

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**TRANSPORTE DE CARGA EN UNIONES MOLECULARES NO CENTRO
SIMÉTRICAS ORO - MOLÉCULA - GRAFENO**

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PEDRO FRANCISCO ORTIZ COSTA

pedro.ortiz@epn.edu.ec

DIRECTOR: HENRRY OSORIO CALVOPIÑA, PhD

henry.osorio@epn.edu.ec

QUITO, MAYO 2023

DECLARACIÓN

Yo, Pedro Francisco Ortiz Costa, 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.

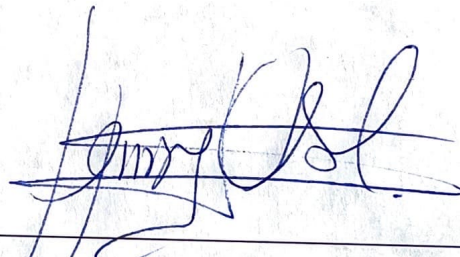
La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.



Pedro Francisco Ortiz Costa

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Pedro Francisco Ortiz Costa, bajo mi supervisión.



Henry Osorio Calvopiña

DIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, Ana y Gustavo por su apoyo y cariño incondicionales a lo largo de toda mi vida y toda mi carrera. Gracias por todo el amor, todos los abrazos, toda la paciencia y todo el sacrificio.

A mi director Henry Osorio, por su amistad y mentoría académica en mi carrera, desde el segundo semestre hasta su culminación con este trabajo. Gracias por el tiempo invertido en la realización y revisión de este trabajo de titulación, y por el trato cordial y amigable que me ha mostrado desde el principio.

Al Laboratorio de Materia Condensada de la EPN y a todos sus integrantes. Un agradecimiento especial a Kathy y al Dr. Cristian Santacruz por su asesoría y ayuda prestadas en la parte experimental de este trabajo de titulación.

A mis amigos de la Universidad: Marlli Andrea, Jackster, Esteban, Dani, Ale, Alejo, Negro y Edi, quienes entre sesiones de estudio y risas me permitieron vivir una experiencia universitaria extraordinaria e irrepetible. Un agradecimiento especial a Yess, con quien crecimos juntos, académica y personalmente, desde el primer semestre hasta el final.

A mis tíos, Cesar y Evelyn por todo el cariño a lo largo de mi vida, en especial durante mi estancia en Quito. Gracias por el apoyo y preocupación a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A mis familiares: mi hermano Daniel, mis abuelos Genoveva, Chayito y Lindbergh, y mis tíos Toño y Maribel.

A la Residencia Universitaria Ilinizas, y a todos los residentes con quienes cruzamos caminos, y que dejaron su huella en mi vida de distintas formas. Un agradecimiento especial a su director Toñín, a quien respeto y admiro como persona y profesional, y a quien considero un verdadero mentor y amigo.

A mis amigos: Emilio, Pedro, Cesar, David, Gorky, Mateo, Santi, Migue, Daniel, Israel, Franklin, Ginell, Nena, Alex y Cirri. Gracias por todo lo vivido y todo lo bebido.

A mis chiquillos: Marilyn, Roberta, Oliver, Negra, Tom, Tom Padre, Petunia y Shiva.

DEDICATORIA

A mis padres y abuelos

A Marilyn

Tabla de Contenidos

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 ELECTRÓNICA MOLECULAR	1
1.2 EL GRAFENO Y SU ROL EN LA ELECTRÓNICA MOLECULAR	5
1.3 UNIONES MOLECULARES NO CENTRO SIMÉTRICAS	8
1.4 OBJETIVOS	10
1.4.1 <i>Objetivo General</i>	10
1.4.2 <i>Objetivos Específicos</i>	10
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS	11
2.1 OBTENCIÓN DE GRAFENO	11
2.2 CONSTRUCCIÓN DE ELECTRODOS	13
2.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOHOJAS Y ELECTRODOS DE GRAFENO	14
2.3.1 <i>Espectroscopía UV-Vis</i>	14
2.3.2 <i>Microscopía de fuerza atómica</i>	15
2.3.3 <i>Microscopía de Efecto túnel</i>	16
2.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNIONES MOLECULARES	18
2.4.1 <i>Autoensamblaje de la molécula orgánica</i>	18
2.4.2 <i>Caracterización eléctrica de uniones moleculares con la técnica I(s)</i>	18
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO OBTENIDO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA	20
3.2 ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CARGA EN UNIONES MOLECULARES	26
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	33
4.1 CONCLUSIONES	33
4.2 RECOMENDACIONES	34
REFERENCIAS	36

Índice de figuras

FIGURA 1.1: ESQUEMA DE UNA UNIÓN MOLECULAR TÍPICA. SE MUESTRA UNA MOLÉCULA ANCLADA ENTRE DOS ELECTRODOS DEL MISMO MATERIAL. _____	1
FIGURA 1.2: ESTRUCTURA MOLECULAR DE UN RECTIFICADOR AVIRAM-RATNER. ADAPTADO DE [7] _____	2
FIGURA 1.3: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS TÉCNICAS STM-BJ Y MCBJ. ADAPTADO DE [14] _____	3
FIGURA 1.4: A) ESTRUCTURA HEXAGONAL DEL GRAFENO. B) APARECIMIENTO DE ORBITALES TIPO π ALREDEDOR DE LA MONOCAPA. _____	5
FIGURA 1.5: MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS _____	6
FIGURA 1.6: DIFERENTES TIPOS DE UNIONES ASIMÉTRICAS: A) ESQUELETO MOLECULAR ASIMÉTRICO. B) GRUPOS DE ANCLAJE DIFERENTES. C) ENTORNO MOLECULAR ASIMÉTRICO D) DISTINTOS MATERIALES DE LOS ELECTRODOS _____	9
FIGURA 2.1: ESQUEMA DEL MONTAJE DE ELECTRODOS _____	12
FIGURA 2.2: ESTRUCTURA DE CAPAS DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO _____	12
FIGURA 2.3: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL AFM _____	15
FIGURA 2.4: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL STM _____	17
FIGURA 2.5: ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA BD _____	18
FIGURA 2.6: ESQUEMA DE LA TÉCNICA $I(s)$ _____	19
FIGURA 3.1: ESPECTRO UV-VIS DE LA DISPERSIÓN DE GRAFENO OBTENIDO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA. EL ARTEFACTO A 400 NM CORRESPONDE AL CAMBIO DE LÁMPARA VISIBLE A ULTRAVIOLETA DEL EQUIPO. _____	20
FIGURA 3.2: IMAGEN REPRESENTATIVA DE 10NM X 10NM OBTENIDA MEDIANTE AFM Y CORTE TRANSVERSAL DE UNA NANOHOJA. _____	21
FIGURA 3.3: DISTRIBUCIÓN DE LONGITUDES (x) Y ESPESORES (z) DE LAS NANOHOJAS DE GRAFENO OBTENIDO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA _____	22
FIGURA 3.4: IMAGEN DE 15NMX15NM REPRESENTATIVA DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO CON 20 CAPAS Y SU RESPECTIVA REPRESENTACIÓN CONTRASTADA. FIGURA 3.5: IMAGEN DE 15NMX15NM REPRESENTATIVA DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO CON 12 CAPAS Y SU RESPECTIVA REPRESENTACIÓN CONTRASTADA. _____	23
FIGURA 3.6: IMAGEN DE 15NMX15NM REPRESENTATIVA DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO CON 20 CAPAS Y SU RESPECTIVA REPRESENTACIÓN CONTRASTADA. _____	24
FIGURA 3.7: IMÁGENES DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS LUEGO DE LA DEPOSICIÓN CON ORO, CON DIMENSIONES A) 200NM X 200NM, B) 10NM X 10NM _____	24
FIGURA 3.8: A) IMAGEN DE 4NMX4NM DE UN ELECTRODO CON GRAFENO OBTENIDA MEDIANTE STM EN EL MODO CORRIENTE Y VOLTAJE CONSTANTE (400MV, 40NA), B) ESTRUCTURA DEL GRAFENO MULTICAPA IDEAL, FORMADO POR EL APILAMIENTO DE LAS MONOCAPAS A Y B. LA ESTRUCTURA HEXAGONAL (ROJO) ES LA OBSERVADA MEDIANTE EL STM. _____	25
FIGURA 3.9: A) CURVAS $I(s)$ REPRESENTATIVAS SIN FORMACIÓN DE LA UNIÓN MOLECULAR B) PROMEDIO $\ln(I)$ VS. S Y SU RESPECTIVO AJUSTE LINEAL. _____	27
FIGURA 3.10: CURVAS CORRESPONDIENTES A LA FORMACIÓN DE LA UNIÓN MOLECULAR PARA A) VOLTAJES POSITIVOS Y B) VOLTAJES NEGATIVOS _____	28
FIGURA 3.11: HISTOGRAMAS DE CORRIENTE PARA DISTINTOS VALORES DE VOLTAJE. A) 300MV B) -300MV C) 450 mV D)-450MV E) 600MV Y F) -600MV _____	29
FIGURA 3.12: GRÁFICAS DE LA CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL VOLTAJE PARA A) EL PICO L Y B= EL PICO L2 _____	30

