mayor capacidad de almacenamiento; para lo cual, se ha seguido incansablemente la Ley de Moore. Esta ley, establecida en 1965 por Gordon Moore, cofundador de Intel, proclama que cada 2 años el número de transistores en un microprocesador se debe duplicar. Entonces, todo esto implica el inevitable y desafiante proceso de miniaturización de los componentes electrónicos de los que se componen todos los dispositivos tecnológicos de nuestra vida cotidiana.[1]

La tecnología CMOS (*Complementary metal-oxide-semiconductor*) que fabrica dispositivos basados en materiales semiconductores, principalmente silicio, ha seguido el modelo de Moore por décadas, tal cual se puede observar en la figura 1.1. Así, durante años diferentes partes de la estructura del transistor se han ido reduciendo con la finalidad de cumplir con la tendencia de miniaturización. Sin embargo, en 2015 el mismo Gordon Moore volvió a predecir que, en los próximos años esta ley alcanzaría la saturación por las limitaciones físicas que exhibe la electrónica de semiconductores convencional. Actualmente, esta tecnología presenta un tamaño umbral cercano a los 10nm. Por debajo de este valor, el silicio pierde sus propiedades semiconductoras y la corriente eléctrica no puede fluir de manera efectiva. También, las técnicas de fabricación de componentes electrónicos como la litografía *Top-down* tradicional ha alcanzado el límite en los 20nm, y por debajo de eso, es difícilmente reproducible y ya no es rentable. [1-3] Así pues, las crecientes dificultades para alcanzar las tasas de progreso de la ley de Moore con la actual tecnología CMOS, ha incentivado a los científicos a explorar alternativas innovadoras y una de ellas es la electrónica molecular.

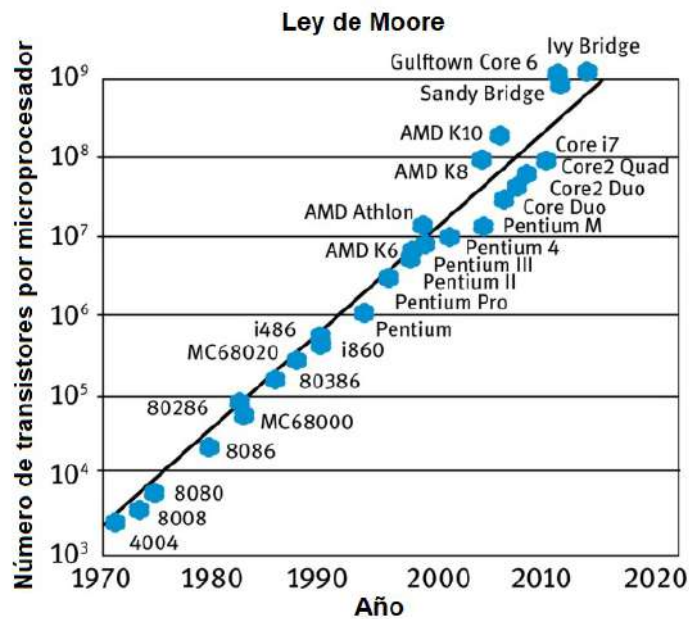


Figura 1.1: Comparación entre la predicción de la ley de Moore (línea negra) y los microprocesadores construidos (azul). Imagen adaptada de la referencia [4].

1.2 ELECTRÓNICA MOLECULAR

La electrónica molecular, también conocida como moletrónica, es un campo interdisciplinario que involucra el uso de moléculas como componentes electrónicos ya sea como cables, transistores, elementos lógicos, entre otros. [1] A diferencia de la electrónica convencional que desde sus inicios en el año 1958, utiliza componentes macroscópicos, esta nueva tecnología los sustituye por sistemas moleculares (uniones electrodo-molécula-electrodo). Debido a sus dimensiones (~ 1 nm), estos ensamblajes se rigen bajo las leyes de la física cuántica y permitirían avanzar con la tendencia de miniaturización.

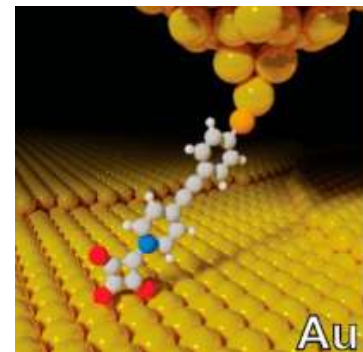


Figura 1.2: Unión Au-molécula-Au. Imagen adaptada de la referencia [5].

[1, 3] Otra ventaja de esta tecnología es que facilitaría la producción de dichos componentes electrónicos a gran escala, porque las propiedades eléctricas son intrínsecas de cada molécula y es posible sintetizar miles de millones de moléculas idénticas con las mismas propiedades.[6] Sin embargo, aún se deben superar una serie de retos científico-tecnológicos para que la electrónica molecular se convierta en una tecnología aplicable; entre ellos: una mejor comprensión de los procesos de transporte de carga y la exploración de nuevas uniones moleculares que, bajo distintas condiciones experimenta-

les, permitan modular sus propiedades eléctricas.

Hasta ahora, se han identificado 3 mecanismos de transporte de carga posibles en las uniones moleculares. Para moléculas cortas (<3 nm) predomina la tunelización no-resonante, donde la resistencia molecular varía exponencialmente con la longitud. En este mecanismo, el electrón no atraviesa la molécula y su energía no coincide perfectamente con las energías de los orbitales moleculares. Además, la conductancia decrece con la longitud de la molécula y cuando se incrementa la separación entre los niveles HOMO y LUMO. Donde, HOMO es el orbital molecular ocupado de mayor energía y LUMO es el orbital molecular desocupado de más baja energía. Por otro lado, para puentes moleculares largos, este mecanismo se reemplaza por el mecanismo de transporte de carga *Hopping* donde la resistencia tiene una débil dependencia de la longitud de la molécula. Frisbie y cols. [7] observaron una transición del mecanismo de tunelización, que es de corto alcance, al mecanismo *Hopping* de largo alcance, mientras registraban la resistencia de uniones moleculares a diferentes temperaturas y variando la longitud de la molécula desde 1 hasta 7nm. Ellos reportaron que, en el régimen de la tunelización, la conductancia *Hopping* aparentemente es más dependiente de la temperatura que de la longitud de la molécula en sí. También, a medida que el voltaje aplicado a la unión molecular (V_{bias}) aumenta, el mecanismo de transporte de carga cambia de tunelización a emisión de campo. [8]

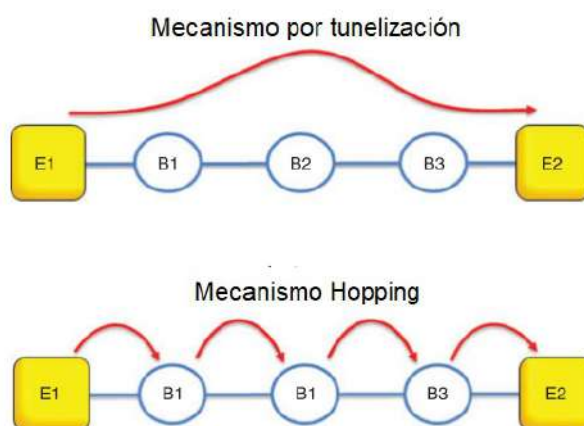


Figura 1.3: Representación gráfica de los mecanismos de tunelización y *Hopping* de una molécula (B1-B2-B3) situada entre dos electrodos E1 y E2. Imagen adaptada de la referencia [1].

En general, para este tipo de estudios de electrónica molecular, es común utilizar ensamblajes metal-molécula-metal (MMM). Esto debido a que los metales nobles poseen comportamientos como resistencias simples, relativa insensibilidad a la oxidación y la disponibilidad de una

amplia gama de grupos químicos que pueden emplearse para hacer contacto químico y eléctrico con ellos, a través de enlaces covalentes metal-molécula. [9] Sin embargo, los altos costos que implicaría utilizar electrodos de, por ejemplo, oro en dispositivos electrónicos no es práctico. Por ello existe una tendencia creciente de utilizar electrodos no-metálicos, que a la vez permitan crear dispositivos de menores dimensiones y gran desempeño electrónico. Una de estas alternativas es emplear materiales bidimensionales semiconductores.

1.3 MATERIALES BIDIMENSIONALES

Los materiales bidimensionales (2D) se refieren a materiales que alcanzan la nanoescala en una determinada dirección y superan la nanoescala en las otras dos dimensiones. Donde, debido a su morfología especial y alta anisotropía, los electrones generalmente pueden moverse libremente en dos dimensiones, exhibiendo así propiedades eléctricas especiales. Por ejemplo, el grafeno es un nanomaterial de carbono 2D semiconductor de banda prohibida 0, que tiene una movilidad de portador ultra alta y exhibe excelentes propiedades mecánicas, electrónicas y electromagnéticas. Después de la exitosa obtención del grafeno a partir de la exfoliación de grafito, se propuso formalmente el concepto de materiales 2D y se descubrió que tenían propiedades prometedoras en distintas aplicaciones. Además del grafeno, otros materiales 2D son, por ejemplo, el siliceno, el germaneno, el estaneno, así como también los denominados dicalcogenuros de metales de transición (TMD) tales como MoS_2 , WSe_2 , ReS_2 , PtSe_2 , etc.; y también están los calcogenuros semimetálicos (SMC) como GaS , InSe , SnS , SnS_2 , etc. Finalmente, otros materiales 2D estudiados son: h-BN , CrI_3 , NiPS_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, GaAs , etc. Estos materiales 2D tienen estructuras de bandas de energía y propiedades eléctricas completamente diferentes, que abarcan metales, semimetales y semiconductores hasta aislantes. Poseen ventajas como una alta área de superficie específica, fuerte conductividad eléctrica y térmica, alta transmisión de luz y alta movilidad portadores de carga. Por ello, los materiales 2D tienen amplias perspectivas de aplicación en los campos de dispositivos electrónicos de alto rendimiento, dispositivos optoelectrónicos, almacenamiento de energía y sensores. [2, 10]

1.3.1 Disulfuro de molibdeno

Entre los materiales bidimensionales de la familia de los TMD conocidos se encuentra el disulfuro de molibdeno (MoS_2). Este es un semiconductor tipo n conformado por capas que comprenden planos dónde los átomos S-Mo-S están unidos por enlaces covalentes y dichos planos se unen entre sí a través de fuerzas de Van der Waals. Cada capa posee un grosor ~ 0.65 nm y su principal característica es que en forma volumétrica posee una banda prohibida indirecta de 1.2 eV y a medida que disminuye su grosor hasta una sola capa, la banda prohibida se vuelve directa y aumenta su magnitud hasta 1.9 eV. [11, 12]

El MoS_2 existe en 3 diferentes estructuras cristalinas según el orden de apilamiento de las capas individuales: Octaédrica (1T), Trigonal prismática (2H) y romboédrica (3R); el número de esta notación representa el número de capas en la celda unitaria mientras que las letras corresponden a la simetría. Las estructuras 2H y 3R son semiconductoras y son las apropiadas para dispositivos electrónicos; mientras que, la fase 1T es metálica, semi-estable, y posee propiedades catalíticas.[10, 12] En este proyecto nos centraremos en la estructura 2H, donde cada átomo de molibdeno está enlazado covalentemente con 6 átomos de azufre, y a la vez, cada átomo de azufre está enlazado con 3 átomos de Mo. El MoS_2 volumétrico está definido por su red hexagonal con una constante de red $a = 3.16$ Å, la constante de red hacia fuera del plano $c = 12.58$ Å y el parámetro de desplazamiento interno es $z = 0.12$. [12] Otras dimensiones importantes son el espacio entre capas = 2.96 Å, la longitud del enlace Mo-S = 2.41 Å y la distancia S-S a través del espacio = 3.47 Å. [13]

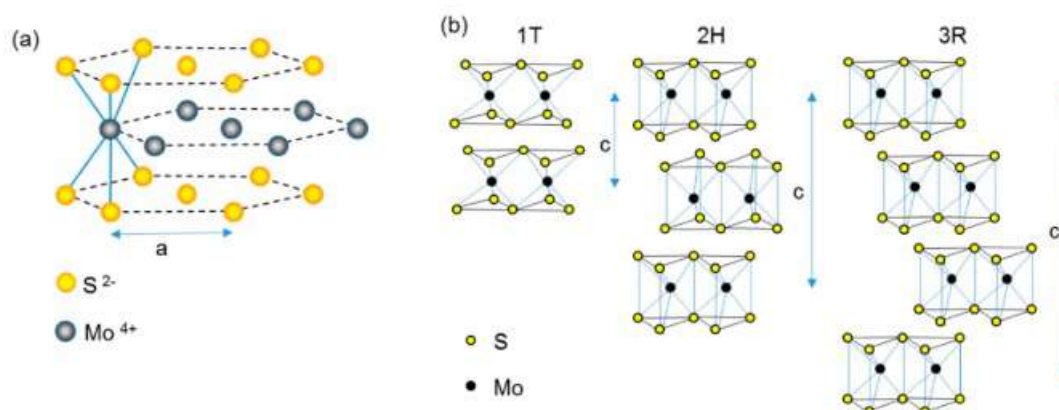


Figura 1.4: (a) Estructura hexagonal de capas de S y Mo; (b) Vista lateral de los tipos de estructuras 1T/2H/3R del MoS_2 . El número de capas en una unidad repetitiva se muestra mediante c. Imagen adaptada de la referencia [12].

Se sabe que las propiedades eléctricas, ópticas y vibracionales de las nanoestructuras TMD

dependen del acoplamiento entre capas. Así pues, el MoS₂ de distinto número de capas ha sido estudiado mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando la aproximación de gradiente generalizado y los resultados se pueden observar en la figura 1.5. Se mostró que el MoS₂ es un semiconductor de banda prohibida indirecta de 1.2 eV, donde la banda prohibida se encuentra entre el punto Γ en la banda de valencia y el punto medio entre Γ y K de la banda de conducción. La transición de banda indirecta a directa puede explicarse examinando el acoplamiento en el MoS₂ volumétrico y el MoS₂ monocapa. Según la densidad de estados, el MoS₂ tiene una banda de valencia d_{z^2} llena que se superpone con los orbitales p_z de los átomos de azufre. Por su parte, la banda de conducción está compuesta por los orbitales degenerados $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} que se superponen con los orbitales vacíos y antienlazantes p_z del S. Cerca del punto K, las bandas de conducción y valencia están principalmente compuestas por los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} del Mo. En el punto Γ , las bandas de valencia y conducción están compuestas principalmente por los orbitales d de los átomos de Mo y los orbitales p_z del S. Los átomos de S experimentan más el acoplamiento entre capas que los de Mo tal que los enlaces de Van der Waals crean las capas de la estructura. A medida que el MoS₂ pasa de volumétrico a monocapa el acoplamiento relacionado con los orbitales p_z del S se debilita y se incrementa la brecha cercana al punto Γ . En cambio, como la estructura de bandas cercanas al punto K están relacionadas a enlaces planares, la alteración es mínima. [12]

Debido a su peculiar banda prohibida que varía según el espesor, se puede emplear el MoS₂, de pocas capas en diferentes dispositivos nanométricos. Por ejemplo, Li y cols. [14] fabricaron un transistor de efecto campo (FET) con nanohojas de MoS₂ y reportaron que las nanohojas de MoS₂ multicapa son materiales prometedores para potenciales sensores de gas. De igual manera, Lee y cols. [15] fabricaron fototransistores con nanohojas de MoS₂ de 1 a 3 capas exfoliadas mecánicamente y encontraron que las nanoláminas de MoS₂ de 1 y 2 capas tienen anchos de banda de 1.8 y 1.65 eV, respectivamente y exhiben una detección eficiente para la luz verde, mientras que el MoS₂ tricapa con una banda prohibida de 1.35 eV es más sensible a la luz roja. Asimismo, en 2012, Zongyou y cols. [10] observaron que un fototransistor basado en MoS₂ exfoliado mecánicamente tuvo un desempeño sobresaliente, con generación y aniquilación de fotocorriente en solo 50 ms, y que bajo el control de luz incidente, la fotorespuesta podría alcanzar hasta 7.5 mA/W con un voltaje de puerta de ~ 50 V, mucho más alto que en los dispositivos basados en grafeno (~ 1 mA/W al voltaje de puerta

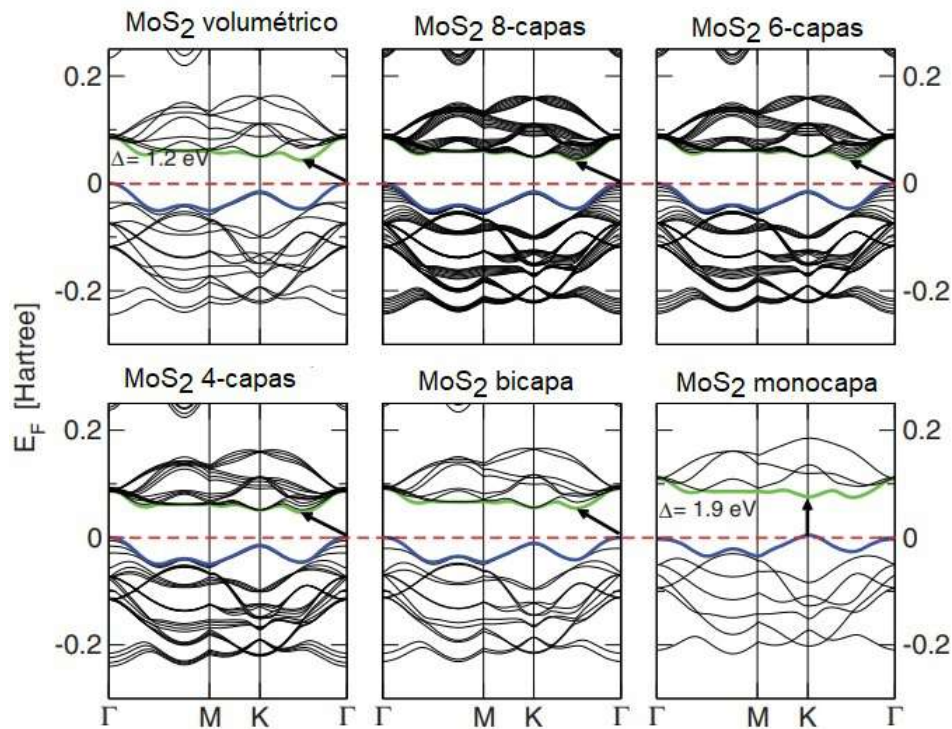


Figura 1.5: Estructura de bandas del MoS₂ desde el MoS₂ volumétrico al monocapa. Imagen adaptada de la referencia [12].

de 60 V). Adicionalmente, el MoS₂, tiene aplicaciones positivas para el medio ambiente como: la detección y adsorción de contaminantes en el agua, fotocatalisis, y desinfección; en contraste con los típicos metales preciosos como el Au, Cu, Pb, Hg y Cr que se encuentran en la basura electrónica que contamina el agua y tienen un impacto ambiental negativo. [16] En resumen, el MoS₂ posee grandes ventajas para aplicaciones futuras en muchos campos, incluidos transistores, fotodetectores, dispositivos de memoria, celdas solares, entre otros.

1.4 NUEVOS AVANCES EN ELECTRÓNICA MOLECULAR

Comúnmente se han empleado electrodos metálicos para estudiar el transporte de carga en las uniones moleculares. Aunque, ahora existe gran interés en estudiar materiales semiconductores como alternativa a los típicos metales. Las uniones moleculares, donde uno de los electrodos es diferente, se llaman uniones no centro-simétricas. En este tipo de ensambles, al emplear un material semiconductor como electrodo se provoca un cambio en la distribución de los estados electrónicos y en consecuencia se generan cambios en el transporte de carga de las uniones, adquiriendo propiedades como la rectificación o conmutación. [17] En este contexto, diversos materiales semiconductores han sido estudiados a lo largo de los

últimos años. En 2018, Vezzoli y cols. [9] estudiaron la unión GaAs-molécula-Au y reportaron que existe un mayor flujo de transporte de carga cuando la unión está polarizada en una dirección (polarización directa) que en la otra (polarización inversa), lo que da como resultado curvas I-V (Corriente-Voltaje) asimétricas. Ellos concluyeron que emplear materiales semiconductores en las uniones moleculares asimétricas permite ajustar la conductividad modificando el dopaje o la polarización. [18] En el mismo año, Limburgo y cols. [19] construyeron transistores de una sola molécula con electrodos de grafeno empleando moléculas de porfirina con diferentes anclajes en sus extremos y reportaron que la probabilidad de formación de uniones moleculares dependía en gran medida de estos terminales. Además, encontraron que los anclajes más grandes presentan una alta probabilidad de formación debido a sus fuertes acoplamientos con los electrodos de grafeno. Asimismo, Planje y cols. [5] estudiaron el óxido de indio y estaño (ITO) como electrodo en uniones de una sola molécula usando diferentes longitudes de moléculas de anillos aromáticos con distintos grupos de anclaje. Descubrieron que los zwitteriones de escuadrato de piridinio muestran una excelente selectividad para unirse al ITO sobre superficies de oro, con una resistividad de contacto comparable a la de los ácidos carboxílicos que estudiaron Nongjian Tao y coautores en 2007. De igual manera, Margapoti y cols. [20] utilizaron un ensamble de moléculas mixto para fabricar diodos moleculares utilizando nanohojas de disulfuro de molibdeno. El dispositivo molecular mostró características de rectificación significativas, con un voltaje de encendido de aproximadamente 0,5 V. Se concluyó que el mecanismo de rectificación resultó de una fuerte desalineación entre el nivel de Fermi de la unión molecular y la función de trabajo del electrodo de Au. También, Shin y cols. [21] fabricaron diodos moleculares basados en ensambles de moléculas no funcionalizadas, que se incorporaron entre semiconductores 2D (MoS_2 y WSe_2) y Au. Ellos estudiaron, la estructura de las moléculas de alquilo con diferentes longitudes y brecha HOMO-LUMO y reportaron que el tipo (tipo n o tipo p) de los semiconductores 2D, así como el número de capas, influyeron en las características de rectificación de los dispositivos moleculares. Específicamente, reportaron que los dispositivos con MoS_2 y WSe_2 monocapa presentaron distintas características de rectificación lo que significa que esta propiedad está relacionada con el tipo de semiconductor 2D y también encontraron que la relación de rectificación disminuyó con la cantidad de capas de MoS_2 . Además, al estudiar la influencia de la longitud de la molécula, encontraron que las moléculas más largas y con brechas HOMO-LUMO más pequeñas conducen a dispositivos moleculares con una alta rectificación.

Así pues, con la finalidad de contribuir al campo de la electrónica molecular, en este proyecto se estudia el transporte de carga en la unión no centro-simétrica Au-molécula-MoS₂, utilizando Bifenil-4,4'Ditiol (BPDT) como puente molecular y empleando nanohojas multicapa de MoS₂. Para ello, se establecieron los siguientes objetivos:

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo general

Estudiar experimentalmente el transporte de carga en la unión Au-molécula-MoS₂.

1.5.2 Objetivo específico

- Sintetizar y caracterizar nanohojas de MoS₂.
- Obtener las curvas de conductancia de la unión Au-BPDT-MoS₂ utilizando un STM.
- Obtener las curvas de conductancia de la unión Au-BPDT-Au utilizando un STM.
- Establecer una correlación a partir de los datos experimentales entre la estructura de las uniones moleculares y su conductancia.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen los materiales y métodos utilizados para obtener y caracterizar las nanohojas de disulfuro de molibdeno. También, se detalla el procedimiento de la fabricación de nanoelectrodos semiconductores de MoS_2 y el método empleado para estudiar el transporte de carga de la unión molecular Au-BPDT- MoS_2 .

2.1 OBTENCIÓN DE NANOHOJAS DE MoS_2

A pesar de que existen varios métodos para la obtención de nanomateriales como la Exfoliación Electroquímica, Exfoliación Mecánica, Deposición Química de Vapor, entre otros, para este estudio se escogió la técnica de Exfoliación en Fase Líquida porque es una ruta sostenible, versátil y escalable para la producción de nanohojas. Este método consiste en exponer el material a ondas ultrasónicas en un solvente. Tales ondas generan burbujas de cavitación que colapsan y van rompiendo las capas de los materiales produciendo nanoláminas exfoliadas. [18] Además, se utilizó un sistema de homogeneización con la finalidad de producir mayor cantidad de nanohojas. [22] Así, las nanopartículas de MoS_2 de este estudio se obtuvieron combinando estos dos métodos. [23] Dicho proceso está representado en la figura 2.1. Para obtener las nanohojas primero se preparó una solución de polvo de MoS_2 en una solución acuosa de etanol 45 % v/v (EtOH 45 %) a una concentración de 3 mg/ml. Luego, se somete la solución al proceso de homogeneización por 4 h a una velocidad de 9500 rpm. Después, el material es sonicado por 24 h. Posteriormente, se diluye el material hasta una concentración de 0.8 mg/ml con EtOH 45 % y se centrifuga a 1000 rpm por 20 min, donde se reserva el sobrenadante y se desecha el precipitado. A continuación, para cambiar el material de solvente a etanol absoluto se realiza dos centrifugaciones, la primera a 7500 rpm por 2 h, se descarta el sobrenadante y se afora hasta 35 ml los precipitados en los mismos tubos Falcon con EtOH. Luego, se lleva a sonicación por 20 min, y finalmente se centrifuga a 7500 rpm por 1 h. Para terminar, se descarta el sobrenadante transparente

y se añade 1 ml de EtOH al precipitado para recolectar el material al que denominamos P0.