Índice de Tablas

TABLA 3.1: VALORES DE VOLTAJE Y CORRIENTE MÁXIMA	28
--	----

Lista de acrónimos

- **CMOS:** *Complementary metal–oxide–semiconductor*
- **EM:** Electrónica Molecular
- **CVD:** *Chemical Vapor Deposition* (Evaporación química en fase de vapor)
- **STM:** *Scanning Tunneling Microscope* (Microscopio de efecto túnel)
- **AFM:** *Atomic Force Microscope* (Microscopio de fuerza atómica)
- **EME:** Electrodo-molécula-electrodo
- **STM-BJ:** *Scanning Tunneling Microscope Break Junction* (Unión por ruptura asistida por un STM)
- **MCBJ:** *Mechanically Controlled Break Junction* (Unión por ruptura mecánicamente controlada)
- **HOMO:** *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado de más alta energía)
- **LUMO:** *Lowest Unnoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular no ocupado de más baja energía)
- **UV-Vis:** Ultravioleta-visible
- **BD:** 4-4' Bifenil Ditiol
- **LCC:** Centrifugación en cascada en fase líquida

Resumen

La tecnología CMOS (del inglés *complementary metal-oxide-semiconductor*) es la tecnología vigente en la construcción de componentes electrónicos. La evolución de esta tecnología se ha caracterizado por la constante miniaturización de componentes básicos como los microprocesadores. Sin embargo, esta tecnología se está acercando a los límites de miniaturización, por lo cual se requiere explorar tecnologías nuevas que puedan reemplazarla. La electrónica molecular surge como una alternativa viable a la tecnología CMOS. Esta se basa en la utilización de una o varias moléculas ancladas entre electrodos para construir componentes electrónicos. Históricamente, el desarrollo de esta disciplina se ha basado en utilizar metales nobles como electrodos, pero la electrónica molecular actual explora la utilización de materiales no-metálicos para los electrodos, como el grafeno o el disulfuro de molibdeno. Otro factor de estudio es la introducción de asimetrías en la construcción de arreglos electrónicos, las cuales pueden surgir de asimetrías en los grupos de anclaje, asimetrías en la estructura molecular o de la utilización de diferentes materiales para los electrodos. Este trabajo estudia las características de transporte de carga en una unión no centro simétrica oro-molécula-grafeno. Se utilizó la molécula 4-4' bifenil ditiol (BD) y grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica y mejorado utilizando la técnica de centrifugación en cascada en fase líquida (LCC). Se utilizó espectroscopía UV-Vis para la identificación y medida de la concentración del grafeno. Los electrodos de grafeno fueron elaborados utilizando la técnica *spray coating*. Se utilizó microscopía de fuerza atómica para estudiar la morfología de las nanhojas de grafeno y de los electrodos construidos. Las características de transporte de carga del arreglo oro-BD-grafeno fueron analizadas utilizando un microscopio de efecto túnel, utilizando la técnica $I(s)$, evaluando la conductancia con distintos valores de voltajes y permitiendo construir una curva corriente-voltaje I-V. Los resultados obtenidos muestran que, a pesar de la naturaleza asimétrica del sistema, la gráfica I-V muestra un comportamiento simétrico respecto a 0 V. En resumen, este estudio abre el camino para el uso de nanhojas de grafeno obtenidas mediante exfoliación electroquímica como nanoelectrodos para estudiar el transporte de carga a nivel molecular.

Abstract

The current technology used in the construction of electronic components is the complementary metal–oxide–semiconductor (CMOS) technology. Its evolution has been characterized by a constant miniaturization of basic electronic components, such as microprocessors. However, this technology is approaching the limits at which miniaturization is possible, resulting in the need to explore new technologies which can take its place. Molecular electronics emerges as a viable alternative to CMOS technology. Molecular electronics is based on using one or several molecules anchored between electrodes in order to construct electronic components. Historically, the development of this discipline has been centered around the use of pure metals as electrodes. However, contemporary molecular electronics explores the use of non-metallic materials, such as graphene or molybdenum disulfide. The introduction of asymmetries in molecular junctions is also an interesting area of study. These asymmetries may arise from asymmetries in anchoring groups, asymmetries in the molecular backbone, or from the use of different materials for the electrodes. This work analyses the charge transport characteristics in the asymmetric junction gold – molecule- graphene. The molecule 4-4' biphenyl dithiol was used, along with graphene obtained through electrochemical exfoliation and improved using the liquid cascade centrifugation) (LCC) technique. UV-Vis spectroscopy was used to identify graphene and to measure its concentration. Graphene electrodes were constructed using spray coating. Atomic force microscopy (AFM) was used to characterize the graphene nanosheets' and the electrodes' morphology. Charge transport characteristics of the gold-BD-graphene system were analyzed using a scanning tunneling microscope (STM), using the non-contact technique $I(s)$. The conductance was found by subjecting the system to different voltages, allowing for the construction of the current-voltage, I-V, curve. Results show that despite the asymmetric nature of the system, the I-V curve exhibits a symmetric behavior centered at 0 V. In summary, this study paves the way for the use of electrochemically exfoliated graphene nanosheets as nanoelectrodes to evaluate charge transport at the molecular level.