Figura 2.1: Ilustración del proceso de obtención de nanohojas de MoS₂.

Para preparar las dispersiones se utilizó polvo de MoS₂ de 2 μm , 99 % marca Sigma-Aldrich; etanol absoluto 99.8 %, marca PanReac y Agua Milli-Q con resistividad de 18.2 M Ω .cm. Igualmente, se usó el Ultra-Turrax T25 marca Janke & Kunkel de IKA-Labortechnik, perteneciente al Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la EPN. También se utilizó el sonicador GT sonic-L3 y centrifugadora marca HERMLE Labor-technik GmbH modelo Z 32 HK, que pertenecen al Laboratorio de Materia Condensada de la EPN.

El procedimiento descrito anteriormente permite obtener una mezcla de láminas de MoS₂ de distintas longitudes y espesores, tanto nanométricas como micrométricas y para separarlas se procedió a realizar el proceso de centrifugación en cascada en fase líquida (LCC, siglas en inglés de *Liquid Cascade Centrifugation*). Este es un procedimiento de clasificación basado en centrifugación que permite separar eficazmente las nanohojas grandes y gruesas de las pequeñas y delgadas. Una ventaja significativa de este método sobre otras técnicas de clasificación es que se pierde muy poco material. [24] El proceso que se utilizó es el siguiente, primero, se diluyó el material P0 hasta una concentración de 0.041 mg/ml con EtOH y se distribuyó la solución en tubos falcon hasta los 35 ml para centrifugarlos a 1000 rpm por 30 min. Luego se extraen 32 ml de sobrenadante de cada tubo, y se procede a recolectar el precipitado, que corresponde a la muestra P1. Mientras tanto, se distribuye nuevamente el sobrenadante en los tubos falcon y se aforan hasta los 35 ml con EtOH para centrifugar a 2000 rpm por 30 min. Después, se recolectó el precipitado denominado P2. Se repite el proceso a 3000, 5000 y 7500 rpm para obtener P3, P4 y P5, respectivamente. Un esquema del procedimiento se puede observar en la figura 2.2.

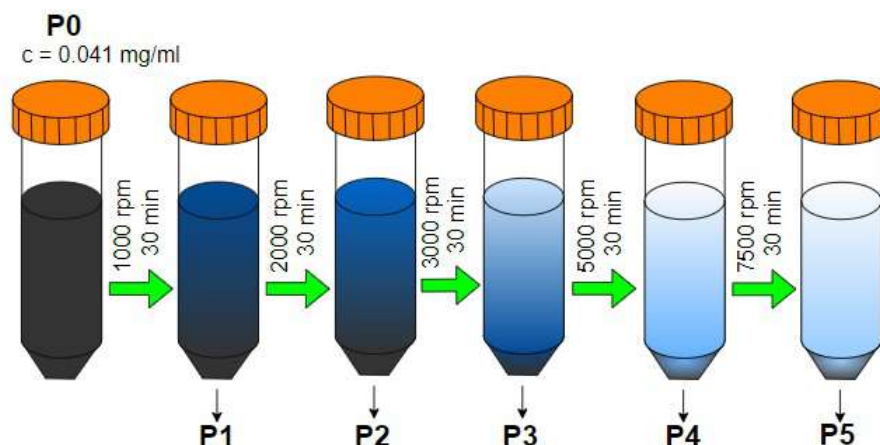


Figura 2.2: Ilustración del proceso de centrifugación en cascada en fase líquida.

2.2 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS

Los electrodos se fabricaron con una técnica simple, fácil y rápida, la denominada *drop-casting*. Ésta se usa ampliamente para preparar la superficie de electrodos modificados químicamente en los que la capa de modificación está compuesta de partículas como nanotubos o nanopartículas. [25] La deposición de la tinta de MoS₂ sobre los distintos sustratos se realizó en etapas, depositando 10 μ l de dispersión y dejando secar el sustrato sobre la plancha a 60 °C por 1 minuto entre cada capa. Así, se depositó en total 25 μ g de nanohojas de MoS₂ sobre el sustrato. Estos parámetros para la deposición fueron determinados a partir del estudio preliminar de recubrimientos detallado en la sección 6.4 de anexos.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1 Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es un instrumento que permite medir variaciones de masa a escala nanométrica. El cuarzo es un material piezoeléctrico, es decir, se deforma ante la presencia de una diferencia de potencial. El cambio de las frecuencias (Δf) en el cristal de cuarzo se relaciona con la variación de masa depositada sobre él mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta f = -C_f * \Delta m \quad (2.1)$$

Por lo tanto,

$$\Delta m = -\frac{\Delta f}{C_f} \quad (2.2)$$

donde Δm es la variación de masa depositada en $[\text{g}/\text{cm}^2]$ y C_f corresponde al factor de sensibilidad del cristal y equivale a $56.6 [\text{Hz} \cdot \text{cm}^2 \mu\text{g}^{-1}]$.

En este estudio se utilizó la QCM para determinar la concentración de las diferentes dispersiones de MoS_2 . Primero, se limpia el cristal de cuarzo con etanol, se seca con un flujo de aire comprimido y se procede a tomar la frecuencia inicial, f_0 . Luego, se deposita un volumen conocido de la dispersión de MoS_2 sobre el contacto de oro del cristal y se deja evaporar el solvente para medir nuevamente la frecuencia, f_1 . Finalmente, se calcula la diferencia de frecuencias $\Delta f = f_0 - f_1$ y se reemplaza en la ecuación 2.2 para conocer la masa depositada. Con el fin de obtener la concentración se multiplica la variación de masa por el área efectiva del electrodo (0.4cm^2) y esto se divide para el volumen depositado, en este caso $\sim 1.5\mu\text{l}$. Para todas las mediciones se utilizó la microbalanza QCM200 marca *Stanford Systems* con disco de cuarzo de 5MHz y está ubicado en el Laboratorio de Materia condensada de la EPN. [26]

2.3.2 Técnicas espectroscópicas

2.3.2.1 Espectroscopía Ultravioleta Visible

La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) se basa en medir la cantidad de radiación ultravioleta y visible que se absorbe o transmite a través de una solución o dispersión en comparación con una muestra de referencia o blanco. Determinar la bandas de absorción en la región UV-Vis proporciona información valiosa sobre la composición de la muestra debido a que, un electrón se excita cuando la frecuencia de la radiación electromagnética incidente coincide con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos del compuesto. Como dicha diferencia de energía depende de la estructura electrónica del material, esta técnica permite identificar diversas sustancias químicas a partir de su espectro de absorbancia. [27] Un espectro de absorbancia es una representación gráfica de la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Además, Lambert y Beer establecieron que la intensidad de absorción se relaciona con la concentración de la siguiente manera [27]:

$$A = \epsilon lc \quad (2.3)$$

donde A es la absorbancia; c es la concentración; l es la longitud del camino óptico y ϵ es el coeficiente de absorptividad molar.

En este estudio, se utilizó la ecuación 2.3 para calcular ϵ de las dispersiones de MoS_2 . Para ello, se obtiene la absorbancia a una longitud de onda determinada de dispersiones de MoS_2 a distintas concentraciones conocidas y se realiza ajuste lineal de la gráfica A vs. c donde el valor de la pendiente corresponde a $\epsilon \cdot l$, conociendo que l es 1cm se obtiene el valor de ϵ . El equipo que se utilizó es marca Perkin Elmer modelo UV/VIS lambda 365 con cubetas de cuarzo de 1cm de camino óptico que pertenece al Laboratorio de Materia Condensada, EPN. Un esquema del espectrómetro se muestra en la figura 2.3. En este equipo se detectan dos espectros, uno que corresponde a la muestra de referencia, etanol absoluto en este caso, y el otro es de la dispersión de MoS_2 . Posteriormente con el software del instrumento, se restan los dos espectros y obtenemos únicamente el correspondiente a las nanohojas de MoS_2 . [28]

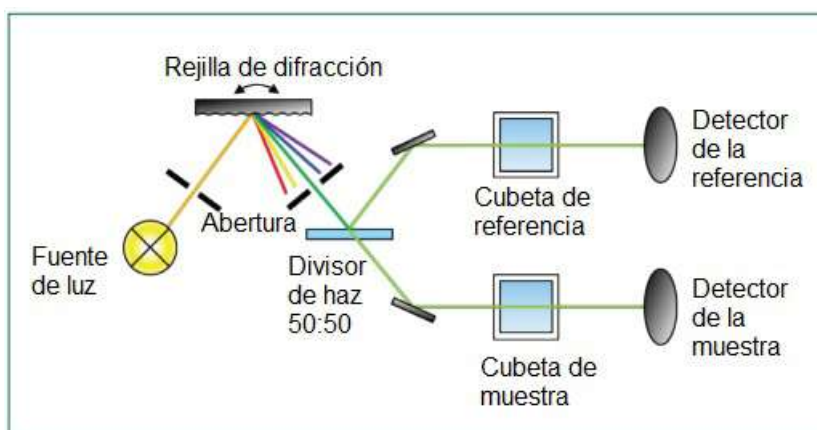


Figura 2.3: Esquema del espectrómetro UV-Vis de doble haz. Imagen adaptada de la referencia [28].

2.3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se basa en el cambio de los momentos dipolares en las moléculas provocado por luz infrarroja para identificar los distintos grupos funcionales de una muestra. Dado que cada grupo funcional se compone de diferentes átomos y fuerzas de enlace, sus vibraciones son únicas y permiten obtener diferentes picos en el espectro, que luego se pueden identificar comparando con bases de datos. Esto hace que la microscopía FTIR sea ideal para distinguir muestras,

caracterizar películas multicapa y analizar partículas. [29]

En la figura 2.4 se ilustra brevemente el funcionamiento del espectrómetro. El equipo contiene una fuente que produce un haz de radiación infrarroja. Posteriormente, el haz pasa al interferómetro donde la codificación espectral tiene lugar. Luego, la recombinación de haces con diferentes longitudes de trayectoria en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva llamada interferograma. Después, el haz entra en el compartimento de la muestra donde ésta absorbe diversas frecuencias de energía. Luego, el detector mide la señal del interferograma para todas las frecuencias simultáneamente. Mientras tanto, se superpone un haz para proporcionar una referencia (*background*) para el funcionamiento del instrumento. Finalmente, se obtiene el espectro después de que el interferograma resta automáticamente el espectro de referencia del espectro de la muestra por software de computadora de transformación de Fourier. El espectro IR obtenido se encuentra en la región IR media entre 4000 y 400 cm^{-1} . En este estudio se utilizó el equipo marca JASCO modelo FT/IR-4700 que pertenece al Laboratorio de Materia Condensada de la EPN. Las muestras para este análisis fueron fabricadas depositando $100\ \mu\text{g}$ de nanohojas de MoS_2 sobre KCl en polvo y se llevó al horno a 120°C por aproximadamente 3h. Luego, se fabrican las pastillas con el molde de 3mm y se miden los espectros de KCl de referencia y de la muestra preparada. [30]

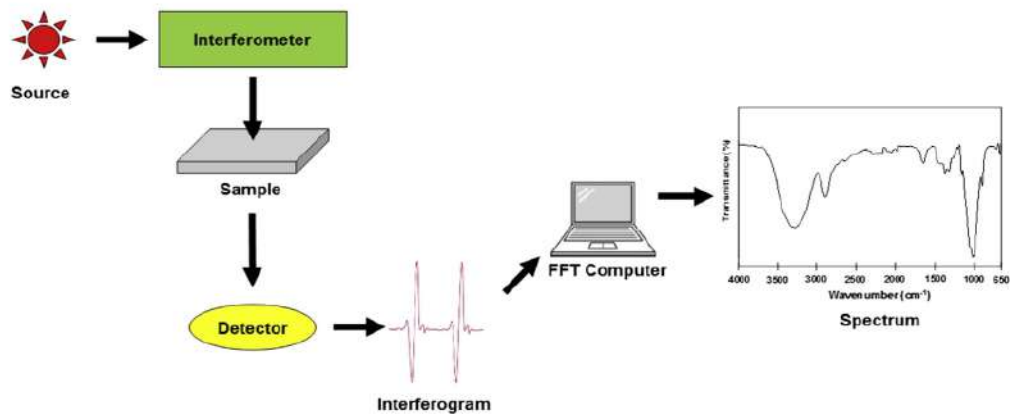


Figura 2.4: Esquema simple del espectrofotómetro FTIR. Imagen adaptada de la referencia [30].

2.3.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada inelásticamente por una muestra al ser irradiada con un haz de luz monocromático. Esta técnica relaciona el

cambio en la longitud de onda de la radiación dispersada por moléculas con su estructura química, tal que, permite conocer las vibraciones moleculares que pueden proporcionar información sobre la estructura, simetría, entorno electrónico y la unión de la molécula.[31]

Al irradiar una molécula con luz monocromática se tienen dos tipos de dispersión de la luz, elástica e inelástica. La dispersión elástica es cuando no se produce ningún cambio en la frecuencia de los fotones. Por el contrario, la dispersión inelástica es cuando existe cambio de frecuencia de los fotones debido a la excitación o desactivación de las vibraciones moleculares, en las que el fotón puede ganar o perder cierta cantidad de energía. Así, pueden ocurrir tres tipos de fenómenos (Fig. 2.5). Primero, cuando la luz incide sobre una molécula y la frecuencia de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente ($E = E_o$), se llama dispersión de Rayleigh. Segundo, si la interacción hace que la molécula obtenga energía del fotón entonces la frecuencia de la luz dispersada será menor que la de la luz incidente ($E = E_o - E_v$), este proceso se conoce como dispersión Raman Stokes. Tercero, si la interacción fotón-molécula hace que el fotón de luz obtenga energía vibratoria de la molécula entonces la frecuencia de la luz dispersada será mayor que la de la luz incidente ($E = E_o + E_v$) y eso se conoce como dispersión Raman anti-Stokes.[31]

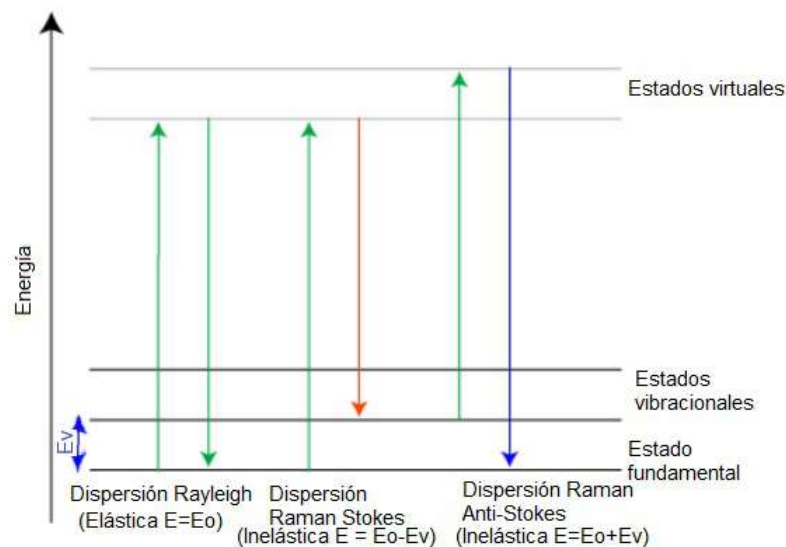


Figura 2.5: Mecanismos de dispersión Raman. Imagen adaptada de la referencia [31].

En general, un espectrómetro Raman está compuesto por una fuente de luz, un monocromador, un portamuestras y un detector. Sin embargo, el equipo utilizado, el microscopio Raman LabRAM HR Evolution del Laboratorio de Caracterización de la Escuela de Ciencias Físicas y Nanotecnología de la Universidad Yachay Tech, es un microscopio con diseño Raman confocal que incluye un agujero confocal que permite que la señal Raman desde

arriba (naranja) y de abajo (púrpura) (Figura 2.6) sean bloqueadas por el *pinhole* y, por lo tanto, no se recolecten en el espectrómetro; solo la luz en el plano focal de la muestra (azul) es recogida. Este diseño confocal permite el control de la profundidad de campo con el fin de lograr una mayor resolución y eliminar/reducir el ruido. [32] En este estudio se utilizó un láser verde de 532nm y la muestra se preparó depositando 10 μl de la dispersión de nano-hojas de MoS_2 sobre un portaobjetos y se dejó evaporar el solvente sobre una plancha a 60°C.

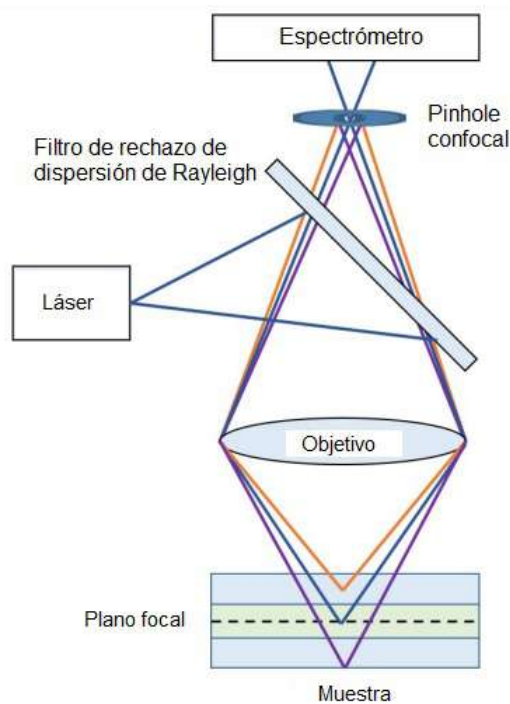


Figura 2.6: Diseño del microscopio confocal Raman, donde solo la señal (azul) enfocada en la muestra es recolectada en el espectrómetro. Imagen adaptada de la referencia [32].

2.3.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica sensible a la superficie, no destructiva, que se usa comúnmente para analizar los ~ 10 nm más externos (~ 30 capas atómicas) de las superficies de diversos materiales, como compuestos inorgánicos (minerales), semiconductores, compuestos orgánicos y películas delgadas y recubrimientos. Dicha técnica permite determinar la composición de las superficies de los materiales (identificación elemental), las abundancias relativas de estos componentes en las superficies (análisis semicuantitativo) y el estado químico de los iones polivalentes midiendo las energías de enlace de los elementos, que está relacionado con la naturaleza y la fuerza de

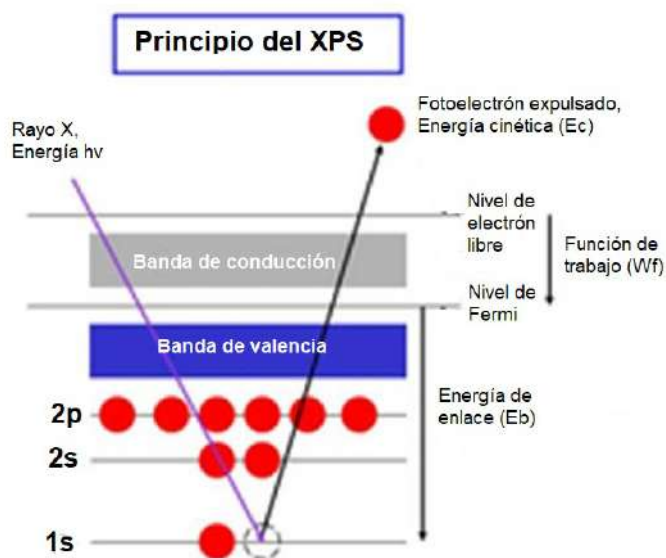


Figura 2.7: Representación del efecto fotoeléctrico. Imagen adaptada de la referencia[34].

sus enlaces químicos. La XPS es una aplicación del efecto fotoeléctrico descrito por Einstein, en el que los átomos emiten electrones en respuesta a la radiación electromagnética incidente. Einstein predijo que se producirían fotoelectrones a partir de un material cuando la energía de los fotones que inciden supera la energía de enlace de los electrones en ese material; la energía es proporcional a la frecuencia ($h\nu$), no a la intensidad ni a la duración de la exposición a la radiación electromagnética incidente. La energía cinética de un electrón emitido está relacionada con la energía de enlace de cada electrón, y debido a que los átomos tienen múltiples orbitales en diferentes estados de energía, la respuesta resultante será un rango de electrones emitidos con diferentes energías de enlace (y energías cinéticas) produciendo así un espectro XPS. [33] Las relaciones están representadas por la ecuación 2.4 y una representación del proceso se muestra en la figura 2.7,

$$E_b = h\nu - E_c - W_f \quad (2.4)$$

donde E_b es la energía de enlace de un electrón dado, $h\nu$ es la energía del fotón incidente (rayos X en este caso), E_c es la energía cinética del fotoelectrón medido por el instrumento, y W_f es la función de trabajo, la diferencia de energía entre el nivel de energía de vacío (E_ν) y el nivel de Fermi (E_f) de un sólido.

En la figura 2.8 se muestra los componentes de un XPS. Este equipo está conformado por un sistema de ultra alto vacío que opera típicamente a $<10^{-9}$ Torr. Esto es necesario

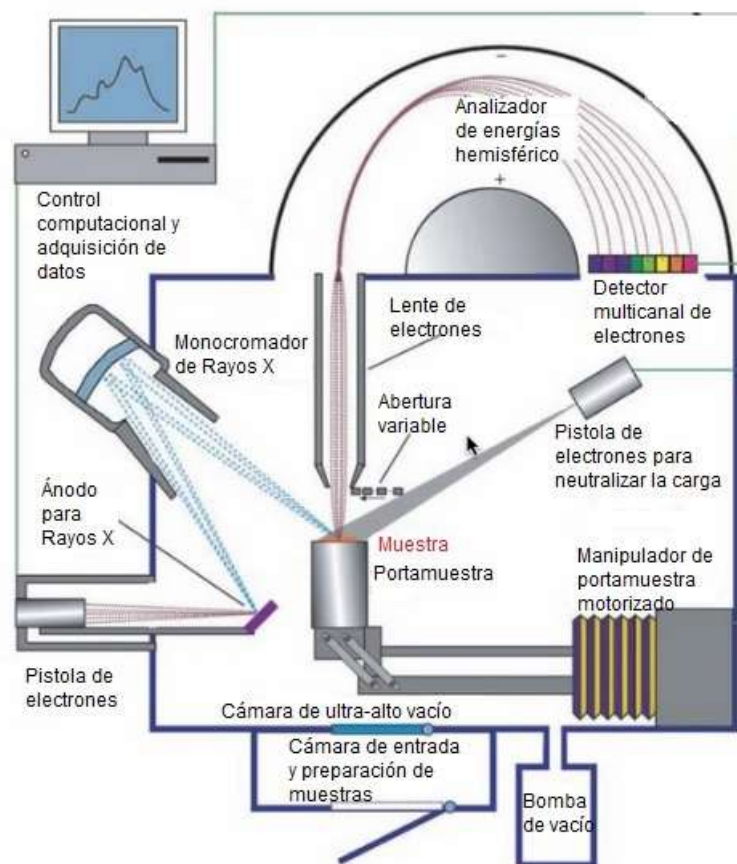


Figura 2.8: Esquema del espectrómetro de fotones de rayos X (XPS). Imagen adaptada de la referencia [33].

porque los fotoelectrones emitidos tienen una energía relativamente baja y son fácilmente absorbidos por la atmósfera. También tiene una fuente de rayos X. Se usan típicamente los rayos X de $Al K_{\alpha}$ para excitar la muestra y se utiliza un monocromador para permitir que solo los rayos X de una energía fija incidan sobre la muestra. Asimismo, se utiliza un analizador de energía de electrones para discriminar entre las energías de los fotoelectrones que se producen y mediante un detector se recolecta información de la cantidad y su energía. Por otro lado, para neutralizar la carga del material bajo el haz de rayos X se usa una pistola de electrones y finalmente los datos XPS se exhiben como espectros que representan la energía de enlace (eV) en el eje X frente a las cuentas de fotoelectrones medidos en el eje Y. Los datos generalmente se recopilan en a) modo de encuesta para obtener el inventario completo de elementos en una superficie de material, y b) escaneos de alta resolución de picos de interés para revelar los enlaces químicos que involucran elementos de interés. Las energías de enlace de los numerosos fotoelectrones emitidos desde una muestra de superficie se utilizan como una “huella digital” para identificar los elementos presentes. Los cambios químicos en los espectros XPS se observan cuando un elemento entra en un es-

tado de enlace diferente, lo que da como resultado cambios en la energía de enlace de los electrones del núcleo. En general, el aumento del estado de oxidación (eliminación de electrones de valencia) aumenta la energía de enlace y la adición de electrones la disminuye. En particular, para este estudio se utilizó el espectrómetro de fotoelectrones de rayos X para caracterizar los electrodos de Au y MoS₂. El equipo XPS usado en este trabajo pertenece al Laboratorio de Caracterización de la Escuela de Ciencias Físicas y Nanotecnología de la Universidad Yachay Tech.

2.3.3 Técnicas microscópicas

2.3.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una poderosa técnica que permite la obtención de imágenes de casi cualquier tipo de superficie. Con AFM, se puede medir la fuerza de átomos entre la punta del AFM y la muestra, cuando se encuentran a distancias entre 0.1 a 100 nm. Dichas fuerzas pueden ser de atracción o repulsión. Entre las fuerzas atractivas se tiene, la interacción de van der Waals (vdW), fuerza electrostática o fuerzas químicas. Por otro lado, entre las fuerzas repulsivas se tiene la de repulsión entre dos esferas, la de exclusión de Pauli y la interacción coulombica electrón-electrón. [35] Debido a estas interacciones se flexiona el cantiléver (figura 2.9). Dicha flexión se digitaliza por el haz del láser enfocado en el cantiléver cuya señal llega a un fotodetector. De esta forma, se escanea la superficie de la muestra, se registra la flexión del cantiléver durante el escaneo y se obtiene la imagen topográfica de la superficie analizada. [36, 37]

Un microscopio de fuerza atómica trabaja en tres modos de operación distintos: el modo de contacto, de contacto intermitente (*Tapping*) y de no contacto. En el modo de contacto, la punta del AFM está tocando la superficie y nos permite obtener dos tipos de imágenes: topográficas y de deflexión. Las imágenes topográficas proporcionan información cuantitativa de la topografía superficial y se obtienen cuando el AFM mantiene constante la fuerza de interacción entre la punta y la muestra mientras se registra las variaciones locales de altura. Por otro lado, las imágenes en modo deflexión en general presentan mejor contraste de los detalles morfológicos de la muestra y se obtienen manteniendo constante la altura de la sonda de escaneo mientras se registra la deflexión del cantiléver. [38]

Por otra parte, en el modo *Tapping* el AFM hace vibrar el cantiléver sobre la superficie de

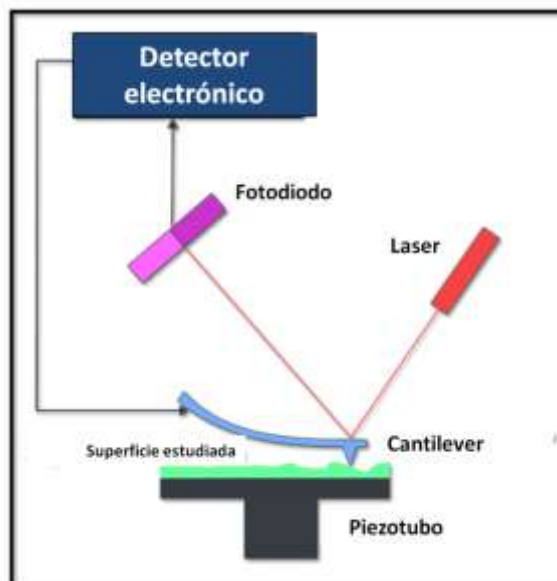


Figura 2.9: Esquema del microscopio de fuerza atómica. Imagen adaptada de la referencia [38].

la muestra con una amplitud de oscilación constante, tal que el tiempo de contacto punta-muestra es mínimo para evitar la modificación inelástica de la superficie. En cambio, en el modo de no contacto el cantiléver oscila cerca de la superficie de la muestra, pero nunca establece contacto directo con ella. Las fuerzas de Van der Waals y otras fuerzas de largo alcance disminuyen la frecuencia de resonancia que a la vez reduce la amplitud de oscilación del cantiléver. En ambos modos de trabajo, cuando la fuerza de interacción punta-muestra causa un cambio en la amplitud, fase, y frecuencia de resonancia del cantiléver, el sistema ajusta la altura de la punta sobre la muestra para cambiar dichos parámetros a sus valores predeterminados mientras se registran las variaciones espaciales para formar la imagen. Por tanto, con estos modos se reduce el desgaste de la punta y el daño en muestras blandas.[37-39]

En este proyecto se utilizó el AFM en modo *tapping* para caracterizar la morfología de las nanohojas de disulfuro de molibdeno. Para preparar las muestras, se depositaron nanohojas de MoS_2 sobre la mica, previamente exfoliada, adherida al portamuestras del AFM. Luego, se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente y se procedió a realizar el análisis con el microscopio. Se utilizó un AFM marca Nanosurf, modelo NaioAFM con un cantiléver Tap190Al-G de 190kHz de frecuencia de resonancia y una constante elástica de 48N/m. También, se utilizó el software WSxM 5.0. para analizar los perfiles de las nanohojas y extraer la información de su tamaño y grosor, tal cual se ilustra en la imagen 2.10. Finalmente, se construyen histogramas de longitud y grosor y se realiza un ajuste gaussiano para de-

terminar los valores promedio de estos dos parámetros.

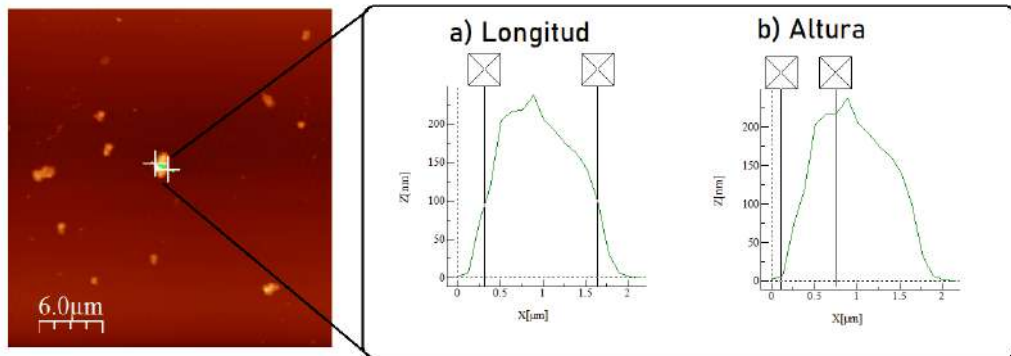


Figura 2.10: Representación del análisis del perfil de una nanohoja de MoS₂ con el software WSxM 5.0 para extraer **(a)** la longitud y **(b)** la altura.

2.3.3.2 Microscopía de Efecto Túnel

La microscopía de efecto túnel (STM) es una potente herramienta para el análisis de superficies. Sin embargo, debido a que emplea una corriente de tunelización su aplicación es limitada a metales y semiconductores. La ventaja más importante del STM es que permite visualizar superficies a escala atómica. Asimismo, se sabe que la corriente de tunelización disminuye exponencialmente al aumentar la distancia punta-muestra. Por lo tanto, en cualquier ubicación de la punta sobre la superficie, la transferencia de electrones involucra solo un átomo, o solo unos pocos átomos, entre el vértice de la punta y la superficie más cercana. Esto da lugar al carácter local de las mediciones del STM, lo que hace posible visualizar estructuras superficiales con una resolución de sub-angstrom y detectar varios defectos a escala atómica que son inaccesibles por difracción y técnicas espectroscópicas.[40]

En general, existen dos modos básicos de operación del STM para obtener imágenes topográficas y son: el modo de corriente constante y el modo de altura constante. En el modo de corriente constante se emplea un controlador de retroalimentación para ajustar automáticamente la altura y mantener invariable la corriente durante el escaneo de la superficie con la punta, la variación de altura se registra y es así como se crea la imagen STM. Por otro lado, en el modo de altura constante se registra la variación de la corriente de túnel debido a la topografía de la superficie. Asimismo, ya que el STM puede escanear muy rápido en este modo es muy útil para la investigación de procesos dinámicos de superficie. En la práctica no existe gran diferencia entre estos dos modos, sin embargo para analizar superficies rugosas se prefiere el modo de corriente constante ya que la distancia punta-muestra se ajusta

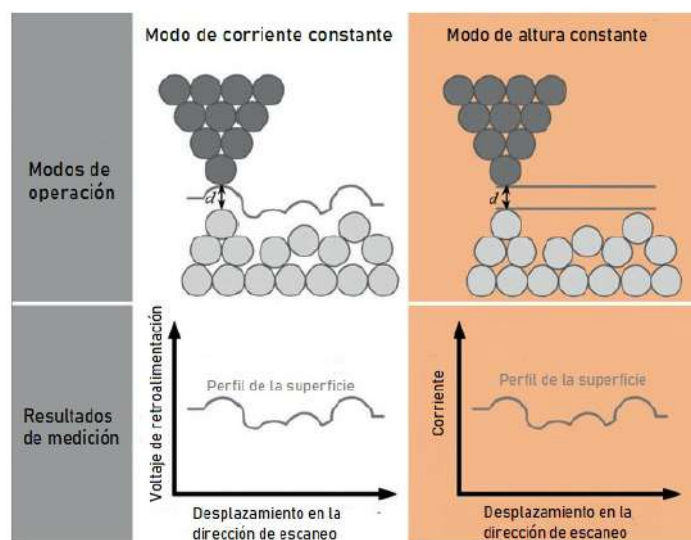


Figura 2.11: Representación de los modos básicos de operación del STM: Modo de corriente constante y Modo de altura constante. Imagen adaptada de la referencia [41].

automáticamente y para superficies lisas se recomienda el modo de altura constante que es más sensible a pequeñas ondulaciones atómicas de la superficie. Una representación del funcionamiento de los dos modos se puede observar en la figura 2.11. [40, 41]

2.4 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNIONES MOLECULARES

Con respecto a la fabricación de uniones moleculares se han desarrollado varias técnicas entre ellas, la deposición electroquímica, la litografía de haz de electrones, la electromigración, entre otras. [7, 42] La mayoría de estas técnicas están basadas en la fabricación *Top-down*, donde primero se construyen los *nanogaps* usando tecnología estándar de fabricación de semiconductores y luego se introducen las moléculas en los *nanogaps*. Otro enfoque, mucho menos explorado pero interesante, es el proceso de ensamblaje *bottom-up* de electrodos a partir de la molécula utilizando el autoensamblaje en soluciones. El autoensamblaje, se define como la organización espontánea de moléculas mediante enlaces químicos y es una alternativa prometedora para la producción en masa de dispositivos de una sola molécula. [7, 42] Por ello, en este estudio se utiliza este método para generar las uniones molécula-electrodo. El proceso consiste en sumergir el electrodo semiconductor, en una solución de la molécula bifeníl-4,4'ditiol (BPDT) diluida en metanol a una concentración de $c = 1.2 \times 10^{-4} \text{M}$ por 15 minutos. Luego se lo enjuaga con etanol y se seca con un

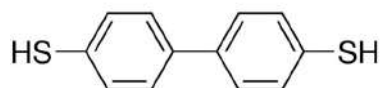


Figura 2.12: Molécula bifenil-4,4'ditiol, su fórmula lineal es $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$. [43] La distancia entre los terminales -SH es ~ 1.06 nm. [44]

flujo de aire seco, nitrógeno o argón.

Con respecto a la caracterización eléctrica mediante microscopía de efecto túnel, existen varios métodos que se pueden emplear para estudiar el transporte de carga en uniones moleculares y uno de ellos es la técnica $I(s)$. Esta técnica consiste en que la punta del microscopio de efecto túnel se coloca a determinada distancia (S_o) del sustrato, sobre el cual se han depositado previamente las moléculas mediante autoensamblaje, y así al aplicar una diferencia de potencial entre la punta del STM y el sustrato se puede formar espontáneamente uniones sustrato-molécula-punta del STM, proceso que se ilustra en la figura 2.13. De esta manera, a medida que la punta del STM es retraída, si no se ha producido la unión molecular la corriente decae exponencialmente hasta 0 (Figura 2.14a, línea azul). En cambio, si se tiene el anclaje espontáneo de la molécula, la curva presenta una meseta que se mantiene por varios angstroms (Figura 2.14a, línea roja) y cuyo valor se relaciona con la corriente de la estructura. Posteriormente, cuando sucede la ruptura de la estructura, la corriente decae abruptamente. [45-47] A estas curvas, donde se registra la corriente a medida que se separa la punta del STM del sustrato se las conoce como curvas $I(s)$. Es importante enfatizar que las curvas de corriente y conductancia son equivalentes; sabiendo que la conductancia es el inverso de la resistencia, éstas se relacionan por la ley de Ohm ($G = I/V$ [nS]). En este proyecto se obtuvieron las curvas $I(s)$ (Figura 2.14) de la unión molecular a diferentes valores de voltajes (Tabla 3.4) para construir histogramas de corrientes. Luego, utilizando un ajuste lorentziano se obtiene el valor del pico de la corriente. Finalmente, con estos resultados se determina la curva $I-V$ de la unión molecular Au-BPDT-MoS₂, representada en la figura 2.14b. En este estudio se empleó un microscopio marca Nanosurf, modelo NaioSTM con hilo de Au al 99.9% y de 0.25 mm de diámetro.

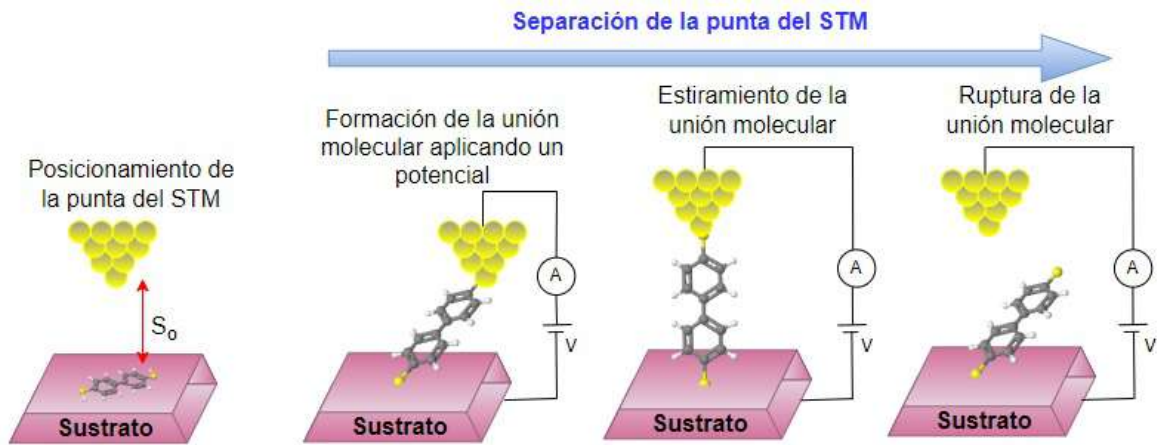


Figura 2.13: Procedimiento de la técnica I(s).

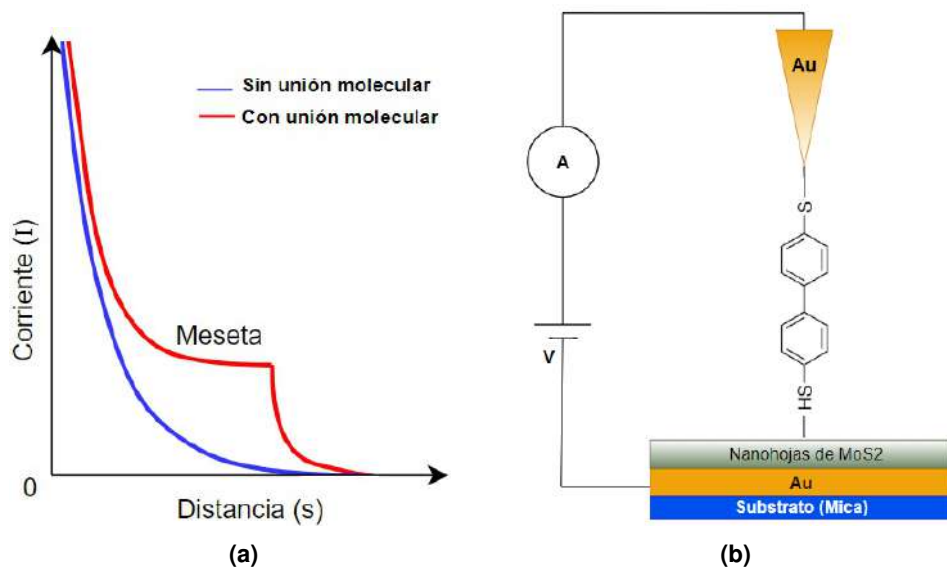


Figura 2.14: (a) Evolución de la corriente durante las fases de formación y ruptura de la estructura sustrato-molécula-punta del STM, (línea roja). La línea azul representa la corriente cuando no se produce una unión molecular. (b) Representación de la unión molecular Au-BPDT-MoS₂.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de esta investigación. Primero, se muestra los resultados de obtención y caracterización de las nanohojas de MoS₂ obtenidas mediante exfoliación en fase líquida. Posteriormente, se presentan los resultados de la caracterización de los electrodos de MoS₂ y finalmente, se presentan los resultados de la caracterización eléctrica de las uniones Au-BPDT-MoS₂.

3.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOHOJAS DE MoS₂

Para obtener las nanohojas de MoS₂ se utilizó el proceso de exfoliación en fase líquida y centrifugación en cascada detallado en la sección 2.1. Como resultado se obtuvieron las dispersiones de MoS₂ en etanol absoluto que se muestran en la figura 3.1. Mediante una QCM se determinó las concentraciones de las dispersiones obtenidas, las cuales se presentan en la tabla 3.1.

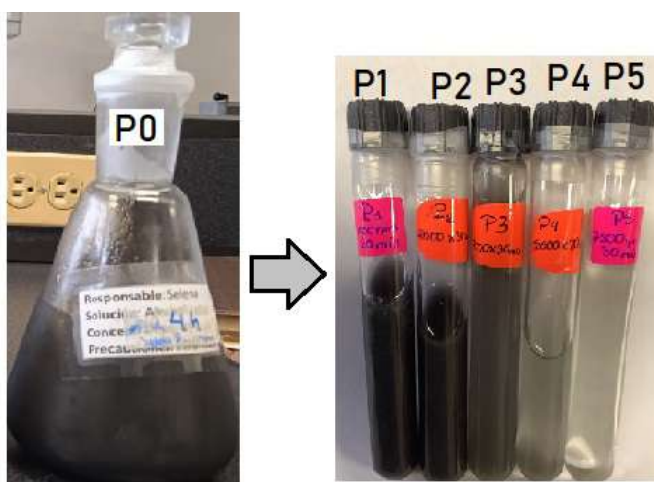


Figura 3.1: Nanohojas de MoS₂ dispersadas en etanol absoluto. Resultado de la centrifugación en cascada.

Los valores presentados en la tabla 3.1 muestran que a medida que se avanza en el proceso

Muestra	Concentración (mg/ml)	Volúmen (ml)	Masa (mg)
P0	0.2337	18.6	4.35
P1	0.3535	5.5	1.94
P2	0.2967	4.5	1.34
P3	0.0469	8	0.38
P4	0.0258	4.5	0.12
P5	0.0123	6.5	0.08

Tabla 3.1: Cuadro de resultados de concentraciones medidas con microbalanza de cuarzo.

de centrifugación en cascada la concentración del material disminuye. Tomando en cuenta que a velocidades bajas de revolución precipita el material más grueso; mientras que, a altas revoluciones precipita el material más delgado y considerando los valores de masa obtenidos, 4.35 mg para P0 y 0.08 mg para P5, se infiere que, existe mayor número de nanofojas gruesas que delgadas.

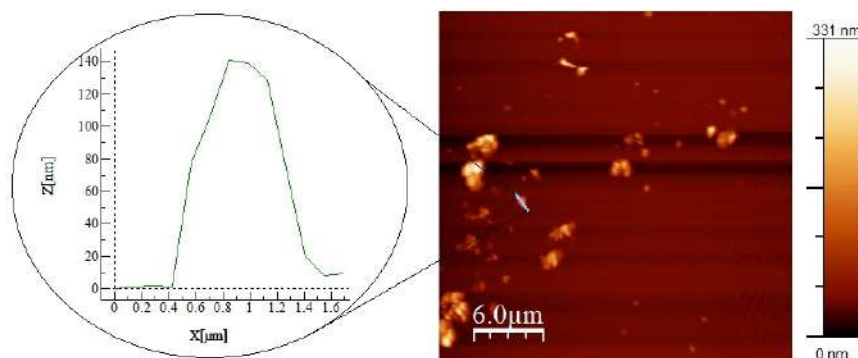


Figura 3.2: Perfil de una nanofoja de la muestra P3 y su imagen AFM.

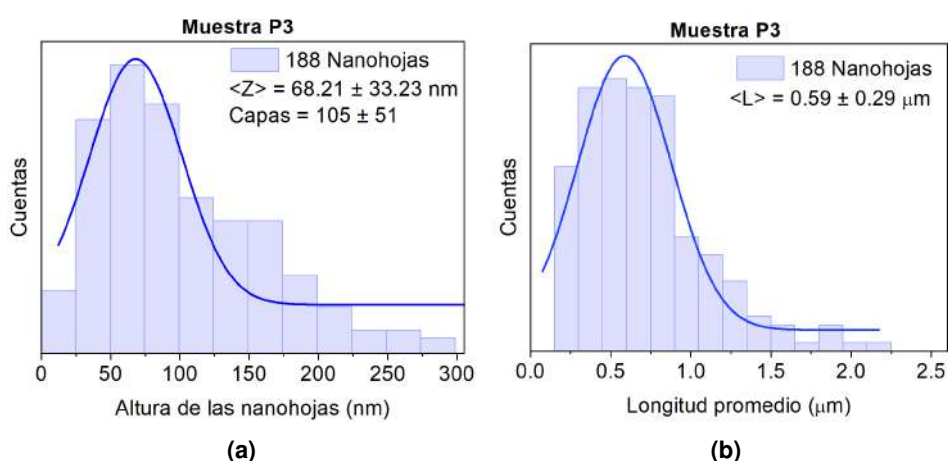


Figura 3.3: Análisis morfológico de las nanofojas correspondientes a la muestra P3.

Para caracterizar la morfología de las nanofojas obtenidas se utilizó AFM. Para todas las muestras desde P0 hasta P5, se obtuvieron imágenes similares a la figura 3.2 donde se ilustra el perfil de una nanofoja y su imagen AFM. Así pues, partiendo de los perfiles de

Muestra	Altura (nm)	Altura (capas)	Longitud (μm)
P0	135.94 ± 110.34	209 ± 170	1.24 ± 0.89
P1	126.64 ± 61.91	195 ± 95	0.88 ± 0.41
P2	109.04 ± 58.18	168 ± 90	0.84 ± 0.26
P3	68.21 ± 33.23	105 ± 51	0.59 ± 0.29
P4	60.58 ± 29.76	93 ± 46	0.38 ± 0.18
P5	29.18 ± 16.52	45 ± 25	0.23 ± 0.11

Tabla 3.2: Cuadro comparativo de tamaños y longitudes de las nanofojas obtenidas después de la centrifugación en cascada.

cientos de nanofojas analizadas con el software WSxM 5.0 se recolectó información sobre su altura y longitud. Luego, se construyeron histogramas de estos dos parámetros y mediante un ajuste gaussiano se determinó su valor promedio. La figura 3.3 muestra los resultados obtenidos para la muestra P3 donde se ha determinado que las nanofojas tienen un grosor de 68.21 ± 33.23 nm y una longitud transversal de 0.59 ± 0.29 μm . Los resultados para las demás muestras están detallados en la sección 6.1 de anexos. En la tabla 3.2 se resumen los resultados obtenidos de las alturas y longitudes de las nanofojas de todas las dispersiones, donde también se calculó el valor de altura en función del número de capas considerando que cada capa de MoS_2 tiene un grosor ideal de 0.65 nm. La información presentada en la tabla 3.2 muestra que, efectivamente, el proceso LCC permite clasificar por tamaños las nanofojas obtenidas y que a medida que se avanza en el proceso el material obtenido es más pequeño. Es decir, que el material más grande y grueso es el P0 y el más pequeño y delgado es el P5. Así pues, en base a los resultados de concentración y dimensiones, se determinó que el material que se emplearía para fabricar los electrodos semiconductores sería el P3 ya que constaba de características apropiadas de concentración, espesor y altura con las que se podría obtener un buen recubrimiento. Aunque P4 y P5 tenían menos capas también tenían menor longitud y menor concentración, lo que dificultaría obtener recubrimientos óptimos a la hora de formar las películas delgadas.