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1 Electrónica Molecular

Desde su introducción en 1958, los dispositivos electrónicos han sido sometidos a un constante proceso de miniaturización, en línea con la observación empírica formulada por primera vez por Gordon Moore en 1965 (llamada ley de Moore), según la cual se plantea que cada dos años se debe duplicar el número de transistores de un microprocesador [1]. Como consecuencia de la miniaturización de microprocesadores producidos con tecnología CMOS (*Complementary metal-oxide-semiconductor*), actualmente se están construyendo transistores con dimensiones de 10 nm; y en un futuro inmediato se debe reducir más aún esta longitud. Sin embargo, a estas escalas la naturaleza cuántica de los electrones y su efecto en la corriente se torna relevante, pues existen filtraciones de corriente debido al efecto túnel; las cuales afectan el funcionamiento normal de los transistores. Asimismo, se pierden las propiedades semiconductoras del silicio debido a la baja cantidad de átomos que forman el sistema [2]. Frente a este problema, una alternativa propuesta a la tecnología CMOS es la electrónica molecular.

La Electrónica Molecular (EM) se define como el campo de la ciencia que estudia las propiedades eléctricas y térmicas de circuitos cuyos bloques constituyentes son moléculas o arreglos de estas [3]. En línea con esta definición, la EM se basa en la construcción de dispositivos electrónicos anclando una o varias moléculas ordenadas entre dos o tres electrodos. Un circuito típico en EM utiliza moléculas orgánicas, inorgánicas u organometálicas ancladas entre dos electrodos; formando la denominada unión electrodo-molécula-electrodo (EME), denominadas también uniones moleculares, Figura 1.1. Esta unión se logra a través de grupos químicos de anclaje en los extremos de la molécula, los cuales permiten formar la unión molécula-electrodo en cada extremo de la molécula.

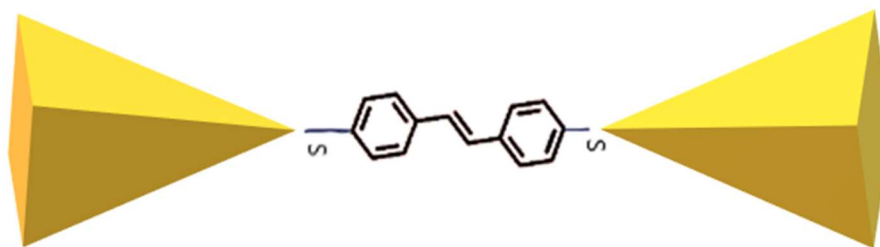


Figura 1.1: Esquema de una unión molecular típica. Se muestra una molécula anclada entre dos electrodos del mismo material.

El nacimiento de este campo se remonta a la década de los 70, en los trabajos de Hans Kuhn y sus colegas. El primer estudio adjudicado a este campo fue publicado por Kuhn y Bernard Mann en 1971, quienes realizaron medidas de conductividad entre monocapas de sales de cadmio en ácidos grasos. Estos estudios demostraron que la conductividad disminuía exponencialmente a medida que el grosor de la monocapa aumentaba, mostrando así que el mecanismo de transporte de carga a través de esta era debido al efecto túnel [4]. En 1974 la primera discusión teórica del transporte a través de una sola molécula es introducida por Aviram y Ratner, Figura 1.2. En este trabajo, se discute la posibilidad de construir rectificadores sencillos basados en una sola molécula dividida en dos partes, un donador y un aceptor (ambos de tipo π) unidos por un puente molecular de tipo σ [5]. Debido a limitaciones tecnológicas, el avance de esta tecnología en los 70 y 80 se limitaba a discusiones teóricas sobre los mecanismos de transporte de carga y de distintas posibilidades de nuevos dispositivos [6].

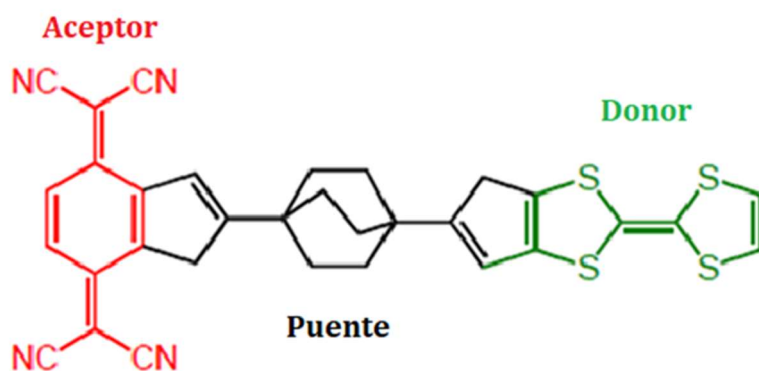


Figura 1.2: Estructura molecular de un rectificador Aviram-Ratner. Adaptado de [7]

El apareamiento del microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM) en los 80 llevó a un eventual desarrollo acelerado de la electrónica molecular en los años 90. Así, entre los aportes más notables a esta disciplina en esta década está el trabajo de Joachim y cols. [8], quienes lograron contactar directamente la punta de un STM con uno de los extremos de una molécula de C_{60} depositada sobre un sustrato metálico, permitiendo medir la resistencia eléctrica de la unión y determinar la transparencia (transmitancia/reflectancia) de esta molécula. Por otro lado, en el trabajo de Bumm y cols. [9] se logró visualizar una molécula de 4,4'-di(fenileno-etinileno)-benzotioacetato incrustada en una monocapa de n-dodecanotiol. La imagen topográfica obtenida permitió concluir que las dos especies distintas presentaban distintos valores de impedancia eléctrica, con la menor correspondiente al 4,4'-di(fenileno-etinileno)-

benzotioacetato. Estos resultados mostraron el potencial del STM en el campo y la validez de la propuesta de usar moléculas para aplicaciones electrónicas.

El campo continuó evolucionando aceleradamente a fines de los 90 e inicios de los 2000. Un grupo de investigadores de Yale en colaboración con un grupo de la Universidad de Carolina del Sur llevaron a cabo un conjunto de investigaciones cuyos resultados ayudaron a entender cómo se podían llevar a cabo mediciones del transporte de carga en este tipo de sistemas, además de proveer perspectivas claves acerca de las propiedades de transporte de diferentes moléculas [10]. Uno de los aportes más importantes de este grupo de investigadores fue el desarrollo de la técnica de unión por ruptura mecánicamente controlada (MCBJ), Figura 1.3, la cual les permitió medir la conductancia a lo largo de una molécula individual de 1,4-bencenoditiol directamente. Esta técnica se estableció como punto de partida para el desarrollo de otras técnicas importantes en la EM [10].

Otro importante avance fue el desarrollo de la técnica de unión por ruptura controlada mediante un microscopio de efecto túnel (STM-BJ), Figura 1.3. Esta técnica fue establecida preliminarmente en un experimento en 1998 conducido por Tao y cols. [11], evolucionando a lo largo de los años hasta finalmente colocarse en el campo como una técnica propiamente establecida en el 2003 [12]. Esta permite crear uniones moleculares al chocar la punta de un STM repetidamente contra el sustrato en presencia de las moléculas de interés, para así determinar la conductancia en la unión molecular. Esta técnica ayudó a lidiar con uno de los problemas más relevantes de la época, la creación de la unión EME de forma reproducible. Esto llevaría a la adopción de la técnica STM-BJ y sus variantes como un protocolo de medición estándar en la investigación del transporte de carga a través de moléculas individuales [13].