Muestra	ϵ [L/g.m]
P0	4352
P1	3511
P2	3689
P3	2791
P4	2616
P5	1459

Tabla 3.3: Coeficientes de absorptividad molar de las muestras P0-P5 resultantes de la centrifugación en cascada.

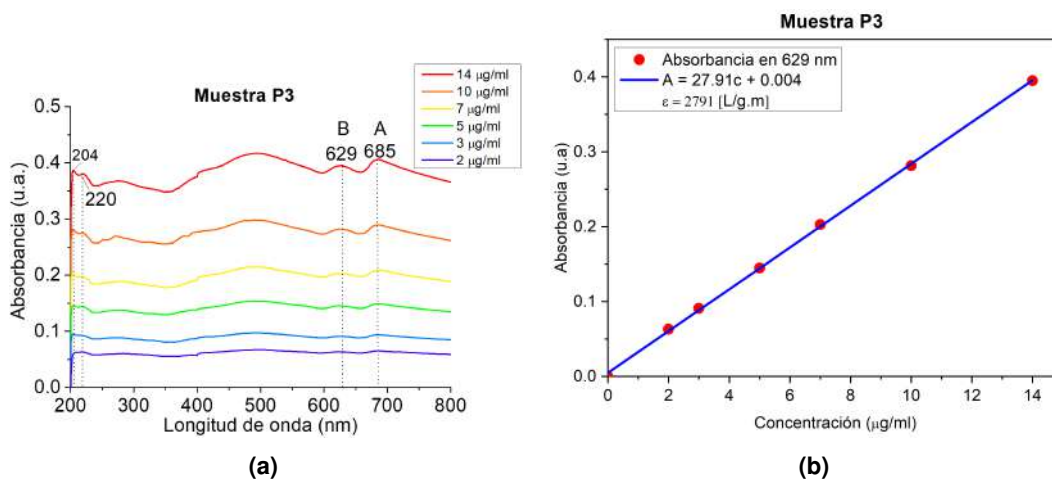


Figura 3.4: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P3. **(a)** Espectro UV-Vis de la muestra P3 a diferentes concentraciones. **(b)** Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 629 nm.

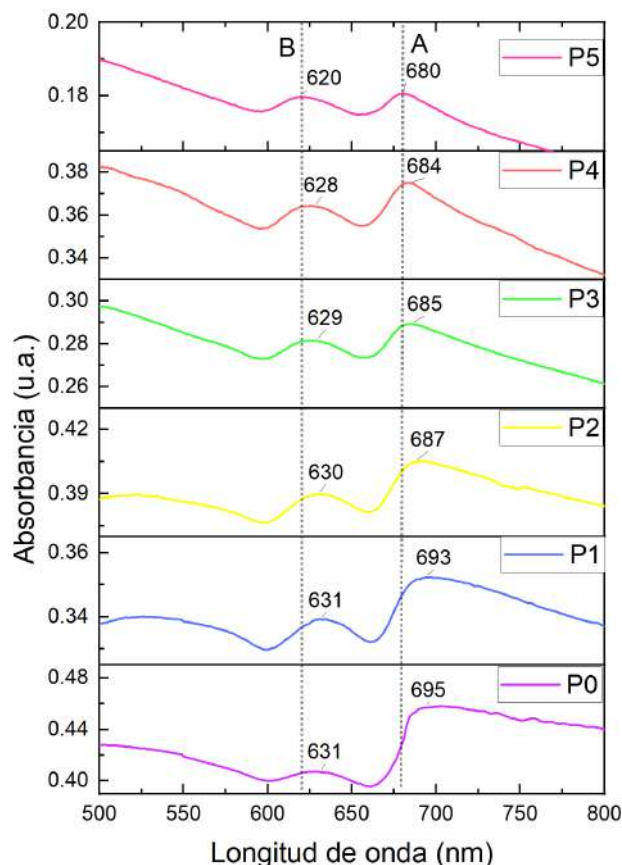


Figura 3.5: Representación de los espectros UV-Vis obtenidos para las nanohojas dispersadas en etanol absoluto resultantes del proceso de centrifugación en cascada. Donde, se denomina A y B, a los dos picos más notorios de cada espectro. Siendo A, el pico que varía desde 695 nm hasta 680 nm. Asimismo, el pico B se desplaza desde 631 nm hasta 620 nm.

Con respecto al análisis de espectroscopía UV-Vis se obtuvieron espectros como la figura 3.4a, donde se presentan los resultados de la muestra P3 y el análisis utilizado para calcular

el coeficiente de extinción molar (figura 3.4b), proceso detallado en la sección 2.3.2.1. Los espectros de la figura 3.4a muestran la presencia de dos picos denominados A y B, que para la muestra P3, aparecen en 685 y 629 nm, respectivamente. Estos picos se atribuyen a las transiciones excitónicas en el punto K de la zona de Brillouin del MoS₂. [11, 48, 49] También, se observa la aparición de picos en la región UV cercana (200-300nm) que se relacionan con las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS₂, de tamaños <50nm. [11] Los resultados correspondientes a todas las muestras P se exhiben en la sección 6.2 de anexos. La relación lineal que se observa en la figura 3.4b entre la absorbancia y la concentración nos indica que sí se cumple la ley de Lambert-Beer. Por otro lado, en la figura 3.5 se presenta la comparación de los espectros de todas las muestras P y se observa que los valores del pico A, varían desde 695nm hasta 680nm y que el pico B varía de 631nm hasta 620nm. El desplazamiento hacia la izquierda de los picos A y B, se relaciona con los efectos del confinamiento cuántico pues se sabe que a medida que el material disminuye en dimensiones su ancho de banda prohibida aumenta es decir, existe una fuerte correlación entre el espesor del material y su ancho de banda prohibida. [11, 50, 51]

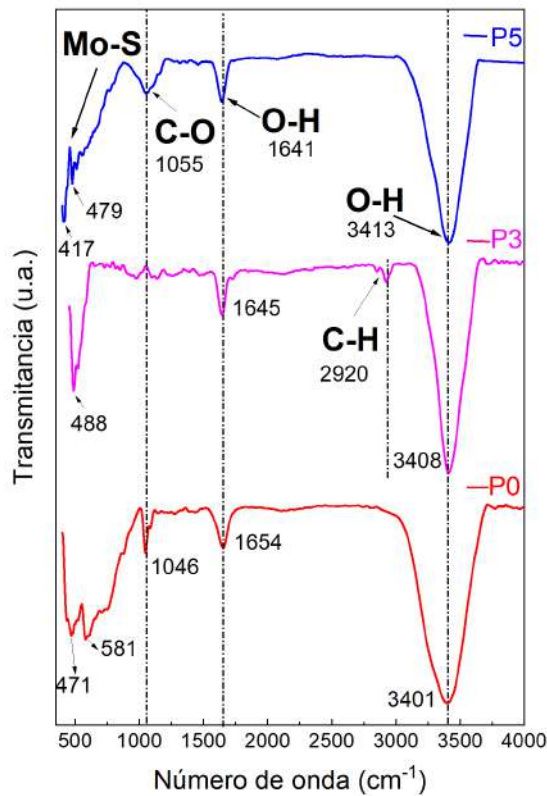


Figura 3.6: Espectros FTIR de las muestras P5, P3 y P0 donde se observa las bandas de los enlaces Mo-S, C-O, C-H y O-H.

En la figura 6.13 y 6.14 de la sección 6.3 de anexos se muestran los resultados del análisis FTIR de todas las muestras P y en la figura 3.6 se ilustra una comparación de los espectros correspondientes a P0, P3 y P5. Las bandas entre 400 cm^{-1} y 500 cm^{-1} se deben al enlace Mo-S. Por su parte, el pico en $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con el enlace C-O y las bandas en $\sim 1641\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3413\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las vibraciones de flexión del enlace O-H. Además, la banda que aparece en $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ corresponde al enlace C-H. [52-56] La presencia de estas últimas bandas significa que no se eliminó por completo el solvente.

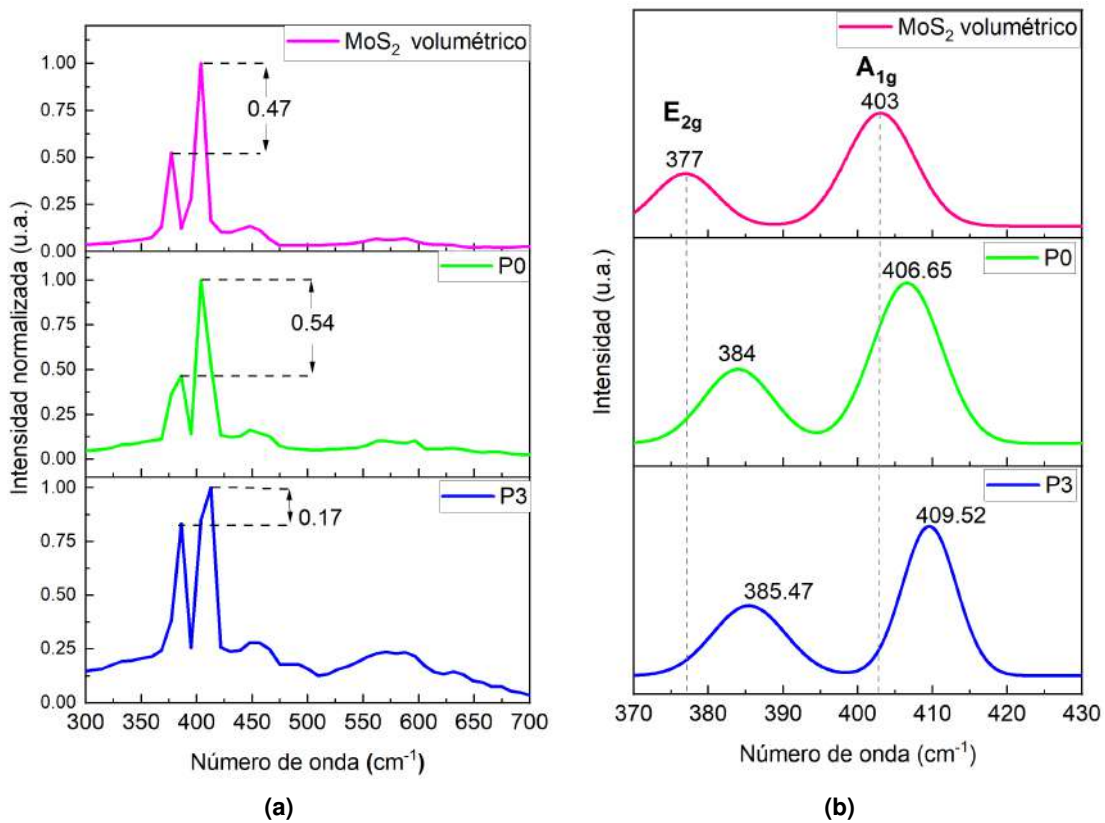


Figura 3.7: (a) Espectros Raman para las muestras MoS₂ volumétrico, P0 y P3 donde se representa la diferencia de intensidades de los picos E_{2g} y A_{1g}. (b) Ajuste gaussiano de los espectros Raman para determinar el valor de los picos de las muestras MoS₂ volumétrico, P0 y P3 donde se aprecia el desplazamiento hacia el azul de los picos E_{2g} y A_{1g}.

Con respecto a la espectroscopía Raman, se conoce que el MoS₂ posee dos picos característicos, el primero en 382.5 cm^{-1} denominado E_{2g}, que se relaciona con las vibraciones ópticas dentro de la capa de los átomos Mo y S. El segundo, se encuentra en 407 cm^{-1} denominado A_{1g} implica los desplazamientos simétricos fuera de la capa de los átomos de S. [57] En la figura 3.7a se presenta los espectros obtenidos para las muestras MoS₂ volumétrico, P0 y P3. Se observa que la relación de intensidades entre los picos E_{2g} y A_{1g} disminuye de 0.47 a 0.17 cuando se compara el espectro de MoS₂ volumétrico y P3, lo cual concuerda con lo reportado por Kabel y cols. [12], quienes informaron que la intensidad de

los dos picos E_{2g} y A_{1g} cambia con el tamaño de las partículas. Sin embargo, como dicho comportamiento no se cumple para la muestra P0, esto nos permite deducir que esta muestra contenía bastante material micrométrico con características morfológicas muy similares al MoS_2 volumétrico. Por su parte, en la figura 3.7b se muestran los espectros procesados mediante un ajuste gaussiano para determinar los valores de los picos obtenidos, donde el espectro Raman de las nanohojas de MoS_2 volumétrico presenta dos bandas principales en 377 y 403 cm^{-1} relacionados con E_{2g} y A_{1g} , respectivamente. Para P3, se tiene picos en 385.47 y 409.52 cm^{-1} . Es decir, a medida que el material se hace más pequeño, hay un corrimiento de ambos picos hacia el azul. También, calculando la diferencia máxima relativa ($\Delta\nu$) entre E_{2g} y A_{1g} se obtuvo los valores de 26 , 22.65 y 24.05 para el MoS_2 volumétrico, P0 y P3 respectivamente. Estos valores son cercanos al valor típico del MoS_2 ($\sim 25\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a material de más de 25 capas. [57] Este resultado es el esperado ya que el material más pequeño, en este análisis (P3), tenía ~ 100 capas según lo reportado en la tabla 3.2.

3.2 ELECTRODOS

Los electrodos de Au y MoS_2 fueron fabricados como se detalla en la sección 2.2. Dichos electrodos se muestran en la figura 3.8 junto con una imagen de la superficie obtenida mediante STM donde se observan terrazas. Dicha imagen se analizó con el software WsxM 5.0 y se obtuvo la figura 3.9a para determinar un porcentaje de recubrimiento del 97%. Igualmente, la representación tridimensional de la figura 3.9b permite visualizar mejor la superficie y es evidente que no es homogénea.

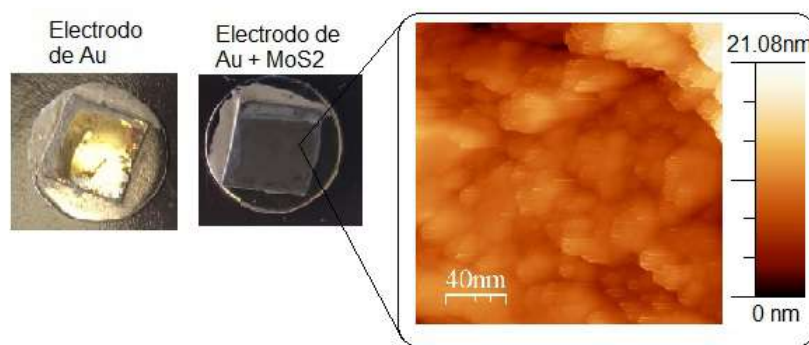


Figura 3.8: Imágenes de los electrodos fabricados con y sin MoS_2 . También se observa la imagen de la superficie recubierta con MoS_2 obtenida mediante microscopía de efecto túnel.

Los electrodos depositados fueron analizados mediante espectroscopía XPS, específica-

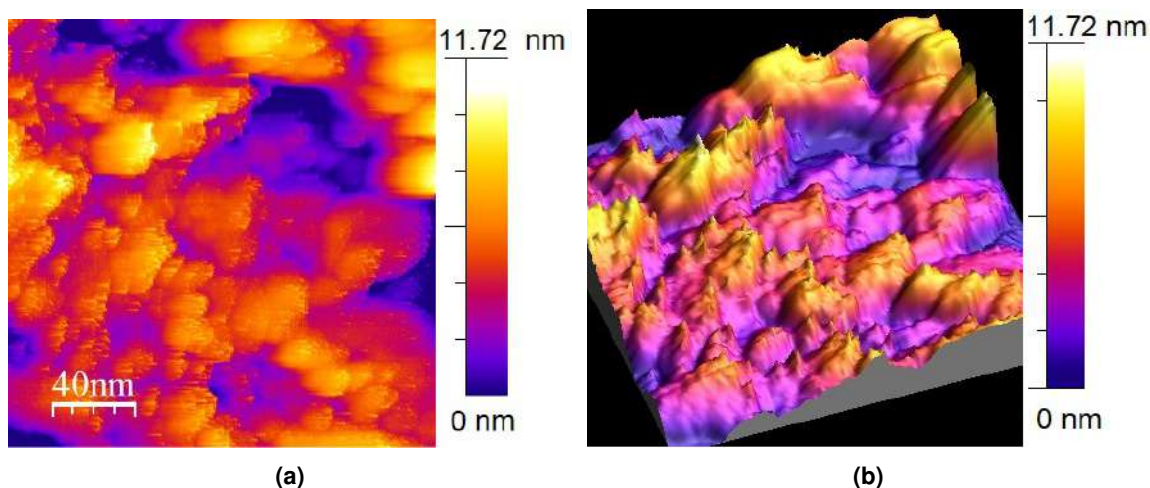


Figura 3.9: Imágenes de la superficie del electrodo de MoS₂. **(a)** Representación en alto contraste para determinar el porcentaje de recubrimiento. **(b)** Imagen tridimensional de la superficie del electrodo.

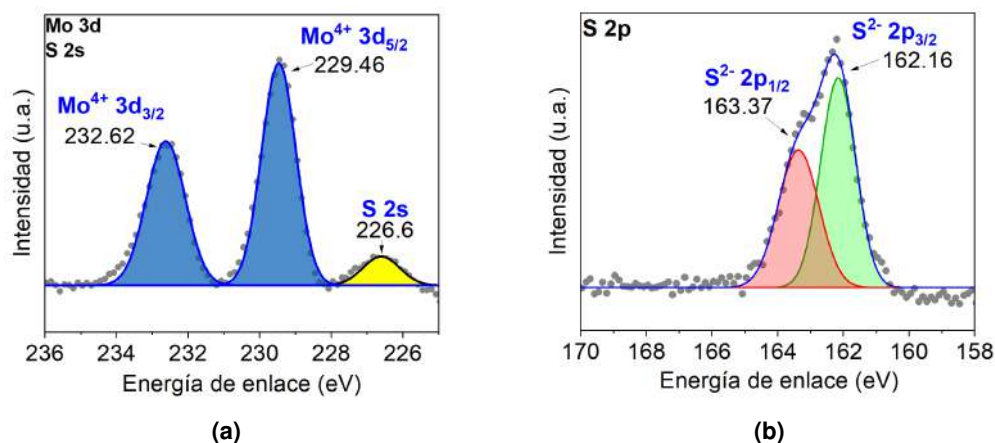


Figura 3.10: Espectros XPS de alta resolución y su respectiva deconvolución para la muestra Au-BPDT; **(a)** correspondiente al molibdeno 3d y azufre 2s; **(b)** correspondiente al azufre 2p.

mente se estudiaron las películas de Au-MoS₂ y Au-MoS₂-BPDT para investigar la composición química de estos electrodos; y para su comparativa también se analizó la película Au-BPDT, obtenida al incubar el electrodo desnudo de oro en la molécula BPDT. En las figuras 6.15, 6.16 y 6.17 de la sección 6.5 de anexos se muestran los resultados XPS de cada una de las películas, donde se observa la coexistencia de los elementos C, Mo, S, Au y O; sin embargo, al analizar los espectros de alta resolución se pueden observar detalles interesantes. El espectro XPS de alta resolución para la película de Au-MoS₂ (Figura 3.10a) muestra dos grandes picos en 229.46 y 232.62 eV que corresponden a los niveles Mo⁺⁴3d_{5/2} y Mo⁺⁴3d_{3/2} propios del MoS₂ en su estructura 2H. Otro pequeño pico aparece en 226.6 eV el cual corresponde al S 2s del MoS₂. Asimismo, las bandas observadas a 162.16 y 163.37 se atribuyen al S²⁻2p_{3/2} y S²⁻2p_{1/2} del MoS₂ 2H, respectivamente (Figura

ra 3.10b). Las energías de enlace en las regiones del Mo 3d y S 2p revelan que el MoS₂ tiene una estructura trigonal prismática y son consistentes con los valores obtenidos para las partículas de MoS₂ preparadas por otros investigadores confirmando los estados químicos esperados del Mo⁴⁺ y S²⁻ en el MoS₂ bidimensional. [11, 53, 54, 57] Además, no se observaron picos entre 168 y 170 eV, lo que indica que los átomos de azufre también permanecen sin oxidar. [58]

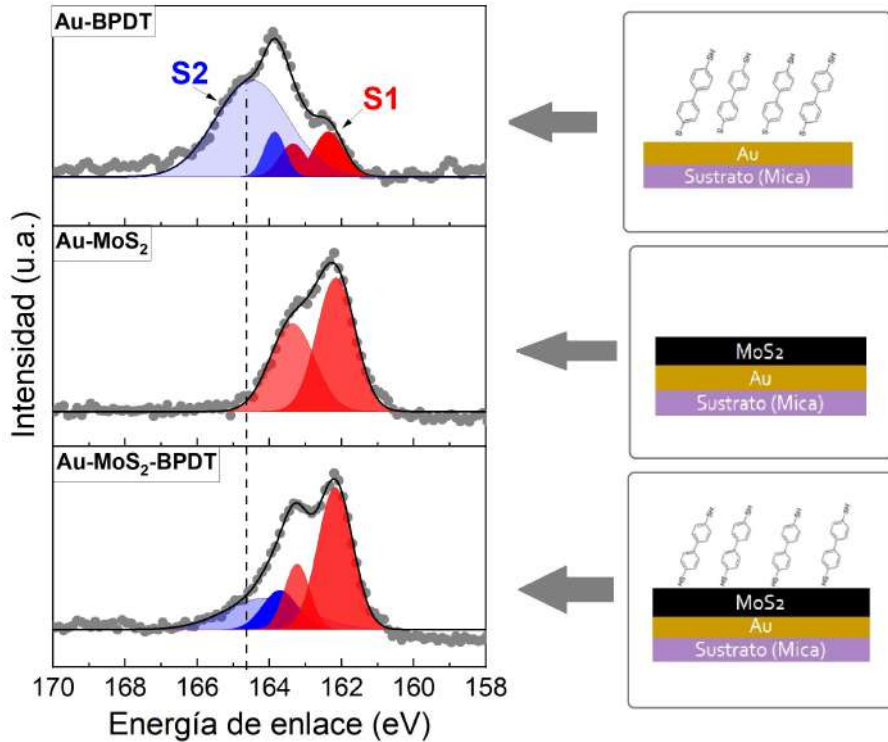


Figura 3.11: Comparación de los espectros XPS de alta resolución y su correspondiente deconvolución gaussiana de los picos de azufre 2p junto con las ilustraciones de los electrodos estudiados.

La figura 3.11 muestra los espectros XPS de alta resolución, zona 2p del azufre, para las películas Au-BPDT, Au-MoS₂ y Au-MoS₂-BPDT. Para la película Au-BPDT se puede observar la presencia de tres bandas notorias, las cuales proceden de la superposición de dos dobletes 2p_{1/2,3/2} denominados S1 y S2. La primera componente (S1), con el pico máximo alrededor de 162 eV, corresponde al azufre (tiolato) adsorbidos sobre el oro, mientras que la componente S2 con el pico a 163.5 eV corresponde a los tioles (SH) libres.[59] Por su parte, para la película Au-MoS₂, como se explicó anteriormente, los picos a 162,16 y 163.37 eV corresponden a los enlaces del azufre esperados en el MoS₂. Es importante notar que, si bien estos picos para ambas películas aparecen en valores similares, la relación de intensidades entre picos es diferente para cada compuesto (BPDT o MoS₂). Así, en la muestra Au-MoS₂-BPDT, si bien a primera vista los picos que aparecen a 162.16 y 163.37

eV corresponden únicamente al azufre en el MoS₂, observando la relación de intensidades entre estos picos y la anchura de la banda completa, se puede comprobar que existe la participación de los átomos de azufre procedentes del BPDT. Asimismo, se puede observar un pequeño hombro a ~165 eV correspondiente a la componente 2p_{3/2} de los tioles (SH) libres en el BPDT. Estos aspectos confirman la presencia de moléculas de BPDT adsorbidas sobre la superficie del MoS₂; lo que permite usar estos electrodos para la formación de uniones moleculares Au-BPDT-MoS₂ mediante un STM con punta de Au. [59, 60]

3.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS UNIONES MOLECULARES Au-BPDT-MoS₂

Las uniones moleculares Au-BPDT-MoS₂ se estudiaron mediante la técnica I(s), proceso detallado en la sección 2.4, bajo distintos valores de voltaje y corriente de ajuste. Para determinar dichos parámetros se calculó la distancia S_o . Primero, se obtuvieron las curvas I(s) sin molécula (figura 3.12a), luego se graficó el logaritmo de la corriente (figura 3.12b) y se realizó un ajuste lineal para obtener la pendiente que representaría el término $d(\ln(I))/ds$ para finalmente utilizar la siguiente fórmula:

$$S_o = \frac{\ln(G_o * \frac{V}{I_o})}{\frac{d(\ln(I))}{ds}} \quad (3.1)$$

donde, G_o es el *quantum* de conductancia ($G_o = 2e^2/h = 77500$ nS), $I_o = 40$ nA y $V = 600$ mV. Se obtuvo un valor de $S_o = 0.45$ nm que es menor que la longitud de la molécula BPDT (~ 1.06 nm) lo que permite la formación de las uniones moleculares. Así, con la finalidad de mantener la distancia S_o constante se establecieron los valores de voltaje y corriente de ajuste presentados en la tabla 3.4 con valores entre -1V y 1V.