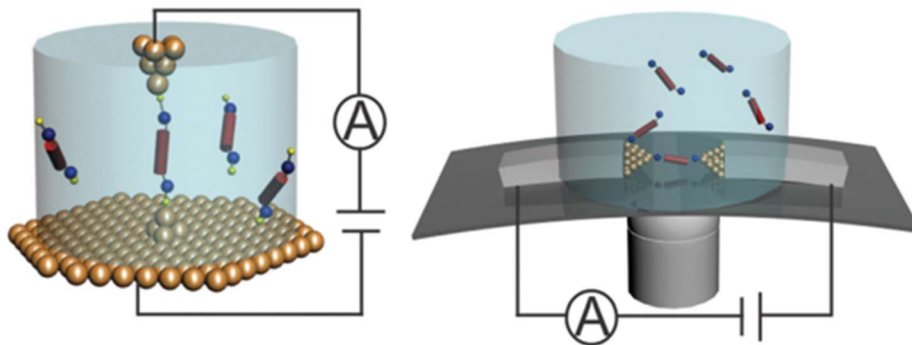


Figura 1.3: Representación esquemática de las técnicas STM-BJ y MCBJ. Adaptado de [14]

Posteriores experimentos han contribuido a la evolución de esta disciplina, buscando resolver varias dudas, incluyendo el rol del puente molecular en el control del transporte de carga dentro de estas uniones. Se destaca el trabajo de Cui y cols. [15], cuyos resultados muestran la relación entre el transporte de carga a través de la molécula individual y la diferencia energética de los niveles moleculares HOMO (orbital molecular ocupado de más alta energía) y LUMO (orbital molecular no ocupado de más baja energía), los cuales son dependientes de cada estructura molecular.

Los desafíos actuales en esta disciplina son varios, entre ellos se tiene: entender el mecanismo de transporte de carga en uniones EME, entender los efectos vibracionales resultantes de la interacción entre grados de libertad electrónicos y vibracionales, entender el rol de la quiralidad molecular [16], el uso de materiales baratos y amigables con el ambiente, entre otros. Estos puntos emergentes de investigación tienen un fin común y central, construir dispositivos moleculares aptos para su uso en equipos electrónicos reales. Uno de los factores claves para convertir esto en una realidad es la utilización de electrodos y moléculas que aseguren la producción en masa de dispositivos robustos, confiables y de alta calidad.

El desarrollo de dispositivos de EM en general se ha basado en la utilización de metales nobles como materiales para los electrodos. Se ha estudiado extensivamente la aplicación de metales como la plata, el platino, el oro, entre otros. Estos metales poseen características claves que les permite ser utilizados en este campo, como la no reactividad química con el aire, una función de trabajo adecuada, y una buena compatibilidad con moléculas orgánicas [17]. Extensos trabajos realizados bajo condiciones controladas han obtenido importantes resultados demostrando la factibilidad de utilizar estos materiales en dispositivos de EM [17, 18, 19, 20]. El oro se destaca como el material de preferencia para la construcción de circuitos de EM. Este material ha permitido el estudio de varias uniones moleculares, particularmente aquellas que usan como grupos de anclaje tioles, aminas, y ácidos carboxílicos [20].

A pesar de las ventajas del oro y los demás metales nobles, existen varios inconvenientes que dificultan su utilización en circuitos de EM. La alta movilidad electrónica a temperatura ambiente, su alto costo, la incompatibilidad con dispositivos basados en la tecnología CMOS y la contaminación ambiental que estos generan son algunas de las desventajas más notables [21, 22]. Estas desventajas han motivado la búsqueda de nuevos materiales que puedan cumplir el rol de estos metales y que tengan las cualidades

necesarias para operar correctamente en este tipo de circuitos, como estabilidad mecánica, química y electrónica a temperatura ambiente, afinidad con distintos grupos de anclaje, bajo costo de fabricación y compatibilidad con el medio ambiente.

Recientemente el uso de electrodos semimetálicos basados en carbono ha generado una mayor acogida, utilizando materiales como los fullerenos, grafito o grafeno. Estos compuestos presentan interesantes propiedades físicas, particularmente eléctricas y son más baratos que los electrodos metálicos. Asimismo, estos electrodos basados en carbono son biocompatibles; por lo que representan una menor fuente contaminante después de la vida útil de los dispositivos. En particular se resalta al grafeno, el cual ha adquirido una gran popularidad en los últimos años, ya que muestra distintas propiedades interesantes como alta conductividad eléctrica y térmica, alta resistencia mecánica, flexibilidad, transparencia, entre otros [23].

1.2 El grafeno y su rol en la electrónica molecular

El grafeno es una red bidimensional en forma de panal de abeja (Figura 1.4a), compuesto exclusivamente de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en una monocapa, unidos entre si mediante enlaces tipo σ . La distancia teórica entre cada par de átomos es de 1.42 Å. El grafeno es un semimetal de banda prohibida nula, es decir, los portadores de carga pueden ser tanto huecos como electrones [24, 25]. El carbono tiene 4 electrones en su capa de valencia, y en el grafeno, cada átomo se une a tres otros mediante enlaces covalentes, dejando un electrón libre. Estos electrones libres son de tipo p, y se encuentran formando una nube electrónica arriba y debajo de la monocapa. La superposición lateral de estos orbitales tipo p genera un gran orbital π , como se muestra en la figura 1.4b.

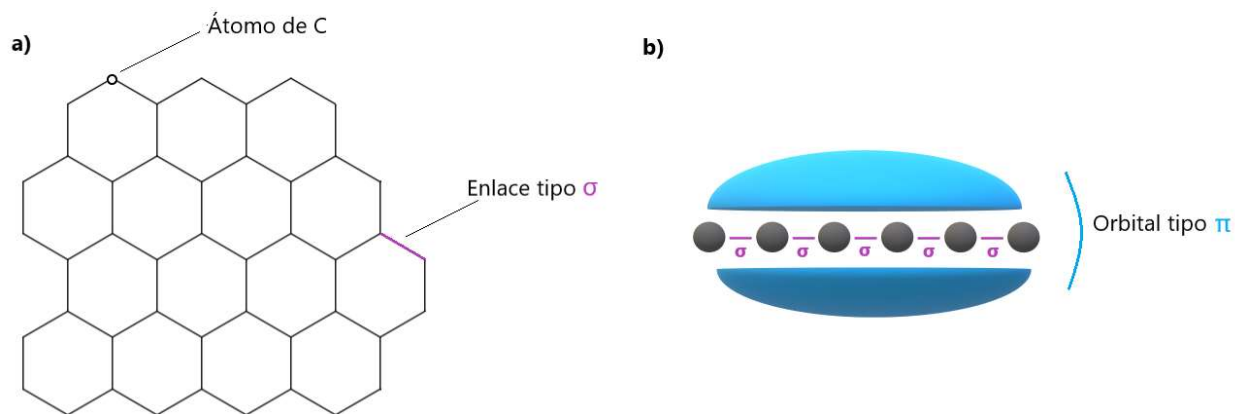


Figura 1.4: a) Estructura hexagonal del grafeno. b) Aparecimiento de orbitales tipo π alrededor de la monocapa.

La estructura fisicoquímica de este material le otorga ciertas propiedades interesantes, incluyendo una alta resistencia mecánica, alta conductividad térmica y eléctrica, considerable flexibilidad, y estabilidad electrónica a temperatura ambiente. Debido a sus valiosas propiedades mecánicas, electrónicas, ópticas y químicas, este material ha sido objeto de una gran cantidad de investigaciones en el campo de la electrónica. Así, se ha utilizado como material para electrodos en dispositivos de memoria [26], transistores de efecto túnel [27], e incluso en células solares [28].

En general, las técnicas de obtención de grafeno y otros nanomateriales se pueden clasificar en dos grandes grupos, Figura 1.5. En las técnicas *bottom-up*, los materiales deseados se obtienen partiendo de componentes más pequeños, ensamblando y uniendo los elementos constituyentes hasta obtener la nanoestructura buscada. Entre estas técnicas, se destaca la evaporación química en fase de vapor (CVD). Para la obtención de grafeno, en esta técnica se utiliza un sustrato metálico delgado, colocado en un horno de vacío a altas temperaturas, dentro del cual se inyecta gas metano. La alta temperatura permite una separación de los átomos del gas y los átomos de carbono se depositan sobre el sustrato formando una capa de grafeno sobre el metal. Esta técnica es de las más estudiadas debido a su aplicabilidad y "relativa" alta calidad de material que se obtiene

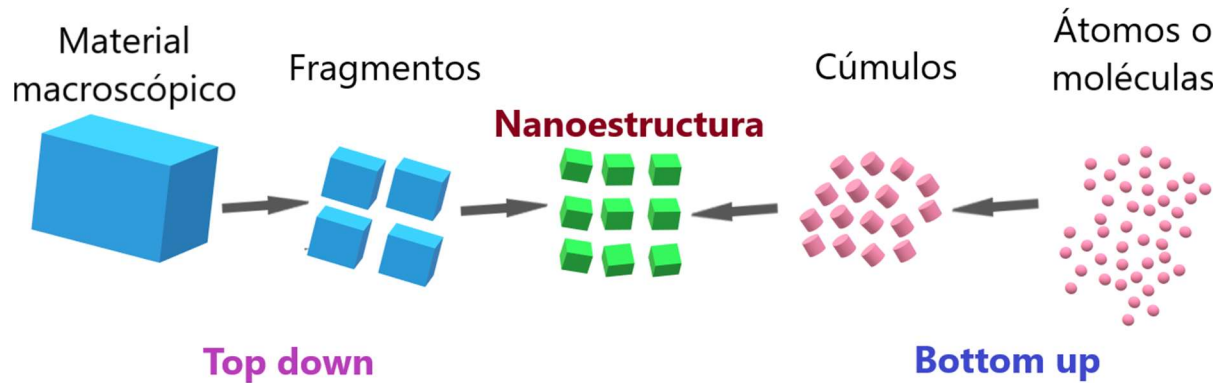


Figura 1.5: Métodos de síntesis de nanoestructuras

[34]; con relativa nos referimos a que, si bien se obtienen grandes áreas con monocapas del material, existen zonas donde se depositan una capa sobre otra, creando multicapas. Aparte de lo anterior, esta técnica presenta dos desventajas importantes: el alto costo asociado con el uso de sustratos metálicos y la imposibilidad de remover la capa de grafeno del sustrato, para una posterior deposición sobre otro sustrato de interés, sin dañarla o comprometer sus propiedades físicas [34, 35].

Por otro lado, las técnicas *top-down* se basan en obtener las nanoestructuras a partir de la reducción de un material macroscópico en estructuras más pequeñas. En el caso del grafeno, partiendo del grafito, se realiza un proceso llamado exfoliación, el cual puede ser de diferentes tipos; entre ellos, la exfoliación mecánica, exfoliación electroquímica, o la exfoliación líquida [35, 36]. Cada método usa diferentes técnicas con el objetivo de romper las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas a las capas del grafito, permitiendo obtener capas de grafeno. Así, con esta metodología se obtiene una dispersión de nanohojas de grafeno formada tanto por monocapas como por multicapas. Estas técnicas deben ser realizadas de tal forma que se obtengan nanohojas de calidad, que puedan mantener su integridad estructural y se evite la agregación entre ellas [37].

Relacionado con los métodos de obtención, las propiedades del grafeno se alteran a medida que se aumenta el número de capas, por ejemplo, existe una deformación de la estructura de bandas, y un aumento del gap energético [31]. La geometría que adquiere el grafeno multicapa es también bastante variada, pues las distintas capas pueden encontrarse apiladas en diferentes formas. Estas geometrías variadas, distintas características topológicas, la presencia de defectos en la estructura, la presencia de impurezas, entre otros, son factores que pueden alterar la disposición física de los electrones en el material, modificando sus propiedades mecánicas y eléctricas [32, 33]. Así, estudios recientes [31] muestran que la resistencia eléctrica por unidad de área aumenta con el número de capas, de manera que un mayor número de capas limita las propiedades eléctricas del grafeno.

En el campo de la EM, existen trabajos que han demostrado que el grafeno se puede utilizar como electrodo en el estudio de uniones moleculares. Por ejemplo, Wang y cols. [38] compararon la densidad de corriente y resistencia de uniones moleculares basadas en grafeno, en oro y en sulfato de poliestireno; encontrando resultados bastante favorables para el grafeno. En este trabajo se observó una mejoría marcada en la obtención de dispositivos moleculares funcionales al utilizar grafeno como material para el electrodo superior, obteniendo una tasa de éxito del 90%, en comparación con el 2% de éxito al construir estos dispositivos sin el grafeno. Por otro lado, Dou y cols. [39] realizaron estudios teóricos analizando la movilidad electrónica a través de uniones moleculares basadas en grafeno, obteniendo que existe una relación fundamental entre las propiedades de transporte de carga y factores como la naturaleza del dispositivo, la posición relativa de los electrodos, y la calidad del contacto al momento de formar la unión molecular. También se destacan los trabajos de Zhang y cols. [40], quienes han

demostrado que se puede utilizar grafeno y oro para la formación de uniones moleculares no centro simétricas, con un bajo coeficiente de decaimiento y uniones moleculares más conductoras si se elige los grupos de anclaje apropiados.

Si bien estos resultados demuestran la posibilidad y ventaja de utilizar grafeno en EM, estos estudios se han visto limitados por la dificultad práctica de obtener grafeno monocapa. Así, los trabajos descritos en el párrafo anterior han hecho uso únicamente de grafeno obtenido mediante CVD. En este contexto, existen varias investigaciones fuera del campo de la EM dedicados a obtener y estudiar las propiedades del denominado "grafeno de pocas capas" [29], el cual, como su nombre lo indica, es un material compuesto por varias capas (desde 2 hasta 10) de grafeno apiladas una sobre la otra; las cuales generalmente se obtienen mediante técnicas de exfoliación. Estas capas se mantienen unidas entre si mediante fuerzas de Van der Waals [30]. Sin embargo, una revisión minuciosa de la literatura muestra que este tipo de grafeno no ha sido usado para el estudio de uniones moleculares.