Voltaje [mV]	Corriente [nA]
± 150	10
± 300	20
± 450	30
± 600	40
± 700	47
± 1000	67

Tabla 3.4: Cuadro de valores de voltaje y corriente de ajuste establecidos para realizar las mediciones con el STM.

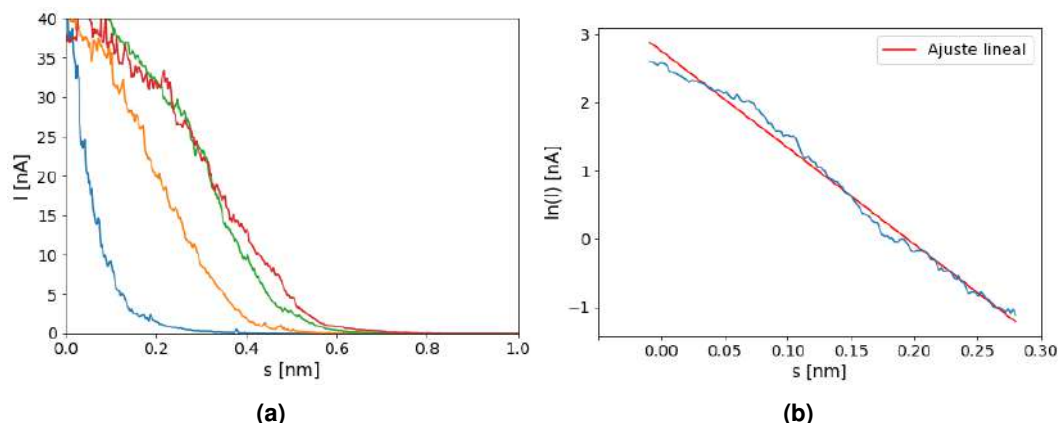


Figura 3.12: (a) Curvas $I(s)$ sin la formación de la unión molecular. (b) Curva del $\ln(I)$ vs. s y su ajuste lineal.

Al caracterizar las uniones moleculares mediante esta técnica se obtuvieron diversas curvas $I(s)$, entre ellas las representadas en la figura 3.13a que muestra tres tipos de curvas, aquellas que decaen exponencialmente (línea azul), que indican ausencia de la molécula y las que presentan una o más mesetas (línea verde y roja), que representan la formación de las uniones moleculares. Para la unión con el electrodo de MoS_2 se seleccionaron 180 curvas $I(s)$, como las presentadas en las figuras 3.13b y 3.13c, que presentan unión molecular para cada voltaje aplicado entre la punta del STM y el sustrato, según lo indicado en la tabla 3.4. Con las curvas $I(s)$ se procedió a construir los histogramas de corriente que se exhiben en las figuras 6.18(a-f) y 6.19(a-f) de la sección 6.6 de anexos. Asimismo, en la figura 3.14 se presenta la curva $I-V$ para esta unión molecular.

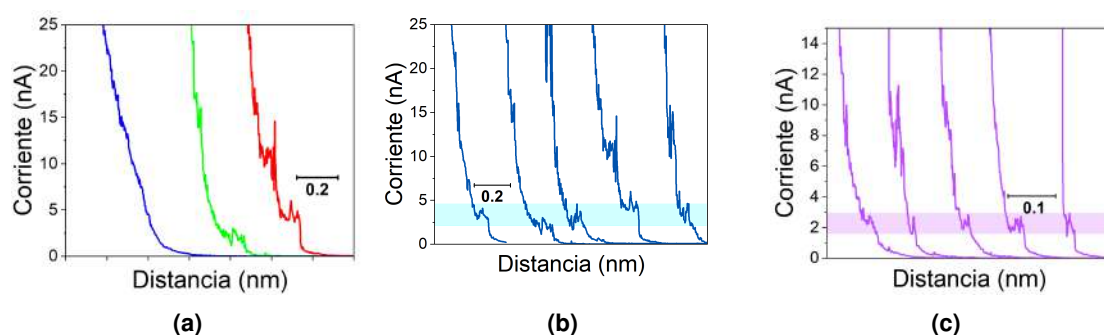


Figura 3.13: (a) Tipos de curvas $I(s)$ observadas durante el estudio de las uniones moleculares Au-BPDT- MoS_2 mediante STM a 600mV. La línea azul, sin meseta, se tiene cuando no hay unión molecular. Mientras que las líneas verde y roja, que presentan una o más mesetas, representan la formación de las uniones moleculares. (b) $V = 600$ mV y (c) $V = -600$ mV.

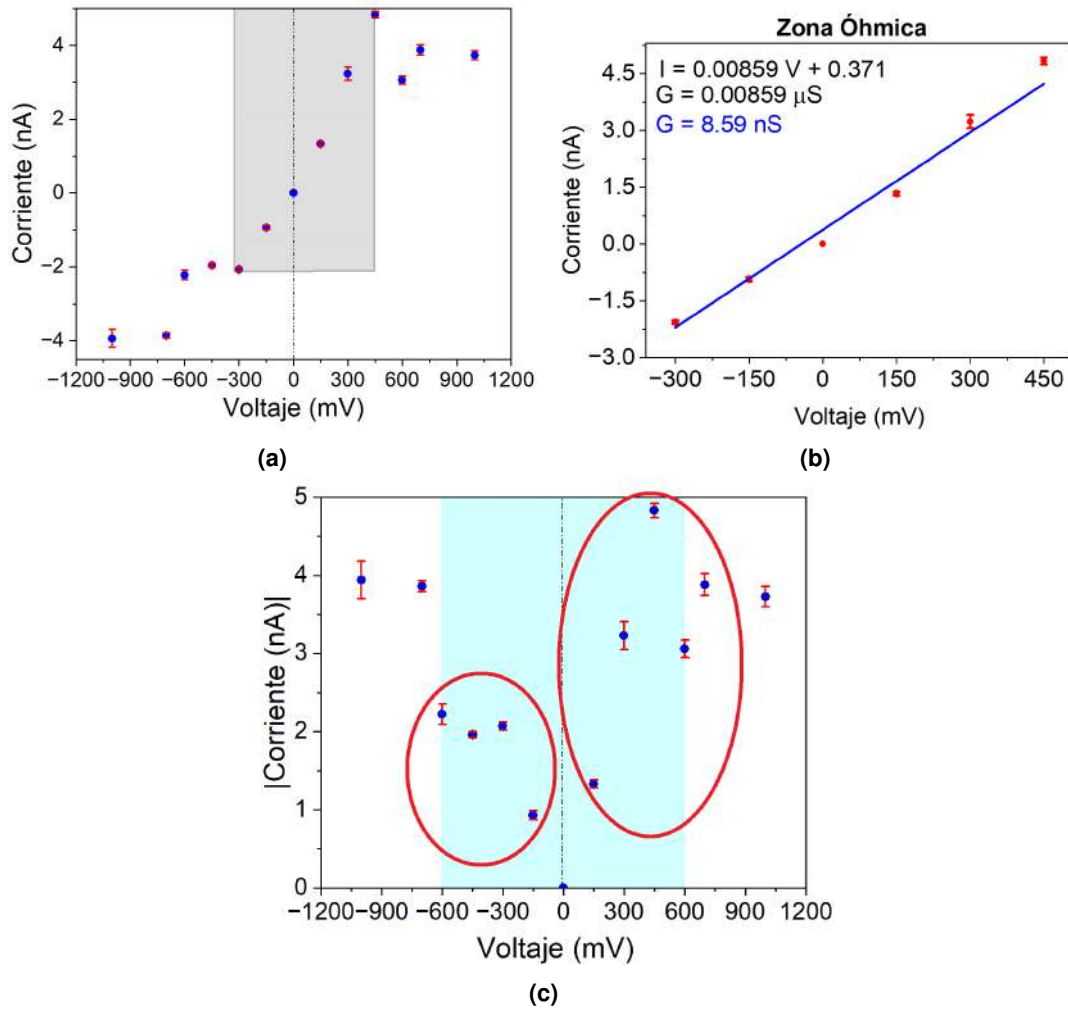


Figura 3.14: (a) Curva I-V correspondiente a la unión molecular Au-BPDT-MoS₂ donde se enfatiza en color gris la zona óhmica. (b) Regresión lineal de la zona óhmica determinada entre -300 mV hasta 450 mV. La pendiente de la recta corresponde a la conductancia por lo cual se estima un valor de $G = 8.59 \text{ nS}$. (c) Curva I-V, en el eje de las abscisas se muestra el V_{bias} y en las ordenadas se tiene el valor absoluto de la corriente lo cual nos permite apreciar la asimetría de la curva en la región entre -600 mV a 600 mV.

Analizando la curva I-V característica de la unión molecular Au-BPDT-MoS₂ (figura 3.14a) se observa un comportamiento lineal entre -300mV y 450mV; se realizó un ajuste lineal en esta región óhmica (figura 3.14b) donde la pendiente corresponde a la conductancia (G) cuyo valor se estima en 8.59 nS. Por su parte, la figura 3.14c muestra en el eje de las abscisas el V_{bias} y en las ordenadas se tiene el valor absoluto de la corriente lo cual nos permite apreciar una asimetría en la curva que revela un comportamiento de rectificación de corriente entre -600mV y 600mV. [61, 62] Para cuantificar dicho comportamiento, se procede a calcular la razón de rectificación (RR):

$$RR = \frac{I(V = 450mV)}{I(V = -450mV)} = \frac{4.83 \pm 0.09}{1.96 \pm 0.04} \quad (3.2)$$

$$RR = r \pm \delta r \quad (3.3)$$

$$r = \frac{4.83}{1.96} = 2.46 \quad (3.4)$$

$$\delta r = \left(\frac{0.09}{4.83} + \frac{0.04}{1.96} \right) * 2.46 = 0.09 \quad (3.5)$$

$$RR = 2.46 \pm 0.09 \quad (3.6)$$

Si bien un estudio computacional completo del transporte de carga mediante DFT de estas uniones moleculares está fuera del alcance de este proyecto, a continuación, se presenta un análisis cualitativo que permite entender los fenómenos involucrados en la rectificación de corriente observada. La característica de rectificación se atribuye al cambio en las alineaciones del nivel de Fermi, de ambos electrodos (Au y MoS₂), con los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la molécula. Se debe recordar que, al polarizar un electrodo, sus bandas energéticas se desplazan en un valor de $-e.V$. Para entender el fenómeno de rectificación, podemos modelar los dispositivos, a nivel cualitativo, como diodos Schottky, con una capa aislante delgada (la molécula) entre el metal y el semiconductor; y, estados superficiales con una energía E_{SS} que está fija en relación con los bordes de la banda del semiconductor, como se muestra en la Figura 3.15a.[62] Sin polarización (Figura 3.15a), la energía de Fermi del metal estaría alineada tanto con la E_{SS} como con la energía de Fermi del semiconductor; y se esperaría una altura de la barrera de potencial (Φ) entre la molécula y el semiconductor similar a la de un diodo Schottky metal-semiconductor, que para el caso de la unión Au-MoS₂ es de aproximadamente 0,13 eV. [63]

A voltajes positivos, polarización directa, (Figura 3.15b), el transporte de carga se origina debido al efecto túnel desde E_{SS} al metal, atravesando por el puente molecular, mediante un mecanismo similar al que se tiene en las uniones metal-molécula-metal. Para el BPDT, anclado entre electrodos de oro, se espera que este transporte de carga esté dominado por el HOMO. [64] A voltajes negativos, polarización inversa, (Figura 3.15c), los electrones atraviesan fácilmente del metal al E_{SS} ; transporte dominado por el HOMO. Sin embargo, el transporte de carga se ve limitado por la altura de la barrera de potencial debido a la flexión de la banda de conducción del semiconductor, donde los electrones quedan atrapados; y,

por ende, se tienen conductancias bajas respecto a la polarización positiva. Finalmente, a medida que aumenta la polarización negativa (Figura 3.15d), el nivel de Fermi del metal se acercará más al LUMO molecular.[62] Esto aumentaría la cantidad de electrones que atraviesan este orbital molecular directamente hacia la banda de conducción del semiconductor (ruta azul en la Figura 3.15d); incrementándose así la conductancia. Así, nuestros experimentos sugieren que polarizaciones inversas menores (en magnitud) a 600 mV no acercan lo suficiente el nivel de Fermi del oro al LUMO del BPDT, lo que genera el proceso de rectificación de corriente al compararlo con polarizaciones directas de igual magnitud. Por otro lado, polarizaciones inversas, en magnitud por encima de 700 mV son las necesarias para acercar el nivel de Fermi del oro al LUMO de BPDT; y así, el transporte de carga incrementa drásticamente y pasa, de ser dominado por el HOMO, a ser dominado por el LUMO.

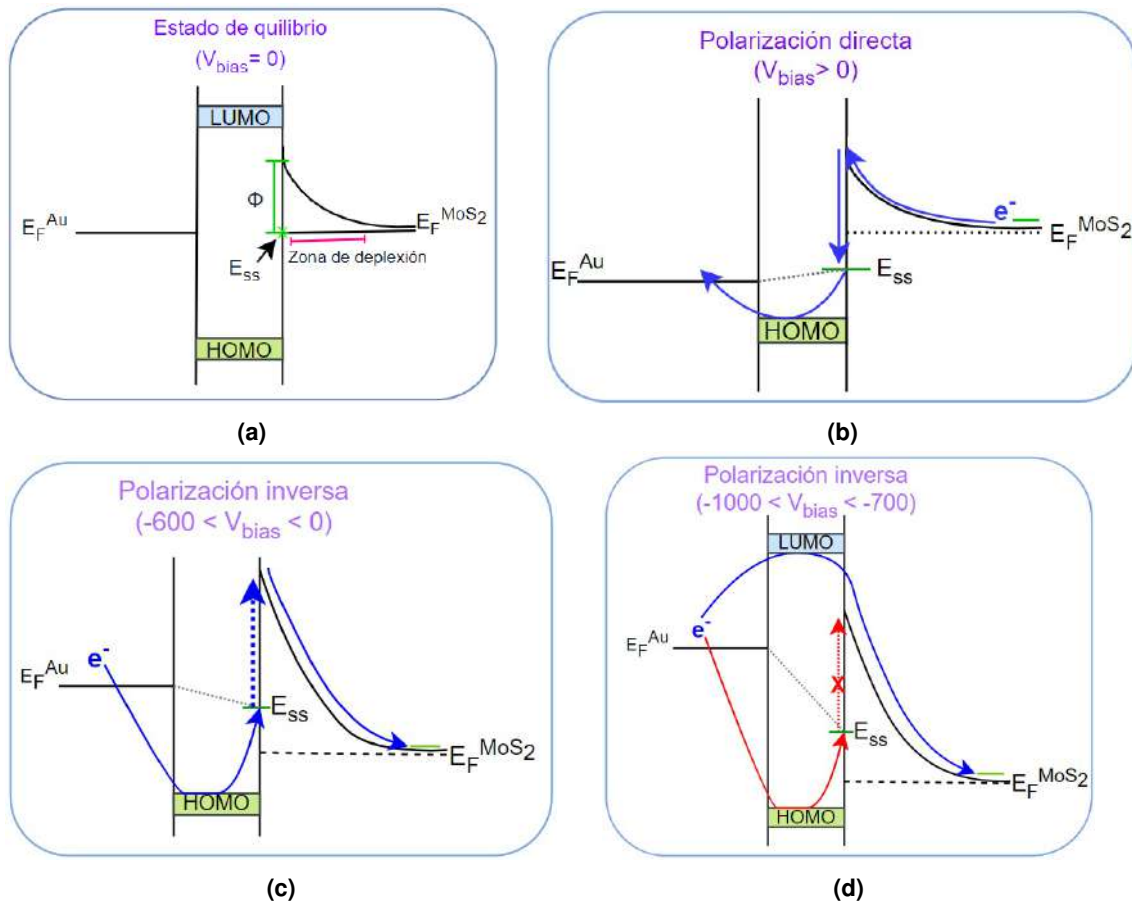


Figura 3.15: Representación cualitativa del transporte de carga de la unión molecular Au-BPDT-MoS₂ modelado como diodo Schottky. **(a)** Alineación de los niveles de Fermi del Au y del MoS₂ en el estado de equilibrio ($V_{bias}=0$), donde Φ representa la altura de la barrera de potencial y tiene un valor de 0.13 eV [63]; **(b)** Transporte de carga en polarización directa; **(c)-(d)** Transporte de carga en polarización inversa. La línea azul representa la ruta de los portadores de carga (e^-).

Por otro lado, si se fija el metal usado en la unión molecular; por ejemplo, Au, se puede observar que la corriente a polarización inversa, y por ende el valor de RR también dependerá del acoplamiento entre el semiconductor y la molécula; específicamente de la barrera interna de potencial que se genera entre la molécula y el semiconductor, zona de depleción (Figura 3.15a). [9] Como se ha mencionado anteriormente, la altura de esta barrera puede aproximarse a la altura de la barrera de potencial en la unión metal-semiconductor debido a la pequeña longitud de la molécula (~ 1.06 nm). A una mayor altura de la barrera (Φ), mayor será el ancho de la zona de depleción; y, por ende, será mucho más difícil el transporte de carga a través del HOMO, causando una disminución en la conductancia observada a polarizaciones inversas. Esto lo comprobamos al comparar la corriente observada a una polarización de -1 V en nuestra unión Au-BPDT-MoS₂ con el valor obtenido para la unión Au-BPDT-GaAs [62]. En este caso, la unión Au-BPDT-MoS₂, con una altura de la barrera de $0,13$ eV presenta una mayor corriente, 3.94 nA, que la obtenida en la unión Au-BPDT-GaAs, 0.92 nA, que presenta una altura de la barrera de potencial de 0.9 eV.

Este estudio, así como otros realizados a partir de MoS₂ [61] y otros semiconductores como el GaAs [9, 62], muestra que existen dos factores que permiten controlar la corriente en polarización inversa y por ende el nivel de rectificación en las uniones moleculares metal-molécula-semiconductor; estos son: i) la energía del LUMO en relación con el nivel de Fermi del electrodo metálico; y, ii) la zona de depleción formada entre la molécula y el semiconductor. En el primer caso, moléculas con una separación entre el HOMO y el LUMO grande, como los alcanoditioles, tendrán una energía LUMO muy alejada del nivel de Fermi del metal, [65] por lo que la corriente en polarización inversa será pequeña hasta muy altas polarizaciones; por lo que la unión molecular mostrará una alta RR. A medida que la molécula se hace de naturaleza más conjugada, como los compuestos por anillos aromáticos (poliacenos, fenilenos, oligofenileno-etinilenos, entre otros), la separación HOMO-LUMO se reduce en tamaño [66, 67] y será más fácil acceder a LUMO a bajos valores de polarización inversa, lo que permitiría un mayor flujo de carga y reduciría la RR. Cabe hacer notar que la conductancia incrementada, por la nueva vía que aparece a altas polarizaciones inversas, puede ser tan alta que supere a su contraparte de polarización directa, [62] generándose una rectificación en dirección opuesta a la observada en este trabajo. En el segundo caso, semiconductores que generen una mayor zona de depleción en la unión molécula-semiconductor conducirán a menores valores de conductancia a polarización inversa.

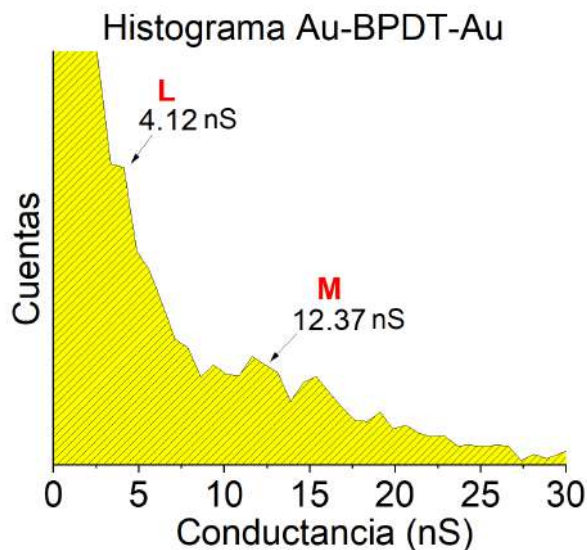


Figura 3.16: Histograma de conductancia para el ensamble Au-BPDT-Au a 600 mV.

Finalmente, con el objetivo de comparar el transporte de carga de nuestra unión molecular basada en MoS_2 con una unión simétrica con electrodos metálicos, se estudió la unión molecular Au-BPDT-Au a 600 mV. La elección de este potencial para la comparación resulta natural, ya que queremos evaluar el transporte de carga por la misma vía, en este caso dominada por el HOMO, que se presenta en estas uniones moleculares. A partir de las curvas $I(s)$ obtenidas para la unión Au-BPDT-Au se construyó el histograma que se presenta en la Figura 3.16. Este histograma muestra la presencia de dos picos de conductancia; siendo la conductancia, $G=I/V$. La mayor conductancia, designada como M, se presenta a un valor de 12.37 nS. Un segundo valor de conductancia, denominado como L, aparece a 4.12 nS. La obtención de más de un valor de conductancia se justifica en las diferentes geometrías que puede adoptar la unión molécula-electrodo. Para el caso de uniones molécula-metal, se espera que la unión de la molécula sobre una zona plana del electrodo presente un menor transporte de carga comparado al caso en el que la molécula se ancle sobre un escalón (defecto) de la superficie metálica. Así, uniones de una mayor coordinación química generan mayores valores de conductancia. Cabe mencionarse que para las uniones Au-BPDT- MoS_2 se identificó un único valor de conductancia, 5.1 nS, relacionado con la conductancia tipo L de esta unión. Al comparar este valor con la conductancia tipo L de la unión simétrica Au-BPDT-Au, se puede ver que no hay grandes diferencias entre estos valores. Si bien se debería hacer un estudio más sistemático (experimental y computacional) para determinar los motivos de la similitud entre estos valores de conductancia, en base a nuestro modelo

podemos proponer que esto resulta de un mejor alineamiento entre el HOMO de la molécula con el nivel de Fermi del MoS₂, respecto de la alineación que se tendría con el nivel de Fermi del Au. Siendo así, la disminución en el transporte de carga generado por la zona de depleción en la unión molécula-MoS₂ se ve contrarrestado por el incremento del transporte de carga favorecido por la mejor alineación del nivel de Fermi del MoS₂ con el HOMO. Así, nuestros resultados sugieren que el valor del transporte de carga (en polarización directa) en uniones asimétricas Au-Molécula-Semiconductor resulta del compromiso entre la zona de depleción y la alineación entre el nivel de Fermi del semiconductor y el HOMO.

Para finalizar, los resultados de este trabajo se exhibieron en modalidad de póster en el congreso SERMACS 2022, evento organizado por la Sociedad Americana de Química (ACS) que tuvo lugar en San Juan, Puerto Rico en octubre, y en el V Congreso Internacional de Nanociencia y Nanotecnología (ICNN 2022) que se realizó en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE en Sangolquí-Ecuador en noviembre del presente año, y los póster presentados se muestran en la sección 6.6 y 6.7 de anexos, respectivamente. También, los resultados más relevantes de este estudio se presentaron en el *Workshop* NanoAndes 2022, evento que tuvo lugar en la Escuela Politécnica Nacional en el mes de noviembre, el resumen enviado para la aplicación se presenta en la sección 6.8.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- ❑ Se obtuvieron nanohojas multicapa de MoS₂ mediante el método de exfoliación en fase líquida. También, se aplicó exitosamente la técnica de centrifugación en cascada para clasificar las nanohojas por tamaño. Demostrando así, que esta técnica es apropiada para la clasificación de nanomateriales según su masa. Asimismo, mediante AFM se determinó que el material P3 tiene las características de grosor y longitud adecuadas para emplearlo en la construcción de películas delgadas de MoS₂ y realizar estudios de electrónica molecular. Además, mediante espectroscopía UV-Vis se observó que los picos excitónicos típicos A y B del MoS₂ tienden a desplazarse hacia el azul a medida que disminuye el grosor de las nanohojas. Igualmente, el coeficiente de absortividad molar decrece de 4352 a 1459 [L/g.m] cuando el espesor de las nanohojas disminuye de ~ 209 a ~ 45 capas. Adicionalmente, de los resultados de espectroscopía Raman se infiere que, el material P0 tiene presencia de material con características morfológicas similares al MoS₂ volumétrico y sus espectros son similares. En contraste, para material significativamente más pequeño, como el P3, se tiene un desplazamiento hacia el azul de los picos característicos E_{2g} y A_{1g} relacionado a la disminución del tamaño de las nanohojas.[11, 12]
- ❑ Las nanohojas de la muestra P3, presentaron características morfológicas (espesor y longitud) apropiadas para la fabricación de nanoelectrodos semiconductores de MoS₂. Estos electrodos fueron fabricados mediante la técnica *drop-casting*, que permitió la deposición de películas delgadas de nanohojas de MoS₂, adecuadas para estudios de electrónica molecular. También, mediante espectroscopía XPS se verificó que las nanohojas depositadas tienen una estructura trigonal prismática (MoS₂-2H) y se confirmó el autoensamblaje de las moléculas bifeníl-4,4'ditiol sobre el electrodo de MoS₂

previo a la formación de las uniones moleculares.