1.3 Uniones moleculares no centro simétricas

En general, las uniones moleculares más estudiadas tienen configuraciones simétricas, en las cuales ambos electrodos son del mismo material, y las estructuras moleculares y grupos de anclaje mantienen cierta simetría. La relativa facilidad de construcción de las uniones simétricas ha convertido de estas uniones la base para la mayoría de los estudios fundamentales sobre el transporte de carga en las uniones moleculares con moléculas individuales. Esos electrodos usualmente son de oro, pero también existen estudios con plata o cobre [41, 42].

En contraste a estas uniones simétricas se tiene las uniones moleculares no centro simétricas o asimétricas. Estas pueden ser diseñadas utilizando (Figura 1.6) (a) esqueletos moleculares asimétricos, (b) grupos de anclaje asimétricos, (c) un entorno molecular asimétrico o (d) materiales de los electrodos diferentes [43]. El estudio de este tipo de uniones es importante, pues estas configuraciones asimétricas son capaces de generar funcionalidades eléctricas que no se pueden obtener fácilmente en las simétricas, como la rectificación o el almacenamiento de carga [44]. Así, varios estudios han sido realizados con la intención de entender como las propiedades de transporte de carga, como la relación corriente-voltaje, son alteradas al momento de introducir asimetrías.

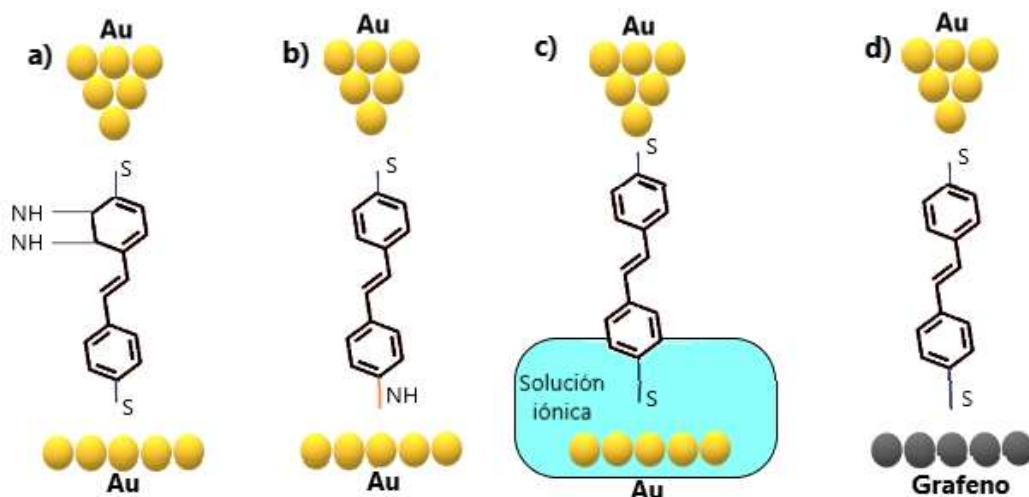


Figura 1.6: Diferentes tipos de uniones asimétricas: a) Esqueleto molecular asimétrico. b) Grupos de anclaje diferentes. c) Entorno molecular asimétrico d) Distintos materiales de los electrodos

Por ejemplo, Martin y cols. [45] encontraron que las configuraciones utilizando moléculas del tipo $(SH-(CH_2)_n-COOH)$ con grupos de anclaje asimétricos exhiben una menor conductancia al compararlos con sus equivalentes simétricos. Por otro lado, Wang y cols. [46] estudiaron la rectificación molecular en uniones asimétricas, y el impacto resultante de la utilización de grupos de anclaje asimétricos, encontrando que existe una fuerte correlación entre la asimetría introducida, a través del uso de distintos grupos de anclaje, y los efectos de rectificación de corriente.

Las uniones moleculares no centro simétricas basadas en la utilización de diferentes materiales para los electrodos también son un área particularmente importante en materia de investigación. Por ejemplo, el trabajo de Kim y cols. [47] se basa en la construcción de uniones moleculares utilizando la técnica STM-BJ, con electrodos de oro y grafito. En este trabajo se utilizaron moléculas de la familia de las oligofenilaminas, demostrando que la conductancia en este tipo de configuraciones decae con la longitud del esqueleto molecular, pero, sobre todo, observando características de rectificación en este tipo de uniones obtenidas gracias a la asimetría de la unión. Paralelamente, el trabajo de He y cols. [48] se ha centrado en el estudio de uniones asimétricas del tipo platino- n-alcanoditiol – grafeno, encontrando que la conductancia decae exponencialmente en función de la longitud del esqueleto molecular, de forma similar que sus contrapartes

simétricas. Adicionalmente a estos, existen varios otros trabajos dedicados a estudiar este tipo de uniones, tanto experimentalmente [40, 49, 50], como teóricamente [40, 43, 51].

El presente trabajo profundiza el estudio sobre este tipo de uniones moleculares, en particular se explora el uso de grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica como uno de los materiales de los electrodos en conjunto con otro electrodo de oro. Además, se estudia el transporte de carga en la unión molecular a distintos potenciales, tanto negativos como positivos, para así determinar la simetría en la curva I-V. La molécula utilizada en este trabajo, 4,4' bifenil ditiol (BD), es simétrica respecto a su centro, y los grupos de anclaje presentes en sus extremos son iguales, de manera que la asimetría se introduce exclusivamente a través de la utilización de dos materiales distintos como electrodos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Caracterizar el transporte de carga en la unión molecular no centro simétrica oro-molécula-grafeno.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar el grafeno mediante exfoliación electroquímica y centrifugación en cascada en fase líquida
- Depositar grafeno sobre oro y caracterizar morfológicamente esta superficie.
- Incubar las moléculas orgánicas sobre el electrodo de grafeno
- Obtener curvas corriente vs distancia a distintos valores de potencial, tanto positivos como negativos.
- Obtener la curva corriente en función del voltaje, I-V, para la unión molecular oro-BD-grafeno.

CAPÍTULO 2: Materiales y métodos

En este capítulo se detalla los procesos y equipos utilizados en el desarrollo de este trabajo.

Se obtuvo grafeno a partir de grafito siguiendo el proceso de exfoliación electroquímica, el cual posteriormente fue caracterizado utilizando diferentes técnicas. Con este material se fabricaron los electrodos para ser utilizados en un microscopio de efecto túnel y realizar las mediciones de las uniones moleculares requeridas.

2.1 Obtención de grafeno

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó grafeno obtenido a partir de la exfoliación electroquímica de láminas de grafito, según el método detallado en [31]. En general, el proceso de exfoliación electroquímica consiste en colocar láminas de grafito en una solución iónica y posteriormente someter este arreglo a una diferencia de potencial. En este proceso, los iones se intercalan entre las capas de grafeno que conforman la lámina de grafito, separándolas y formando nanohojas que quedarán suspendidas en la solución. Estas nanohojas resultantes tienen un número de capas (grosor) y longitudes variables. El producto obtenido a partir de este proceso posteriormente es sometido a un proceso de filtrado para eliminar los residuos de los iones. El resultante es sometido a un tratamiento con ultrasonido para separar las nanohojas expandidas, pero no exfoliadas, y tener un material de mejor calidad y menos capas. Finalmente se realiza un cambio de solvente para asegurar la estabilidad del producto final [31].

Los parámetros específicos de esta síntesis se detallan a continuación y fueron seleccionados en base a trabajos anteriores [31, 52]. Se sumerge un arreglo de 12 pares de ánodos/cátodos de grafito en una solución iónica de ácido sulfúrico 0.1 M en agua desionizada (de resistividad = $18.6 \Omega \cdot \text{cm}$), como se observa en la Figura 2.1. Cada electrodo está formado por un lagarto y una lámina de grafito (de dimensiones 2cm x 1 cm x 1.2 mm). El arreglo se coloca en la solución de manera que las láminas se sumerjan lo más posible, evitando el contacto entre el metal de los lagartos y la solución (esto lleva a un deterioro prematuro de los lagartos y a una contaminación de la solución). Posteriormente, utilizando una fuente de voltaje se establece una diferencia de potencial de 2 V, por 10 minutos. Al aplicarse esta diferencia de voltaje, se crean dos especies de iones: SO_4^{2-} y OH^- . La diferencia de potencial de 2 V permite que los iones más livianos (OH^-) se coloquen entre las capas del ánodo. El voltaje luego se eleva a 10 V, resultando

en una aceleración del resto de iones; entre ellas el SO_4^{2-} , que se intercala entre las capas de grafito gracias a la previa apertura lograda por los iones OH^- . Esta intercalación logra vencer las fuerza débiles de Van der Waals presentes entre las capas y forma nanohojas de grafeno, las cuales quedan suspendidas en la solución acuosa. Este proceso se mantiene indefinidamente, hasta que se observe que la corriente llegue a cero. Cuando esto se cumple, significa que todo el material del cátodo se ha consumido y no queda más grafito por exfoliar.

Una vez consumido todo el grafito, se lava el producto utilizando un filtro de celulosa, una bomba de vacío y agua desionizada. Este proceso permite eliminar los iones de OH^- y SO_4^{2-} presentes en la solución. Se utiliza alrededor de dos litros de agua desionizada. Una vez culminado el lavado, se mide el pH del líquido resultante. Cuando este sea neutro, se puede terminar el proceso y recolectar el material depositado sobre el filtro.

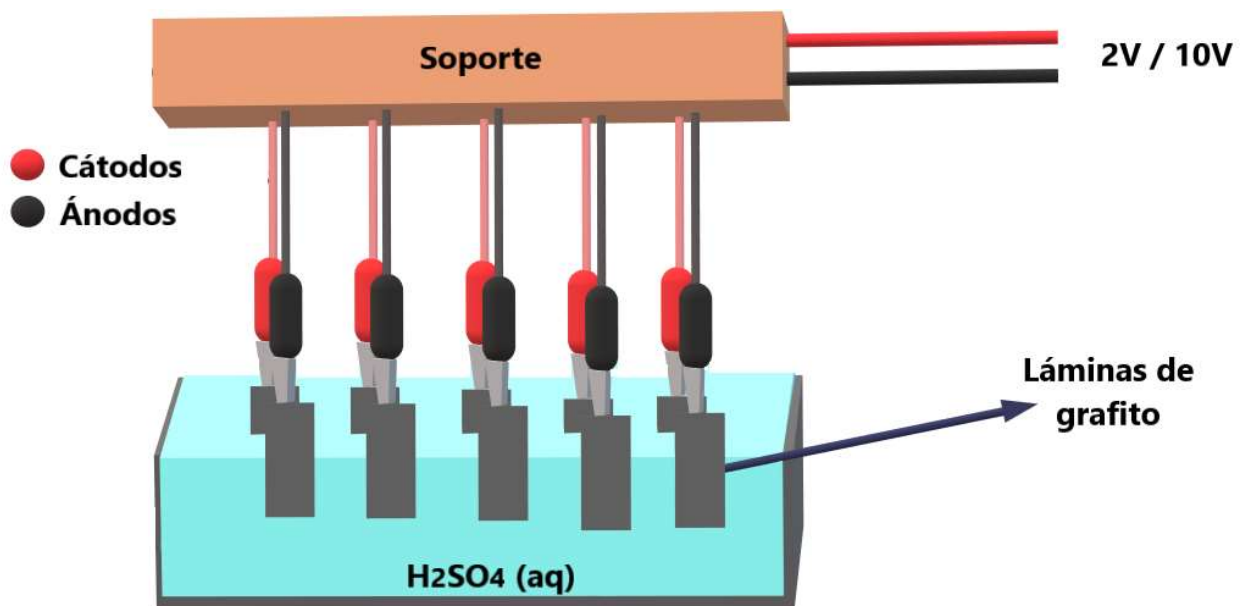


Figura 2.1: Esquema del montaje de electrodos

Después de haber obtenido el material siguiendo el proceso previamente explicado, este producto se dispersa en una solución de 40% etanol 60% agua ultrapura. Luego, esta dispersión se somete a 120 minutos de ultrasonido. Este tratamiento es necesario para separar las capas del material no exfoliado presente en la solución, mejorando la calidad del producto resultante.

Posterior a la sonicación, el material fue centrifugado a 2200 rpm por treinta minutos. Este proceso permite separar el grafito no exfoliado del grafeno, ya que culminada la

centrifugación el grafito precipita al fondo de los tubos de la centrifuga, permitiendo colectar solo el material más liviano (grafeno) suspendido en el sobrenadante.

Una vez separado y desechado el grafito no exfoliado, se realizó un proceso de cambio de solvente, pasando de la solución agua-etanol a una de etanol puro. Este paso fue necesario para garantizar la estabilidad y calidad del material a largo plazo [31]. Para realizar este proceso, se sonicó el material por 10 minutos. Luego este se centrifugó a 7500 rpm por 60 minutos. Luego de este proceso el material precipitado al fondo de los tubos fue colectado y se descartó el sobrenadante, dispersando el material resultante en etanol ultrapuro. Este proceso fue repetido tres veces, eliminando totalmente el agua de la solución resultante.

Para obtener una menor dispersión en el número de capas, el material resultante fue sometido a un proceso de centrifugación en cascada en fase líquida (LCC). Este proceso permitió obtener un material con características uniformes [31]. Para esto, el grafeno polidisperso obtenido fue diluido hasta una concentración de 0.041 mg/ml, y sonicado por 15 minutos. Luego se colocó 18 ml de dispersión dividido en seis tubos Falcon, y se centrifugó esta solución a 1500 rpm por 30 minutos. Terminado este proceso se colectó el sobrenadante y se descartó el precipitado. El sobrenadante obtenido fue centrifugado a 2500 rpm por 30 minutos, desechando el sobrenadante y colectando el precipitado. Este proceso fue repetido varias veces hasta obtener una cantidad utilizable de grafeno "menos disperso".