- La técnica $I(s)$ basada en STM, permite formar uniones *in situ* electrodo-molécula-electrodo y, así, estudiar el transporte de carga de las mismas.
- El transporte de carga de la unión molecular Au-BPDT-MoS₂ presentó un comportamiento lineal (zona óhmica) entre -300 mV y 450 mV con una conductancia de $G \sim 8.59$ nS. También, se obtuvo la curva I-V que es asimétrica lo cual implica que esta unión tiene un comportamiento de rectificación en el rango de -600 mV a 600 mV y se estimó la razón de rectificación en ~ 2.46 . El mecanismo de rectificación se lo puede estudiar como un diodo Schottky con una zona de depleción en la unión molécula-electrodo. En polarización directa, el transporte mayoritario de carga ocurre a través del nivel HOMO de la molécula. Asimismo, en polarización inversa, en el rango de $-600 < V_{bias} < 0$, el transporte de carga sigue predominado por el nivel HOMO, aunque los valores de corriente disminuyen drásticamente en comparación con los valores de polarización directa; ya que, los e⁻ van desde el Au al MoS₂ y deben superar la barrera de potencial (Φ) de la zona de depleción. Por su parte, en el rango de $-1000 < V_{bias} < -700$, el transporte mayoritario de corriente es a través del LUMO del BPDT, lo que facilita el flujo de carga desde el metal al semiconductor y conduce a valores de corriente mayores. En resumen, el comportamiento de rectificación observado en la unión Au-BPDT-MoS₂ se ve influenciado principalmente por 2 factores: i) la alineación de los niveles de Fermi del Au con los niveles HOMO y LUMO de la molécula; y, ii) la zona de depleción en la unión molécula-MoS₂.
- Analizando la unión Au-BPDT-Au a un voltaje de 600mV, se determinó el valor de conductancia, 4.12 nS (L) y 12.37 nS (M). Al comparar, el valor L con la conductancia de la unión Au-BPDT-MoS₂, 5.1 nS, se observó que en la unión con electrodo semiconductor en polarización directa se tiene un mayor flujo de carga; ya que, en base a nuestro modelo, el transporte de carga se ve favorecido por la mejor alineación del nivel de Fermi del MoS₂ con el HOMO lo cual contrarresta la disminución en el transporte de carga generada por la zona de depleción en la unión molécula-MoS₂. Es decir, nuestros resultados sugieren que el valor del transporte de carga (en polarización directa) en uniones asimétricas Au-Molécula-Semiconductor resulta del balance entre un peor transporte de carga debido a la zona de depleción y un mejor transporte de carga favorecido por una mejor alineación entre el nivel de Fermi del semiconductor y el HOMO de la molécula.

4.2 RECOMENDACIONES

- ❑ Se recomienda mejorar la técnica de exfoliación en fase líquida para aumentar la concentración de material exfoliado.
- ❑ Se recomienda obtener más curvas $I(s)$ para mejorar la definición de los picos de los valores de corriente. También, se puede estudiar más valores de voltaje entre -1V y 1V para suavizar la curva I-V final.
- ❑ Se recomienda usar moléculas más largas, y en general otro tipo de moléculas; por ejemplo fenilenos, para estudiar el fenómeno de rectificación de corriente en sistemas moleculares con diferente separación entre HOMO y LUMO; o en moléculas donde el transporte de carga esté dominado por el LUMO.
- ❑ Aprovechando el carácter semiconductor de banda directa que adquiere el MoS_2 a nanoescala, se recomienda extender este estudio al análisis del transporte de carga en la unión Au-BPDT- MoS_2 bajo la irradiación de luz para explorar la posibilidad de aparición de fotocorriente en la unión.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. J. Low y S. Marke, «Molecular Electronics : History and Fundamentals,» *Australian Journal of Chemistry*, n.º 1833, págs. 244-253, 2016.
- [2] H. H. Radamson et al., «State of the art and future perspectives in advanced CMOS technology,» *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 8, págs. 1-86, 2020, ISSN: 20794991. DOI: 10.3390/nano10081555.
- [3] M. Ratner, «A brief history of molecular electronics,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, n.º 6, págs. 378-381, 2013, ISSN: 17483395. DOI: 10.1038/nnano.2013.110. dirección: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.110>.
- [4] K. K. Ostendorf A, *Fig. 3, "Moore's Law" was predicted by the co-founder of Intel - Optically Induced Nanostructures: Biomedical and Technical Applications - NCBI Bookshelf*. dirección: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK321721/figure/oin_tutorial.F3/.
- [5] I. J. Planje et al., «Selective Anchoring Groups for Molecular Electronic Junctions with ITO Electrodes,» *ACS Sensors*, vol. 6, n.º 2, págs. 530-537, 2021, ISSN: 23793694. DOI: 10.1021/acssensors.0c02205.
- [6] C. Grupe, «Visions for a molecular future,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, n.º 6, págs. 385-389, 2013, ISSN: 17483395. DOI: 10.1038/nnano.2013.101.
- [7] 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,» *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n.º 21, págs. 7378-7411, 2014, ISSN: 14604744. DOI: 10.1039/c4cs00143e.
- [8] R. L. McCreery y A. J. Bergren, «Progress with molecular electronic junctions: Meeting experimental challenges in design and fabrication,» *Advanced Materials*, vol. 21, n.º 43, págs. 4303-4322, 2009, ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.200802850.

- [9] A. Vezzoli et al., «Charge transport at a molecular GaAs nanoscale junction,» *Faraday Discussions*, vol. 210, págs. 398-408, 2018, ISSN: 13645498. DOI: 10.1039/c8fd00016f.
- [10] X. Li y H. Zhu, «Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications,» *Journal of Materiomics*, vol. 1, n.º 1, págs. 33-44, 2015, ISSN: 23528486. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.03.003.
- [11] B. Li et al., «Preparation of Monolayer MoS₂ Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS₂ Targets in Water,» *Scientific Reports*, vol. 7, n.º 1, págs. 1-12, 2017, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-017-10632-3.
- [12] J. Kabel, S. Sharma, A. Acharya, D. Zhang e Y. K. Yap, «Molybdenum Disulfide Quantum Dots: Properties, Synthesis, and Applications,» *C*, vol. 7, n.º 2, pág. 45, 2021. DOI: 10.3390/c7020045.
- [13] T. Wieting y J. Verble, «Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in hexagonal MoS₂,» *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*, vol. 3, n.º 2, págs. 107-15, 1971.
- [14] H. Li, J. Wu, Z. Yin y H. Zhang, «Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 47, n.º 4, págs. 1067-1075, 2014, ISSN: 15204898. DOI: 10.1021/ar4002312.
- [15] H. S. Lee et al., «MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap,» *Nano Letters*, vol. 12, n.º 7, págs. 3695-3700, 2012, ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl301485q.
- [16] A. K. Awasthi, X. Zeng y J. Li, «Environmental pollution of electronic waste recycling in India: A critical review,» *Environmental Pollution*, vol. 211, págs. 259-270, 2016, ISSN: 18736424. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.11.027. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.027>.
- [17] C. He et al., «Charge transport in hybrid platinum/molecule/graphene single molecule junctions,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, n.º 24, págs. 13 498-13 504, 2020, ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/d0cp01774d.
- [18] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano y J. N. Coleman, «Liquid exfoliation of layered materials,» *Science*, vol. 340, n.º 6139, 2013, ISSN: 10959203. DOI: 10.1126/science.1226419.

- [19] B. Limburg et al., «Anchor Groups for Graphene-Porphyrin Single-Molecule Transistors,» *Advanced Functional Materials*, vol. 28, n.º 45, págs. 1-11, 2018, ISSN: 16163028. DOI: 10.1002/adfm.201803629.
- [20] E. Margapoti et al., «A 2D semiconductor-self-assembled monolayer photoswitchable diode,» *Advanced Materials*, vol. 27, n.º 8, págs. 1426-1431, 2015, ISSN: 15214095. DOI: 10.1002/adma.201405110.
- [21] J. Shin et al., «Tunable rectification in a molecular heterojunction with two-dimensional semiconductors,» *Nature Communications*, vol. 11, n.º 1, págs. 1-7, 2020, ISSN: 20411723. DOI: 10.1038/s41467-020-15144-9. dirección: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-15144-9>.
- [22] C. S. Lee, S. J. Shim y T. H. Kim, «Scalable preparation of low-defect graphene by urea-assisted liquid-phase shear exfoliation of graphite and its application in doxorubicin analysis,» *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 2, 2020, ISSN: 20794991. DOI: 10.3390/nano10020267.
- [23] H. Rodríguez, *Obtención de nanohojas de disulfuro de molibdeno y su caracterización morfológica y eléctrica, 2022*.
- [24] Z. Gholamvand, D. McAteer, A. Harvey, C. Backes y J. N. Coleman, «Electrochemical Applications of Two-Dimensional Nanosheets: The Effect of Nanosheet Length and Thickness,» *Chemistry of Materials*, vol. 28, n.º 8, págs. 2641-2651, 2016, ISSN: 15205002. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00009.
- [25] A. K. S. Kumar, Y. Zhang, D. Li y R. G. Compton, «A mini-review: How reliable is the drop casting technique?» *Electrochemistry Communications*, vol. 121, pág. 106867, dic. de 2020, ISSN: 1388-2481. DOI: 10.1016/J.ELECOM.2020.106867.
- [26] S. R. Systems, *QCM100- Quartz Crystal Microbalance Theory and Calibration*. dirección: <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/applicationnotes/QCMTheoryapp.pdf>.
- [27] M. Picollo, M. Aceto y T. Vitorino, «UV-Vis spectroscopy,» *Physical Sciences Reviews*, vol. 4, n.º 4, págs. 1-14, 2019, ISSN: 2365659X. DOI: 10.1515/psr-2018-0008.
- [28] *LAMBDA 365 UV-Vis Spectrophotometer | PerkinElmer*. dirección: <https://n9.cl/perkinelmer>.
- [29] *FTIR Spectroscopy - Theory and Fundamentals | JASCO*. dirección: <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/fundamentals-ftir-spectroscopy/>.

- [30] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. Othman y M. A. Rahman, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Elsevier B.V., 2017, págs. 3-29, ISBN: 9780444637918. DOI: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- [31] R. S. Das e Y. K. Agrawal, «Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 57, n.º 2, págs. 163-176, 2011, ISSN: 09242031. DOI: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>.
- [32] M. N. Sestak y D. Tuschel, *The Importance of Confocality in Optical Microscopy and Raman Microscopy*. dirección: https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular_and_Microanalysis/Raman_General/Confocality_Tech_Note_RA-TN15.pdf.
- [33] D. Mogk, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. dirección: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/xps.html.
- [34] H. Yaghoubi, «Bio-Photoelectrochemical Solar Cells Incorporating Reaction Center and Reaction Center Plus Light Harvesting Complexes,» Tesis doct., feb. de 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.2205.7443.
- [35] Y. Seo y W. Jhe, «Atomic force microscopy and spectroscopy,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, n.º 1, 2008, ISSN: 00344885. DOI: 10.1088/0034-4885/71/1/016101.
- [36] J. Narváez, *Obtención de grafeno monodisperso mediante exfoliación electroquímica y centrifugación en la cascada y su uso para la fabricación de películas delgadas*, 2019.
- [37] S. Sinha Ray, «Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites,» *Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites*, págs. 74-88, 2013. DOI: 10.1533/9780857097828.1.74.
- [38] C. Diaz, «Adherencia y colonización de *Pseudomonas fluorescens* sobre sustratos sólidos: influencia de la topografía y composición química de la superficie.,» *Trabajo de tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata*, págs. 45-54, 2011.
- [39] D. of Materials Science & Metallurgy - University of Cambridge, *Modes of Operation*. dirección: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/modes_operation.php.
- [40] S. N. Magonov y M.-H. Whangbo, «Surface Analysis with STM and AFM,» *Surface Analysis with STM and AFM*, 1995. DOI: 10.1002/9783527615117.

- [41] F. Fang, B. Ju, M. Technology y M. M. Technology, «CIRP Encyclopedia of Production Engineering,» *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*, págs. 1-4, 2020. DOI: 10.1007/978-3-642-35950-7.
- [42] K. Subramani y W. Ahmed, *Self-assembly of proteins and peptides and their applications in bionanotechnology and dentistry*. Elsevier Inc., 2018, págs. 231-249, ISBN: 9780128122921. DOI: 10.1016/B978-0-12-812291-4.00012-1. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-812291-4.00012-1>.
- [43] *Biphenyl-4,4 -dithiol | Sigma-Aldrich*. dirección: <https://n9.cl/bifenilditiol>.
- [44] A. Mishchenko et al., «Influence of conformation on conductance of biphenyl-dithiol single-molecule contacts,» *Nano Letters*, vol. 10, n.º 1, págs. 156-163, 2010, ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl903084b.
- [45] S. Bock et al., «Single-Molecule Conductance Studies of Organometallic Complexes Bearing 3-Thienyl Contacting Groups,» *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, n.º 9, págs. 2133-2143, 2017, ISSN: 15213765. DOI: 10.1002/chem.201604565.
- [46] R. R. Ferradás et al., «Low variability of single-molecule conductance assisted by bulky metal-molecule contacts,» *RSC Advances*, vol. 6, n.º 79, págs. 75 111-75 121, 2016, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c6ra15477h.
- [47] W. Haiss et al., «Impact of junction formation method and surface roughness on single molecule conductance,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n.º 14, págs. 5823-5833, 2009, ISSN: 19327447. DOI: 10.1021/jp811142d.
- [48] S. Reshmi, M. V. Akshaya, B. Satpati, A. Roy, P. Kumar Basu y K. Bhattacharjee, «Tailored MoS₂ nanorods: A simple microwave assisted synthesis,» *Materials Research Express*, vol. 4, n.º 11, 2017, ISSN: 20531591. DOI: 10.1088/2053-1591/aa949c.
- [49] J. P. Wilcoxon, P. P. Newcomer y G. A. Samara, «Synthesis and optical properties of MoS₂ and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime,» *Journal of Applied Physics*, vol. 81, n.º 12, págs. 7934-7944, 1997, ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.365367.
- [50] E. Varrla et al., «Large-scale production of size-controlled MoS₂ nanosheets by shear exfoliation,» *Chemistry of Materials*, vol. 27, n.º 3, págs. 1129-1139, 2015, ISSN: 15205002. DOI: 10.1021/cm5044864.
- [51] V. Forsberg et al., «Exfoliated MoS₂ in water without additives,» *PLoS ONE*, vol. 11, n.º 4, 2016, ISSN: 19326203. DOI: 10.1371/journal.pone.0154522.

- [52] J. An, X. Wang, M. Ming, J. Li y N. Ye, «Determination of sulfonamides in milk by capillary electrophoresis with PEG@MoS₂ as a dispersive solid-phase extraction sorbent,» *Royal Society Open Science*, vol. 5, 5 mayo de 2018, ISSN: 20545703. DOI: 10.1098/RSOS.172104. dirección: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.172104>.
- [53] H. A. Pineda-León et al., «Synthesis and characterization of Molybdenum Sulfide nanoparticles by a new chemical reaction formulation,» *Chalcogenide Letters*, vol. 15, págs. 419-424, 8 2018.
- [54] M. Yi y C. Zhang, «The synthesis of two-dimensional MoS₂ nanosheets with enhanced tribological properties as oil additives,» *RSC Advances*, vol. 8, n.º 17, págs. 9564-9573, 2018, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c7ra12897e. dirección: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA12897E>.
- [55] K. C. Lalithambika, K. Shanmugapriya y S. Sriram, «Photocatalytic activity of MoS₂ nanoparticles: an experimental and DFT analysis,» *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 125, n.º 12, págs. 1-8, 2019, ISSN: 14320630. DOI: 10.1007/s00339-019-3120-9. dirección: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3120-9>.
- [56] S. k. Abdul mudalip, M. R. Abu Bakar, F. Adam y P. Jamal, «Structures and Hydrogen Bonding Recognition of Mefenamic Acid Form I Crystals in Mefenamic Acid/Ethanol Solution,» *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 4, págs. 124-128, jun. de 2013. DOI: 10.7763/IJCEA.2013.V4.277.
- [57] J. Zhu et al., «Thickness-dependent bandgap tunable molybdenum disulfide films for optoelectronics,» *RSC Advances*, vol. 6, n.º 112, págs. 110 604-110 609, 2016, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/C6RA22496B.
- [58] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen y M. Chhowalla, «Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂,» *Nano Letters*, vol. 11, n.º 12, págs. 5111-5116, 2011, ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl201874w.
- [59] M. A. D. Millone et al., «Self-assembly of alkanedithiols on Au(111) from solution: Effect of chain length and self-assembly conditions,» *Langmuir*, vol. 25, n.º 22, págs. 12 945-12 953, 2009, ISSN: 07437463. DOI: 10.1021/la901601z.
- [60] E. M. Euti et al., «Electrochemical, HR-XPS and SERS study of the self-assembly of biphenyl 4,4-dithiol on Au(111) from solution phase,» *Surface Science*, vol. 630,

págs. 101-108, 2014, ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/j.susc.2014.07.021. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2014.07.021>.

- [61] J. S. Eo et al., «Tailoring the Interfacial Band Offset by the Molecular Dipole Orientation for a Molecular Heterojunction Selector,» *Advanced Science*, vol. 8, n.º 21, págs. 1-9, 2021, ISSN: 21983844. DOI: 10.1002/advs.202101390.
- [62] A. Vezzoli, R. J. Brooke, N. Ferri, S. J. Higgins, W. Schwarzacher y R. J. Nichols, «Single-Molecule Transport at a Rectifying GaAs Contact,» *Nano Letters*, vol. 17, n.º 2, págs. 1109-1115, 2017, ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04663.
- [63] N. Kaushik et al., «Schottky barrier heights for Au and Pd contacts to MoS₂,» *Applied Physics Letters*, vol. 105, n.º 11, págs. 1-5, 2014, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.4895767.
- [64] H. Liu et al., «Nonequilibrium Green's function study on the electronic structure and transportation behavior of the conjugated molecular junction: Terminal connections and intramolecular connections,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 130, n.º 24, 2009, ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.3151682.
- [65] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold y F. Evers, «JACS 2008 130 318 Charge Transport in Single Au | Alkanedithiol | Au Junctions Coordination Geometries and Conformational Degrees of Freedom.pdf,» n.º 17, págs. 318-326, 2008.
- [66] X. Xiao, B. Xu y N. J. Tao, «Measurement of Single Molecule Conductance: Benzene-dithiol and Benzenedimethanethiol,» *Nano Letters*, vol. 4, n.º 2, págs. 267-271, 2004, ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl035000m.
- [67] W. Hu et al., «Electron transport in self-assembled polymer molecular junctions,» *Physical Review Letters*, vol. 96, n.º 2, págs. 1-4, 2006, ISSN: 10797114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.027801.

6 ANEXOS

6.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS AFM DE LAS MUESTRAS P0-P5

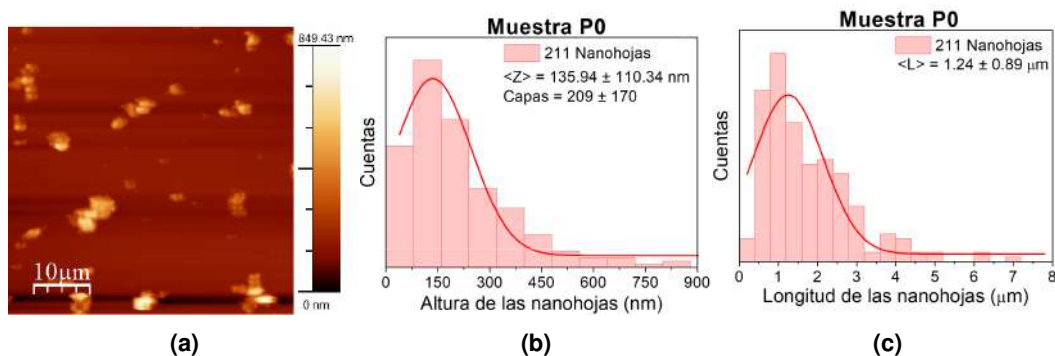


Figura 6.1: Resultados de la muestra P0. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS_2 . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de $135.94 \pm 110.34 \text{ nm}$ que equivale a 209 ± 170 capas y una longitud transversal promedio de $1.24 \pm 0.89 \mu\text{m}$.

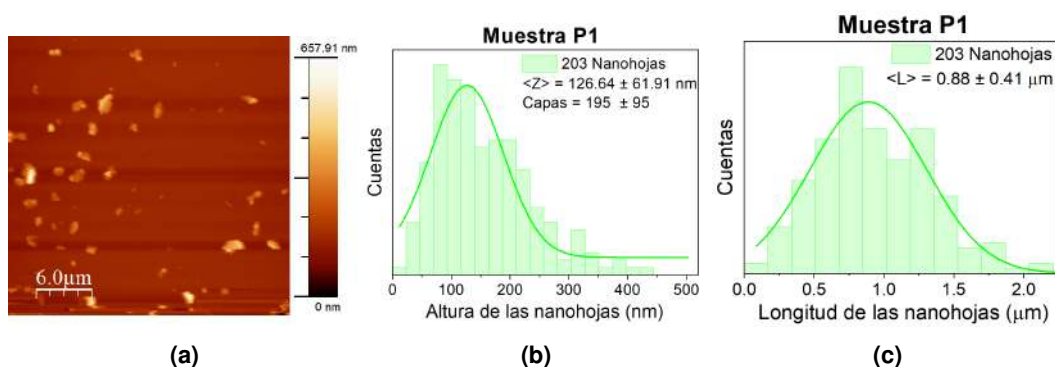


Figura 6.2: Resultados de la muestra P1. (a) Imagen AFM de las nanohojas de MoS_2 . (b) Histograma de alturas. (c) Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de $126.64 \pm 61.91 \text{ nm}$ que equivale a 195 ± 95 capas y una longitud transversal promedio de $0.88 \pm 0.41 \mu\text{m}$.

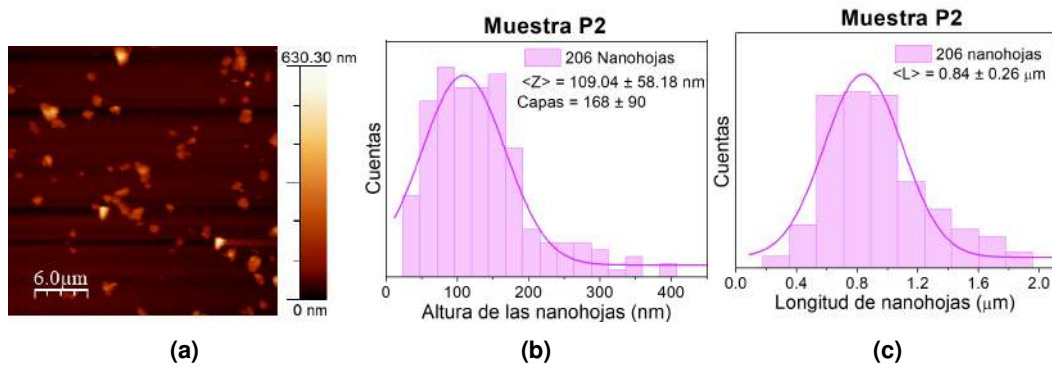


Figura 6.3: Resultados de la muestra P2. **(a)** Imagen AFM de las nanohojas de MoS_2 . **(b)** Histograma de alturas. **(c)** Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 109.04 ± 58.18 nm que equivale a 168 ± 90 capas y una longitud transversal promedio de 0.84 ± 0.26 μm .

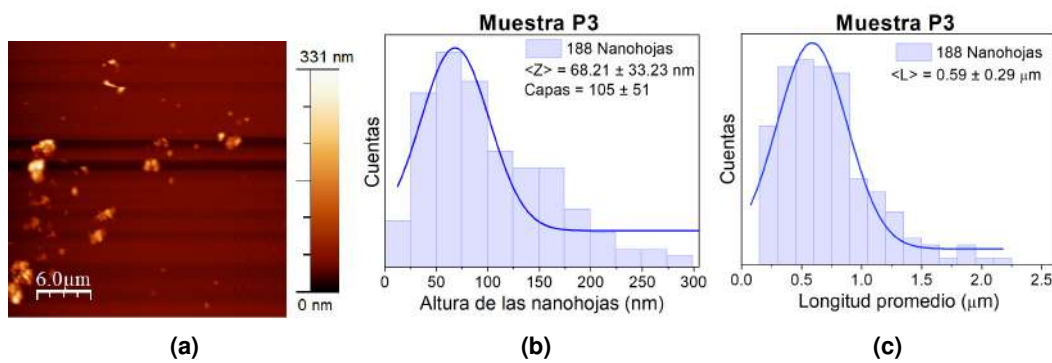


Figura 6.4: Resultados de la muestra P3. **(a)** Imagen AFM de las nanohojas de MoS_2 . **(b)** Histograma de alturas. **(c)** Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 68.21 ± 33.23 nm que equivale a 105 ± 51 capas y una longitud transversal promedio de 0.59 ± 0.29 μm .

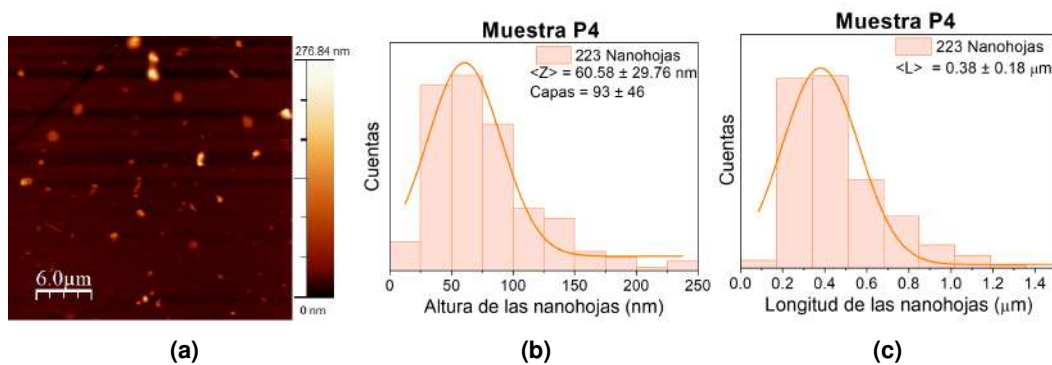


Figura 6.5: Resultados de la muestra P4. **(a)** Imagen AFM de las nanohojas de MoS_2 . **(b)** Histograma de alturas. **(c)** Histograma de longitudes. Las nanohojas tienen un espesor promedio de 60.58 ± 29.76 nm que equivale a 93 ± 46 capas y una longitud transversal promedio de 0.38 ± 0.18 μm .

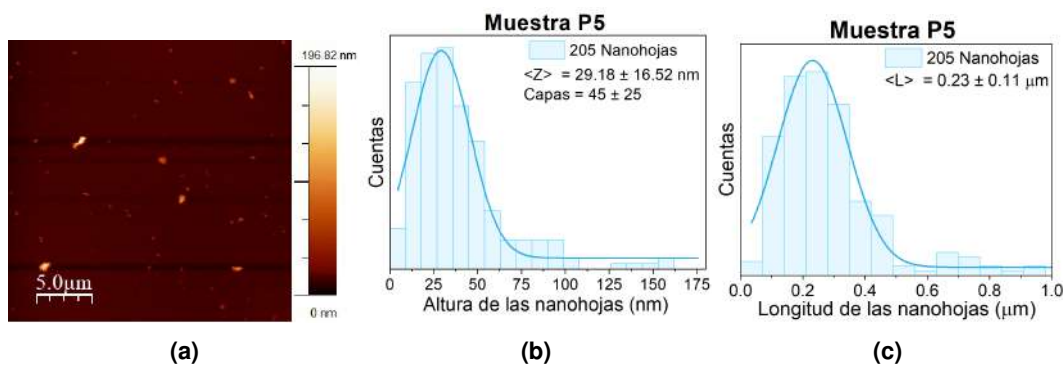


Figura 6.6: Resultados de la muestra P5. **(a)** Imagen AFM de las nanofojas de MoS_2 . **(b)** Histograma de alturas. **(c)** Histograma de longitudes. Las nanofojas tienen un espesor promedio de 29.18 ± 16.52 nm que equivale a 45 ± 25 capas y una longitud transversal promedio de $0.23 \pm 0.11 \mu\text{m}$.

6.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS AFM LAS TODAS LAS MUESTRAS P0-P5

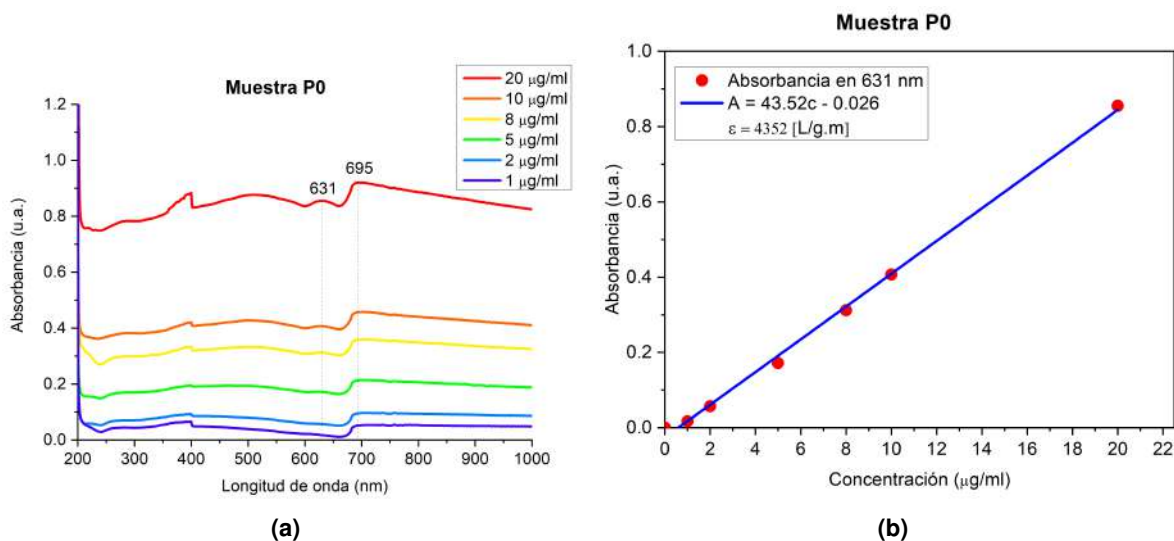


Figura 6.7: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P0. **(a)** Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones. Los picos de absorción máxima se tienen en 631 nm y 695 nm. El pico en $\lambda = 400$ nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. **(b)** Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorción obtenida en el pico de 631 nm.

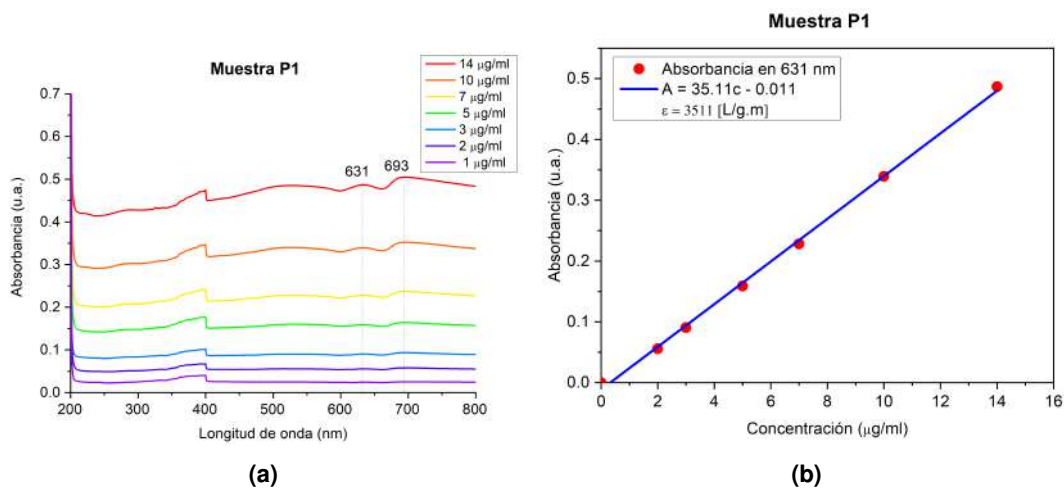


Figura 6.8: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P1. **(a)** Espectro UV-Vis de la muestra P1 a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 631nm y 693nm. El pico en $\lambda = 400 \text{ nm}$ se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. **(b)** Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 631 nm.

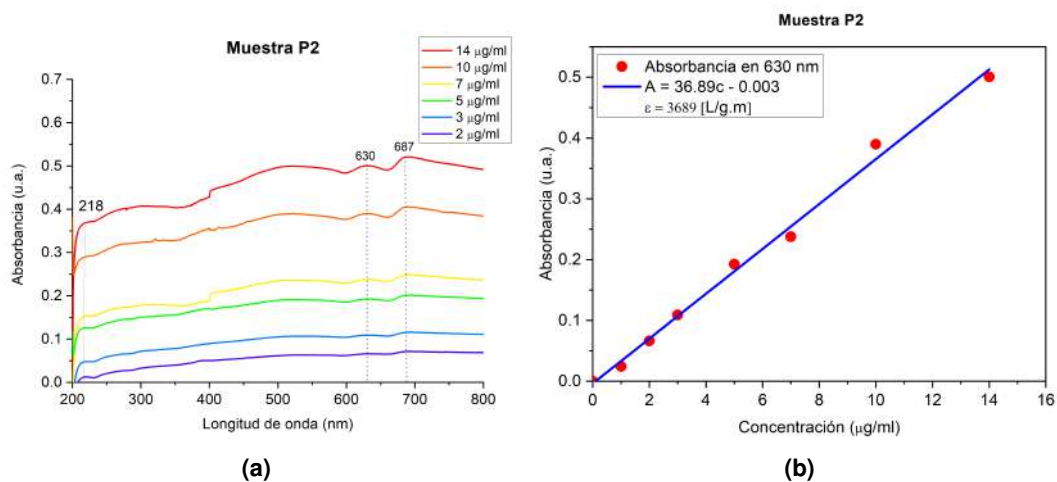


Figura 6.9: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P2. **(a)** Espectro UV-Vis de la muestra P2 a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 630nm y 687nm. El pico en $\lambda = 400 \text{ nm}$ se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Se observa un pico en la región UV cercana ($\lambda < 300 \text{ nm}$), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS_2 , de tamaños $< 50 \text{ nm}$. [11] **(b)** Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 630 nm.

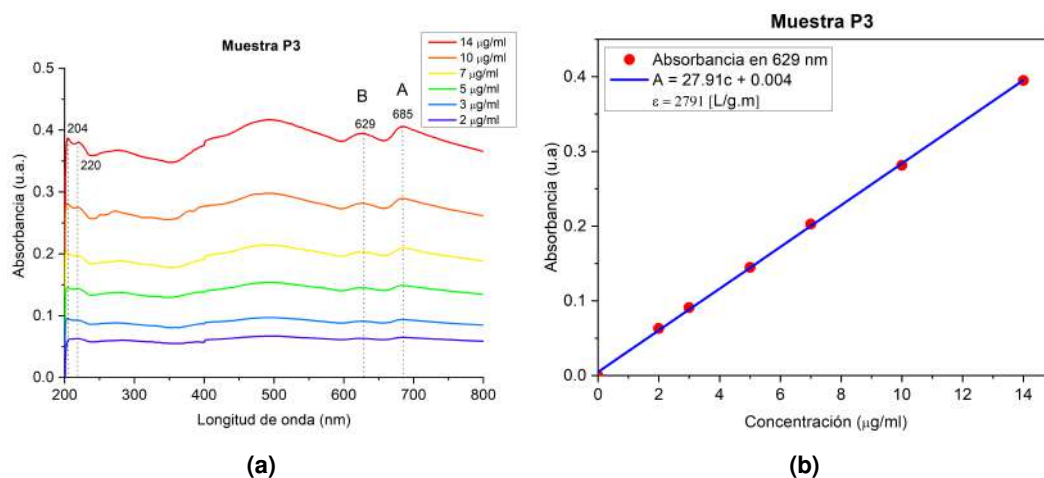


Figura 6.10: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P3. (a) Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones. Los picos de absorción máxima se tienen en 629nm y 685nm. El pico en $\lambda = 400$ nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Los picos en la región UV cercana ($\lambda < 300$ nm), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS₂, de tamaños < 50 nm. [11] (b) Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 629nm.

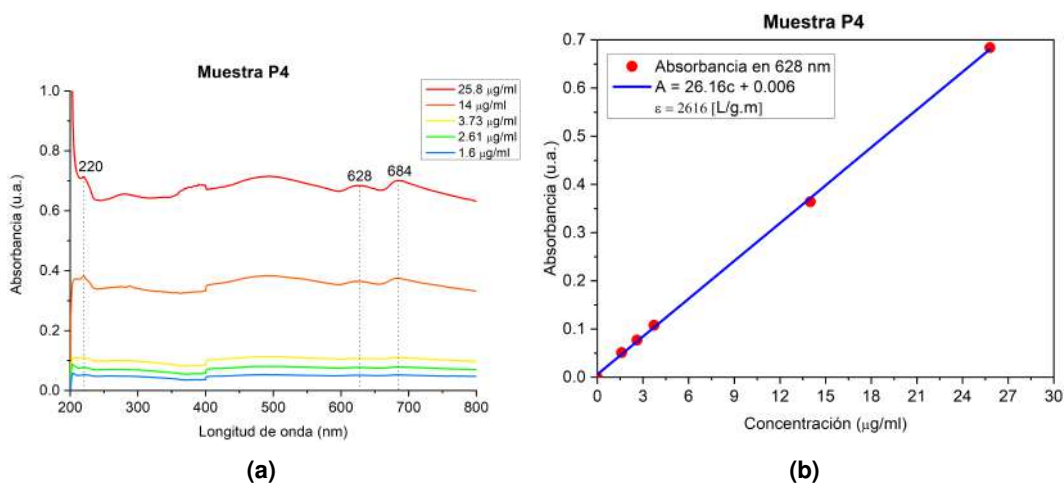


Figura 6.11: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P4. (a) Espectro UV-Vis de la muestra P4 a diferentes concentraciones. Los picos de absorción máxima se tienen en 628nm y 684nm. El pico en $\lambda = 400$ nm se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Se observa un pico en la región UV cercana ($\lambda < 300$ nm), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS₂, de tamaños < 50 nm. [11] (b) Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 628 nm.

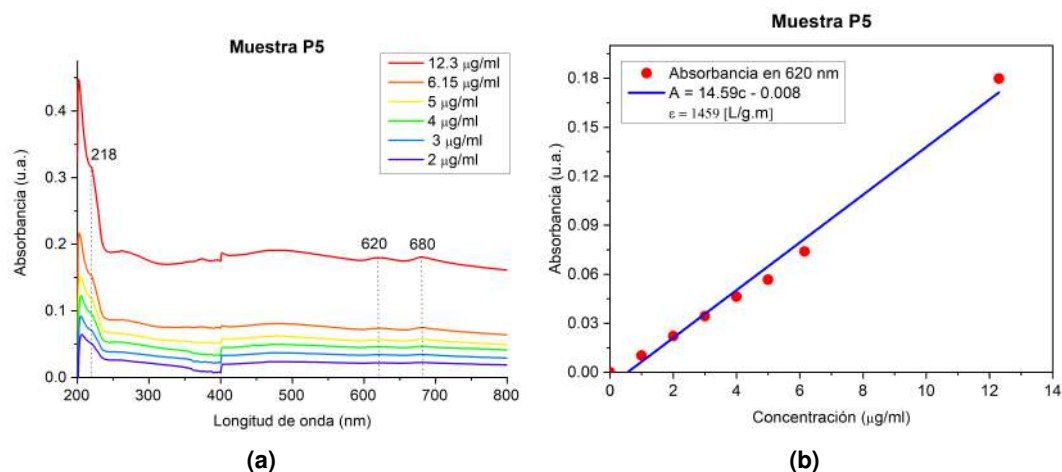


Figura 6.12: Resultados de espectroscopía UV-Vis para la muestra P5. **(a)** Espectro UV-Vis a diferentes concentraciones. Los picos de absorbancia máxima se tienen en 620nm y 680nm. El pico en $\lambda = 400 \text{ nm}$ se debe al cambio de lámpara del espectrómetro. Se observa un pico en la región UV cercana ($\lambda < 300 \text{ nm}$), que se atribuye a las características excitónicas de puntos cuánticos de MoS_2 , de tamaños $< 50 \text{ nm}$. [11] **(b)** Cálculo del coeficiente de absorptividad molar mediante la regresión lineal de la absorbancia obtenida en el pico de 620nm.

6.3 ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS P0-P5

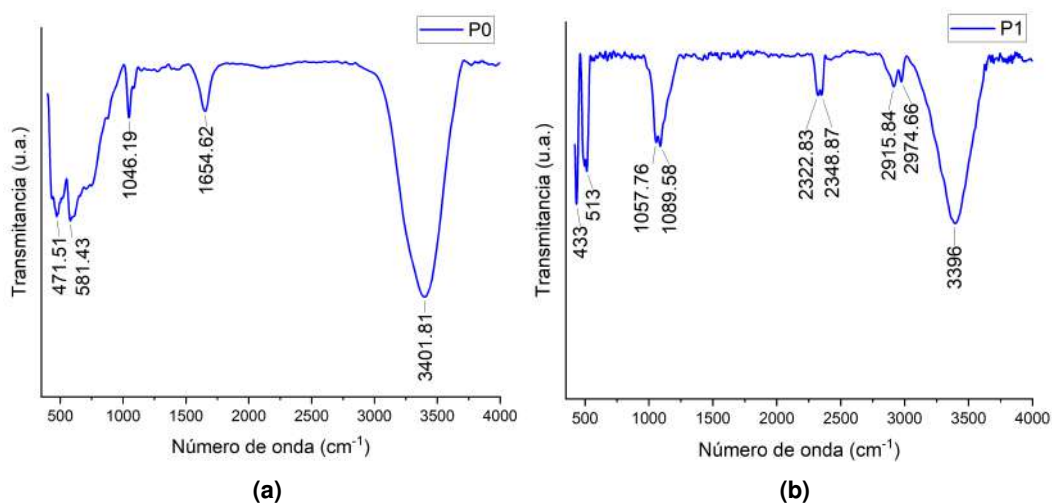


Figura 6.13: (a)-(b) Espectros FTIR de las dispersiones de nano Hojas de MoS_2 P0 y P1 respectivamente.

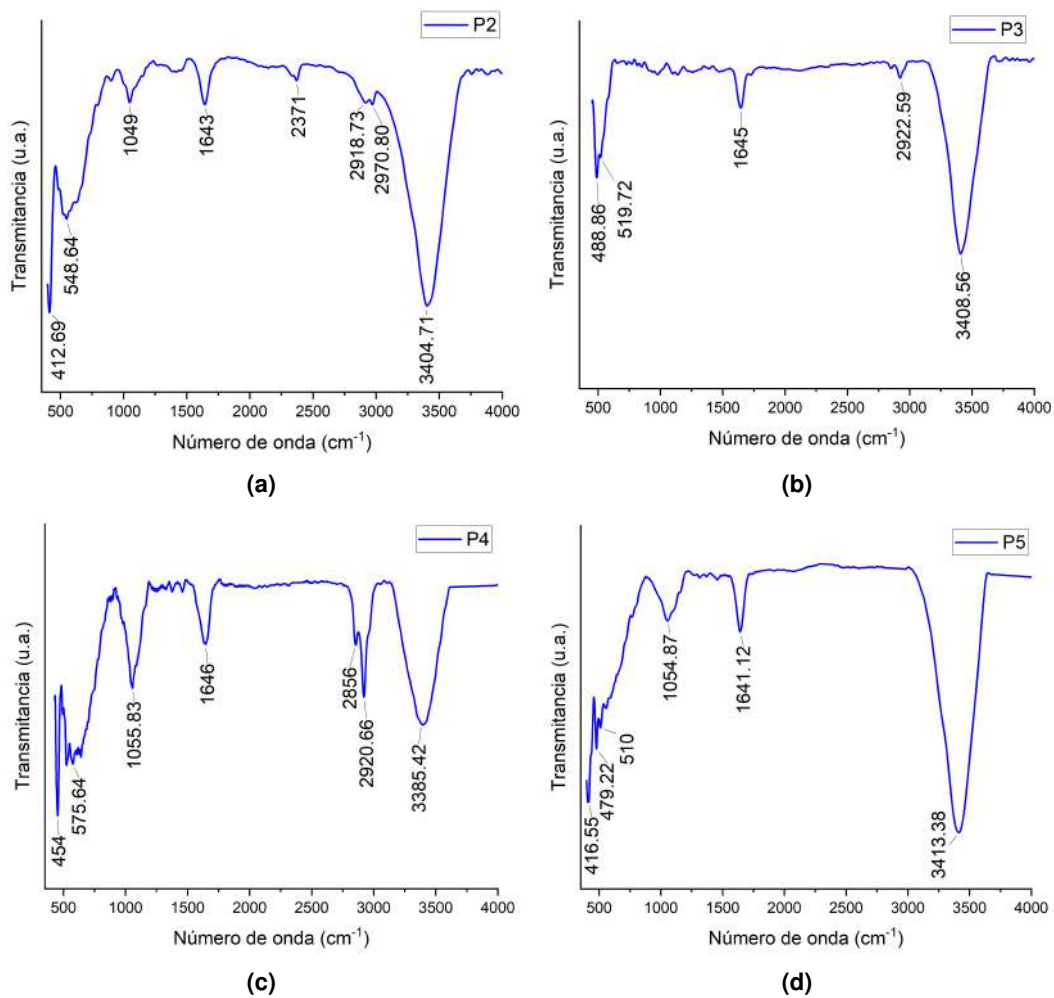


Figura 6.14: (a)-(d) Espectros FTIR de las dispersiones de nanohojas de MoS₂ P2, P3, P4 y P5 respectivamente.

6.4 ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA FABRICACIÓN DE ELECTRODOS

Con la finalidad de determinar los parámetros adecuados para la fabricación de las películas delgadas de MoS₂ que se emplean como electrodos en las uniones moleculares se realizó este estudio preliminar. Así pues, mediante la técnica *drop casting* se depositó sobre mica, gotas de 10 μl de la muestra P3 de manera sucesiva, dejando secar sobre la plancha de calentamiento a 60°C entre cada deposición. La tabla 6.1 resume los resultados donde, en base al porcentaje de recubrimiento promedio, valor determinado mediante el análisis con software WSxM 5.0, se determinó que el máximo recubrimiento (88,40 %) se tiene cuando se deposita 25 μg de muestra.

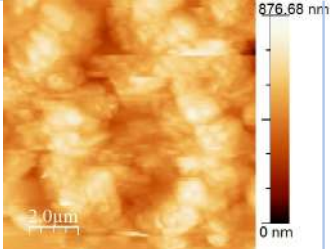
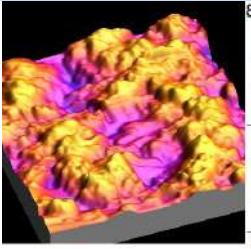
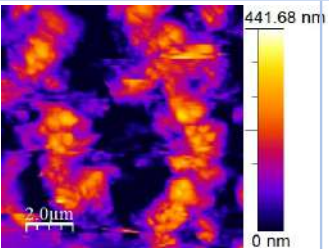
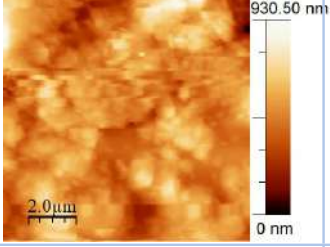
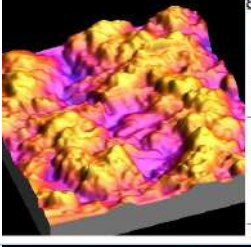
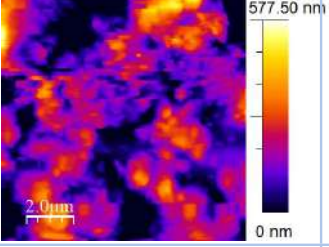
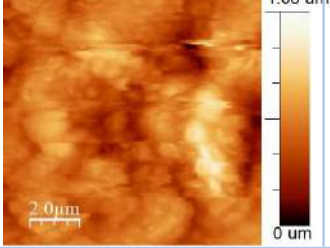
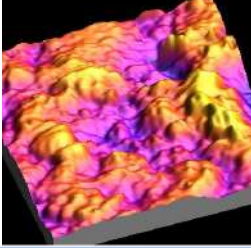
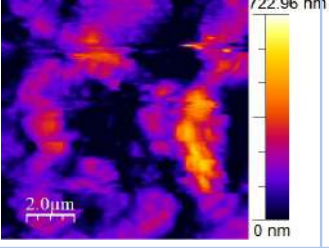
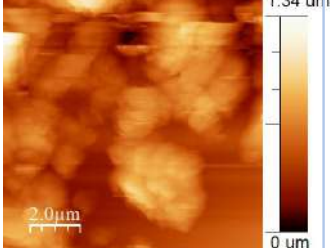
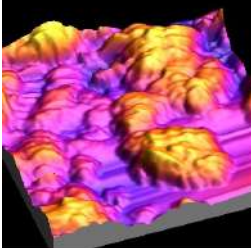
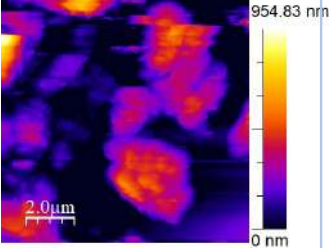
Masa [μg]	Imagen AFM 2D	Imagen AFM 3D	Representación contrastada	Recubrimiento promedio
22				83,02 %
25				88,40 %
28				83,04 %
28				75,63 %

Tabla 6.1: Resultados del estudio de deposición de nanohojas de MoS₂ sobre mica.

6.5 ESPECTROS XPS

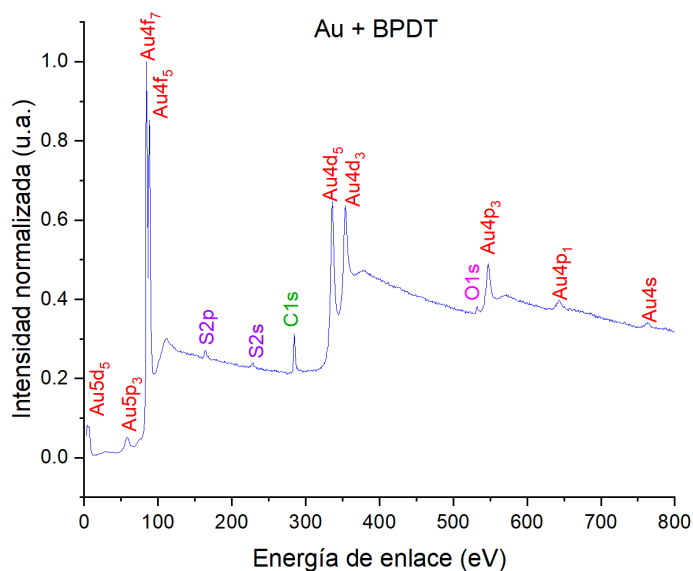


Figura 6.15: Espectro XPS para el electrodo Au-BPDT.

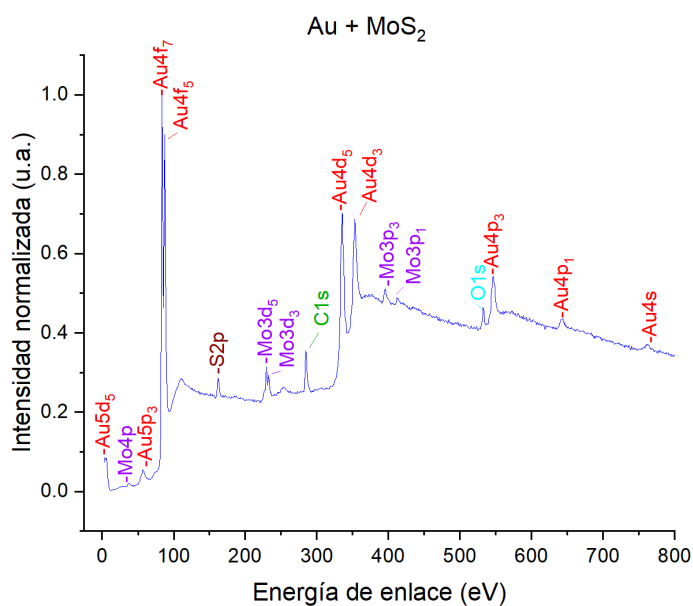


Figura 6.16: Espectro XPS para el electrodo Au-MoS₂.

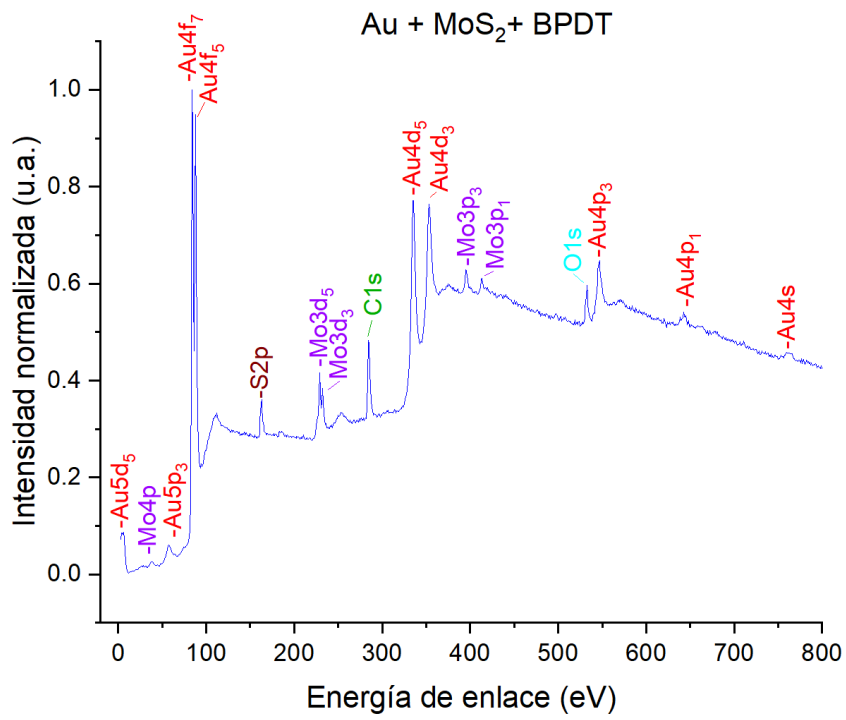


Figura 6.17: Espectro XPS para el electrodo Au-MoS₂-BPDT.

6.6 HISTOGRAMAS DE CORRIENTES DE LA UNIÓN MOLECULAR AU-BPDT-MOS₂

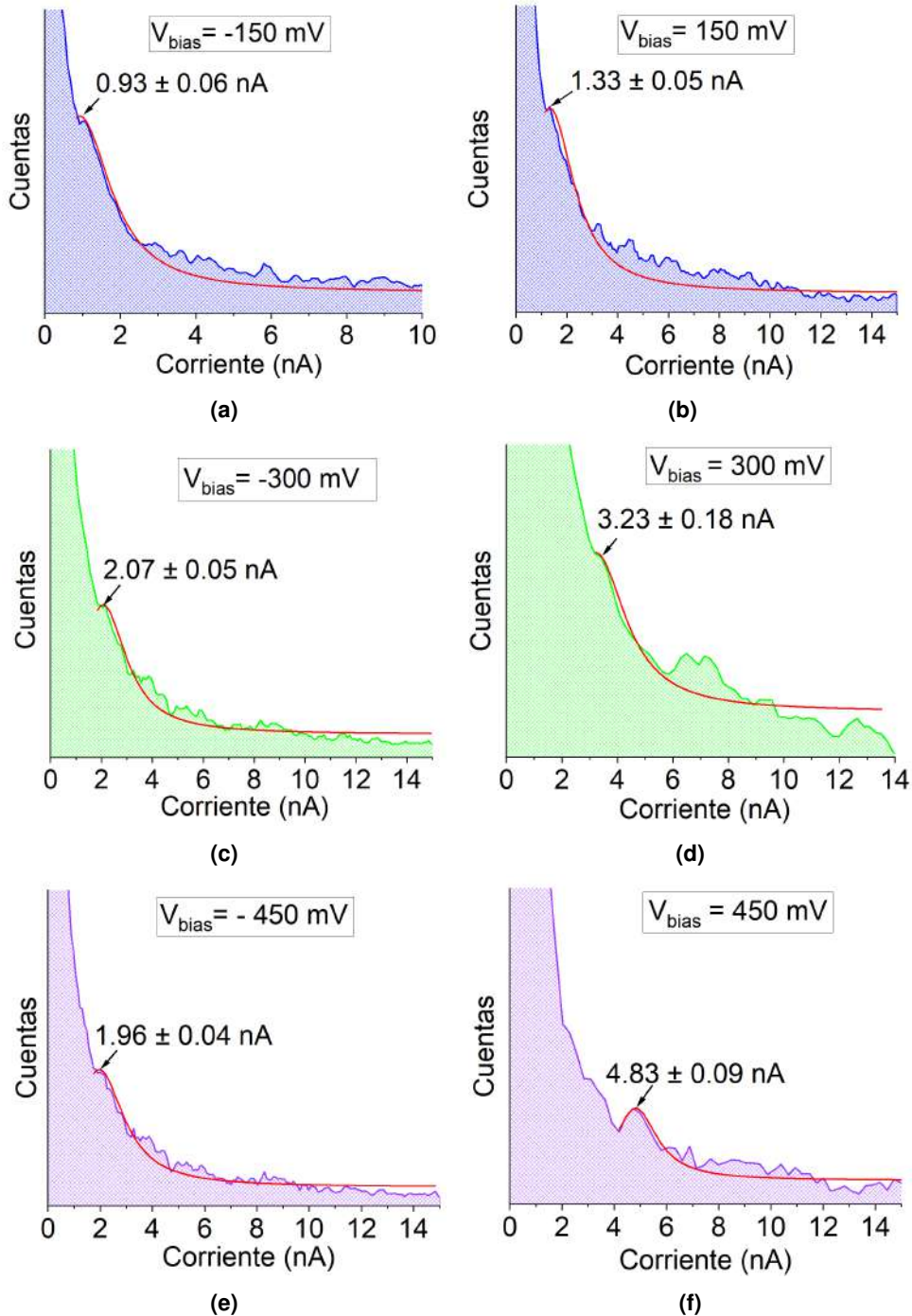


Figura 6.18: (a)-(f) Histogramas de corrientes de la unión Au-BPDT-MoS₂ para ± 150 mV, ± 300 mV y ± 450 mV, respectivamente y su ajuste lorentziano.

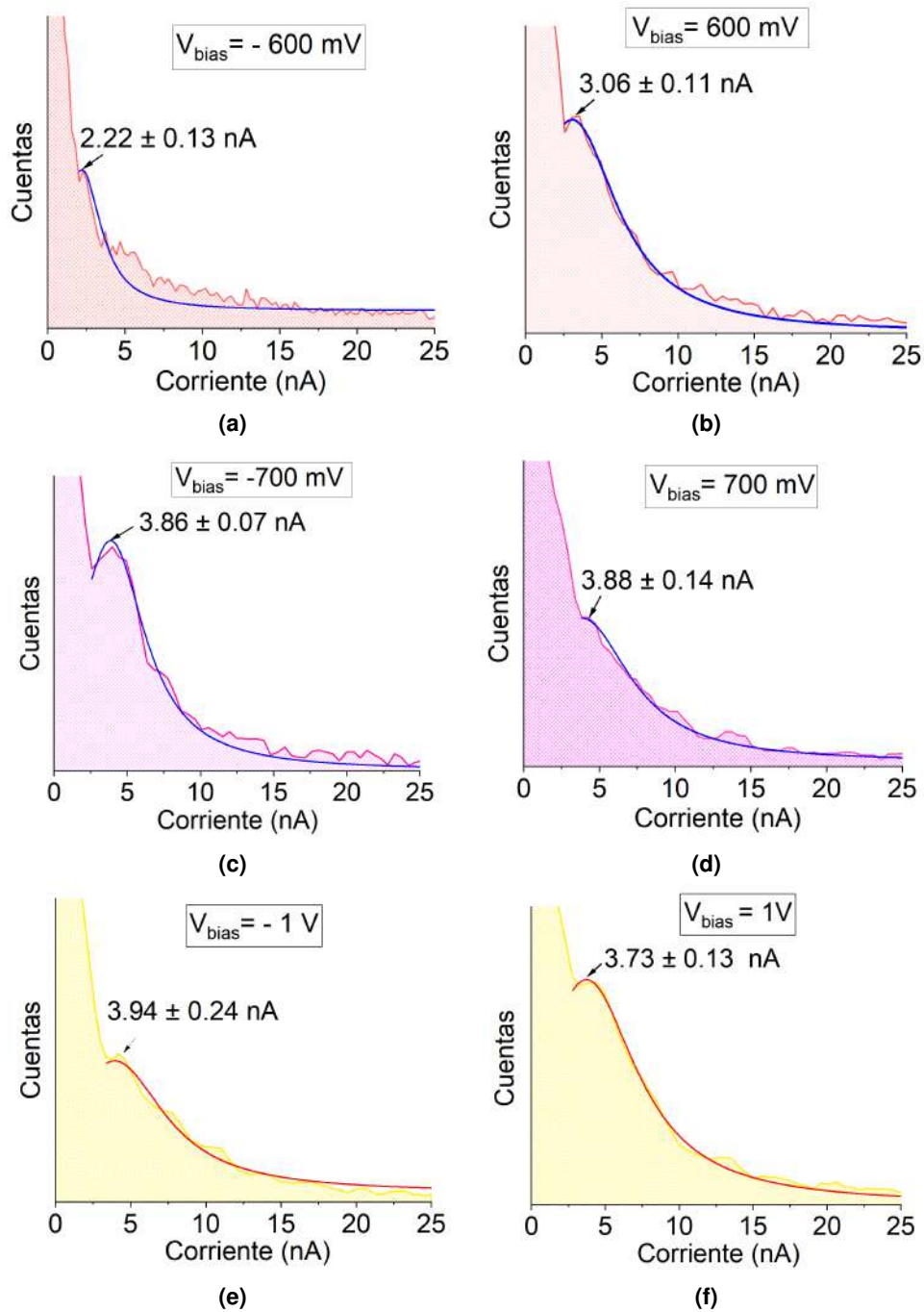
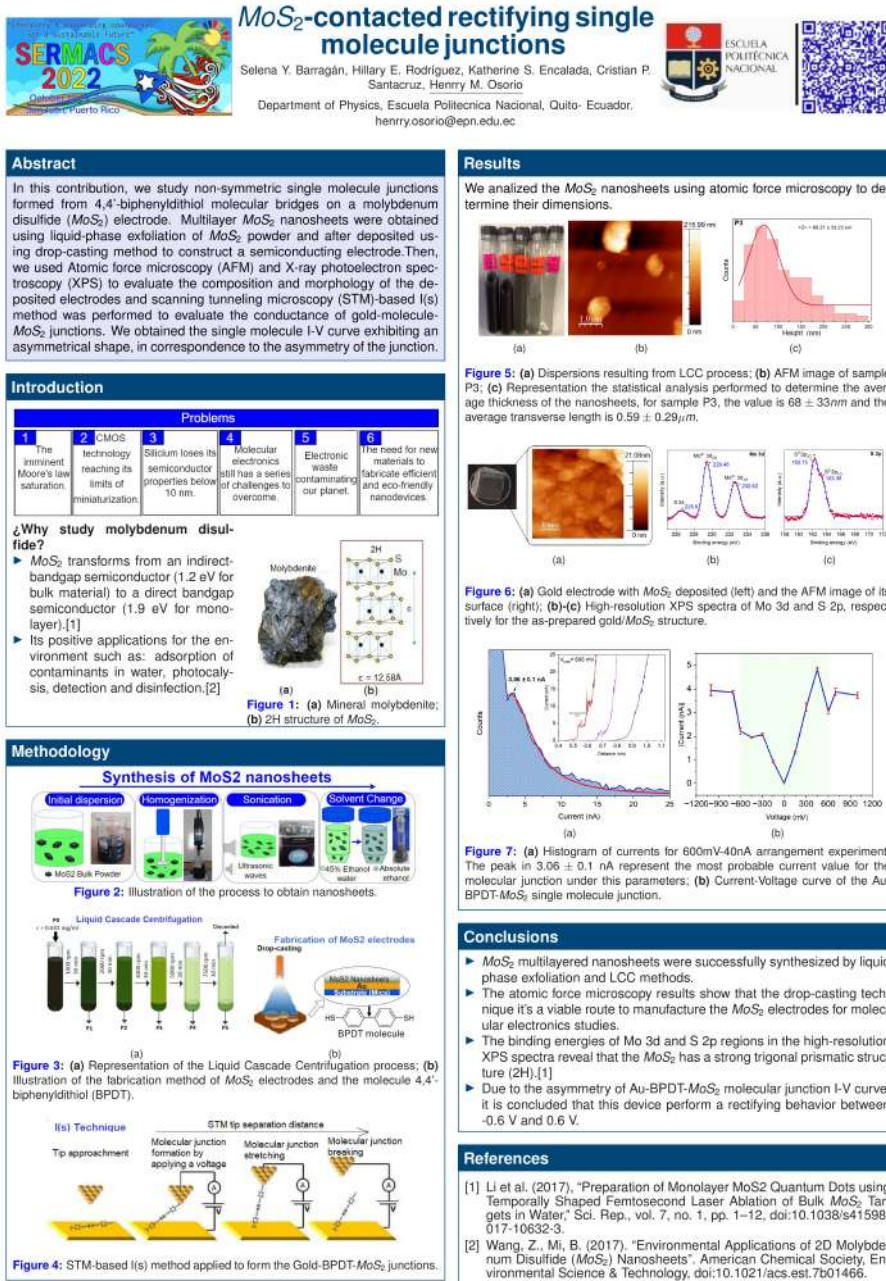



Figura 6.19: (a)-(f) Histogramas de corrientes de la unión Au-BPDT-MoS₂ para ± 600 mV, ± 700 mV y ± 1 V, respectivamente y su ajuste lorentziano.

6.7 PÓSTER DEL CONGRESO SERMACS



6.8 PÓSTER DEL V CONGRESO INTERNACIONAL DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA




*V International Congress of
Nanoscience and Nanotechnology*



MoS₂-contacted rectifying single molecule junctions

Selena Y. Barragán, Hillary E. Rodríguez, Katherine S. Encalada, Cristian P. Santacruz, Henry M. Osorio

Department of Physics, Escuela Politécnica Nacional, Quito- Ecuador.
selena.barragan@epn.edu.ec

Abstract


In this contribution, we study non-symmetric single molecule junctions formed from 4,4'-biphenyldithiol molecular bridges on a molybdenum disulfide (MoS₂) electrode. Multilayer MoS₂ nanosheets were obtained using liquid-phase exfoliation of MoS₂ powder and after deposited using drop-casting method to construct a semiconducting electrode. Then, we used Atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to evaluate the composition and morphology of the deposited electrodes and scanning tunneling microscopy (STM)-based I(s) method was performed to evaluate the conductance of gold-molecule-MoS₂ junctions. We obtained the single molecule I-V curve exhibiting an asymmetrical shape, in correspondence to the asymmetry of the junction.

Introduction

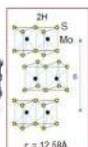
Problems					
1	2	3	4	5	6
The imminent Moore's law saturation.	CMOS technology reaching its limits of miniaturization.	Silicium loses its semiconductor properties below 10 nm.	Molecular electronics still has a series of challenges to overcome.	Electronic waste contaminating our planet.	The need for new materials to fabricate efficient and eco-friendly nanodevices.

¿Why study molybdenum disulfide?

- MoS₂ transforms from an indirect-bandgap semiconductor (1.2 eV for bulk material) to a direct bandgap semiconductor (1.9 eV for monolayer). [1]
- Its positive applications for the environment such as: adsorption of contaminants in water, photocatalysis, detection and disinfection. [2]



(a)



(b)

Figure 1: (a) Mineral molybdenite; (b) 2H structure of MoS₂.

Methodology

Obtention of MoS₂ nanosheets


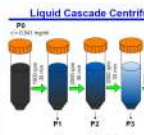



Figure 2: Illustration of the process to obtain nanosheets.

Liquid Cascade Centrifugation



(a)

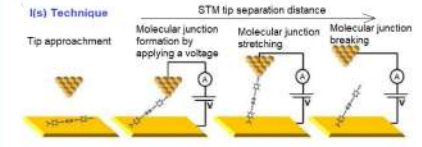
Fabrication of MoS₂ electrodes



(b)

Figure 3: (a) Representation of the Liquid Cascade Centrifugation process; (b) Illustration of the fabrication method of MoS₂ electrodes and the molecule 4,4'-biphenyldithiol (BPDT).

I(s) Technique


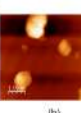
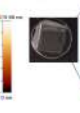



(a)

Figure 4: STM-based I(s) method applied to form the Gold-BPDT-MoS₂ junctions.





Results

We analyzed the MoS₂ nanosheets using atomic force microscopy and statistical analysis was performed to determine the average thickness of the nanosheets, for sample P3, the value is $68 \pm 33\text{nm}$ and the average transverse length is $0.59 \pm 0.29\mu\text{m}$.

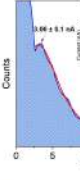
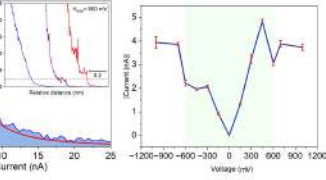
(a) (b) (c)

Figure 5: (a) Dispersions resulting from LCC process; (b) AFM image of sample P3; (c) Gold electrode with MoS₂ deposited (left) and its surface observed by STM (right).

(a) (b) (c) (d)

Figure 6: High-resolution XPS spectra of S 2p region for (a) Au-BPDT, (b) Au-MoS₂, (c) Au-MoS₂-BPDT as-prepared structures and (d) the spectra of Mo 3d for the Au-MoS₂ arrangement.

(a) (b)

Figure 7: (a) Histogram of currents for 600mV-40nA arrangement experiment. The peak in $3.06 \pm 0.1\text{ nA}$ represent the most probable current value for the molecular junction under this parameters; (b) Current-Voltage curve of the Au-BPDT-MoS₂ single molecule junction.

Conclusions

- ▶ MoS₂ multilayered nanosheets were successfully obtained by liquid phase exfoliation and LCC methods.
- ▶ The atomic force microscopy results show that the drop-casting technique it's a viable route to manufacture the MoS₂ electrodes for molecular electronics studies.
- ▶ The high-resolution XPS spectra confirms the self-assembled molecules in the surface of the Au-MoS₂-BPDT electrodes and the binding energies of Mo 3d and S 2p regions reveal that the MoS₂ has a strong trigonal prismatic structure (2H). [1]
- ▶ Due to the asymmetry of Au-BPDT-MoS₂ molecular junction I-V curve, it is concluded that this device perform a rectifying behavior between -0.6 V and 0.6 V.

References

[1] Li et al. (2017), "Preparation of Monolayer MoS₂ Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS₂ Targets in Water." Sci. Rep., vol. 7, no. 1, pp. 1–12, doi:10.1038/s41598-017-10632-3.

[2] Wang, Z., Mi, B. (2017). "Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets". American Chemical Society, Environmental Science & Technology, doi:10.1021/acs.est.7b01466.

Figura 6.21: Póster presentado en el V Congreso Internacional de Nanociencia y Nanotecnología realizado del 14 al 16 de noviembre de 2022 en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Sangolquí-Ecuador.

6.9 RESUMEN PARA EL WORKSHOP NANOANDES 2022

Abstract for NanoAndes Workshop

Authors: Selena Y. Barragán, Henry M. Osorio.

Institution: Department of Physics, Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador.

Molecular electronics, in which a single molecule is oriented between two electrodes to create a nascent device, has the potential to overcome the difficulties encountered during top-down scaling of conventional silicon technology. While metallic electrodes have been commonly used to study the charge transport in molecular junctions in detail, the use of semiconducting electrodes has attracted growing attention due to the occurrence of new properties in the junctions, such as current rectification. In this contribution, we study non-symmetric, single-molecule junctions formed from 4,4'-biphenyldithiol molecular bridges on a molybdenum disulfide (MoS_2) electrode. Multilayer MoS_2 nanosheets were obtained using liquid-phase exfoliation of MoS_2 powder and after deposited using drop-casting method to construct a semiconducting electrode. Atomic force microscopy (AFM) was used to evaluate the morphology of the deposited electrodes and scanning tunneling microscopy (STM)-based $I(s)$ method was performed to evaluate the conductance of gold-molecule- MoS_2 junctions. We obtained the single molecule I - V curve exhibiting an asymmetrical shape, in correspondence to the asymmetry of the junction. In summary, this study paves the way for the use of MoS_2 semiconducting nanoelectrodes to promote rectifying molecular junctions.

Keywords: Molecular electronics, Molybdenum disulfide, Atomic Force Microscopy, $I(s)$ technique, Scanning Tunneling Microscopy