2.2 Construcción de electrodos

Para el desarrollo de este trabajo se construyó electrodos de grafeno usando el material menos disperso sobre una superficie de oro. Para la obtención del electrodo base de oro se utilizó mica como sustrato. Esta fue exfoliada y luego colocada en un evaporador de oro, y con la técnica de *sputtering* se depositó una película de 50 nm de espesor sobre el sustrato. Una vez culminado el proceso de deposición de oro, se comprobó que existiera continuidad eléctrica en diferentes puntos de la lámina para comprobar que el proceso de *sputtering* fue exitoso. Para esta deposición se utilizó un evaporador marca Quorum, modelo Q150RES.

Una vez construida la lámina de oro, se recortaron cuadrados de $\sim 0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$, y estos fueron adheridos a los porta muestras del STM utilizando pintura de plata. Sobre este electrodo se depositó el grafeno menos disperso utilizando la técnica *spray-coating*, con ayuda de un aerógrafo. Se depositaron 18 capas de grafeno usando una dispersión de concentración 0.11 mg/ml . Los electrodos fueron colocados en una plancha calefactora a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, y se esperó 5 minutos entre la deposición de cada capa, de manera que el etanol se pudiera evaporar entre cada deposición. La estructura de capas de los electrodos puede observarse en la figura 2.2.



Figura 2.2: Estructura de capas de los electrodos de trabajo

2.3 Caracterización de nanohojas y electrodos de grafeno

2.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Toda sustancia en la naturaleza, moléculas, grupos funcionales, sólidos cristalinos, entre otros, tienen cierta distribución de niveles electrónicos, los cuales se encuentran cuantizados. Para promover un electrón de un nivel inferior de energía a uno superior, este debe absorber una cantidad específica de energía, la cual corresponde a la diferencia energética entre ambos niveles. Esta promoción de niveles electrónicos puede darse, por ejemplo, por la absorción de radiación electromagnética. Así, si se analiza la energía que un material absorbe para generar esta promoción, se puede determinar sus componentes.

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica que permite identificar algunos grupos funcionales de moléculas y también encontrar la concentración de una sustancia presente en algún solvente. En esta técnica, se disparan fotones con energías en los espectros ultravioleta y visible (200nm a 800nm) a una cubeta transparente. Esta cubeta contiene una solución de alguna sustancia disuelta en algún solvente. Un detector

colocado al final de la cubeta mide la cantidad de luz que atraviesa la solución y permite construir un espectro de absorción de la muestra.

La concentración (C) se encuentra utilizando la ley de Lambert Beer, que relaciona C con la absorbancia (A), el coeficiente de extinción molar (ϵ) y la longitud de camino óptico (l).

$$A = \epsilon lc$$

2.1

El coeficiente de extinción molar es característico de cada sustancia, y para el grafeno menos disperso corresponde a 1831 mg/, según el trabajo de [31].

2.3.2 Microscopía de fuerza atómica

Esta técnica se utiliza para estudiar las características de granos, fases y capas superficiales en una gran cantidad de materiales como cerámicos, metales, poliméricos, o compuestos orgánicos e inorgánicos [53]. El AFM (Figura 2.3) utiliza un cantiléver con una punta fina (la sonda) para escanear la superficie de la muestra, midiendo la interacción entre la superficie de la muestra y la punta, permitiéndole cuantificar las desviaciones de la posición del cantiléver debido a las fuerzas punta-muestra. Estas desviaciones son detectadas con ayuda de un sistema de deflexión láser. El fotodiodo receptor del haz de luz es altamente sensible a estas desviaciones, lo que permite obtener una resolución en el orden de fracciones de nanómetros.

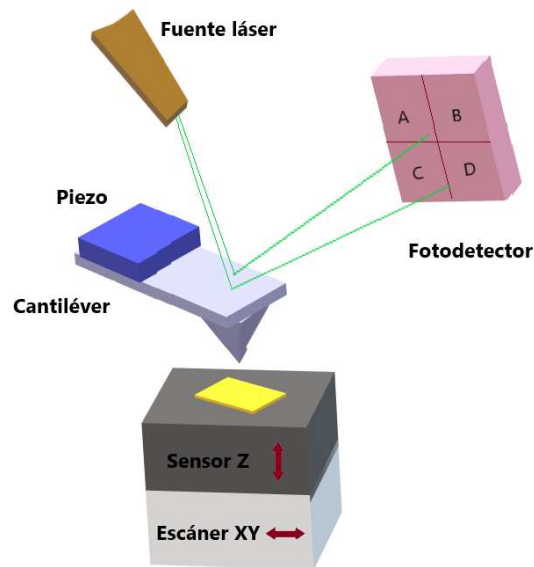


Figura 2.3: Esquema de funcionamiento del AFM

Este microscopio permite tomar imágenes mediante diferentes métodos o modos de imagen. Estos son por contacto, contacto intermitente (o *tapping*) y no contacto. En el modo contacto, la punta de la sonda se encuentra en contacto persistente con la muestra. Este modo es preferido cuando la muestra es relativamente dura y suave, pero se encuentran complicaciones al tratar con superficies rugosas, como dañar la muestra o dañar la punta [53].

Los otros dos métodos, al no mantener un contacto constante con la muestra adquieren la información morfológica de la muestra mediante medición de las fuerzas de interacción de la punta de la sonda y la superficie de la muestra. Tanto en el modo no contacto como en el *tapping*, la punta del cantiléver vibra a su frecuencia natural. En el modo no contacto la punta se mantiene lo suficientemente alejada de la muestra, de manera que esta no toque la muestra en ningún punto. En cambio, con la técnica de *tapping* la punta se acerca lo suficiente tal que el contacto punta-muestra es intermitente. Esto evita que la muestra sea alterada por el proceso de medición.

En este trabajo, se usó un AFM en modo *tapping* para caracterizar la morfología de las nanohojas de grafeno obtenidas mediante los métodos descritos en la sección anterior. También fue utilizada para estudiar el recubrimiento de los electrodos de trabajo al utilizar diferentes números de capas. Para poder analizar la morfología y el recubrimiento, se utilizó mica previamente exfoliada como sustrato sobre el cual depositar las muestras del material.

Para la caracterización morfológica se depositó tres capas del material ($C = 0.041 \text{ mg/ml}$) utilizando la técnica *spray coating* descrita en la sección 1.2, sobre mica previamente exfoliada. Se utilizó una baja concentración de manera que el sustrato no se sature y se pueda evaluar adecuadamente las dimensiones de las nanohojas de grafeno. Además, se utilizó la técnica para comparar el recubrimiento de los electrodos al depositar 12, 16 y 20 capas del material ($C = 0.041 \text{ mg/ml}$).

2.3.3 Microscopía de Efecto túnel

La microscopía de efecto túnel es una técnica que aprovecha el efecto túnel de los electrones para estudiar la superficie de materiales eléctricamente conductores. Para su funcionamiento se utiliza una punta metálica sujeta sobre una muestra (Figura 2.4). Esta muestra debe también ser de un material conductor para que pueda existir transmisión de electrones entre la muestra y la punta mediante el efecto túnel. Al realizar las mediciones, la punta y la muestra son acercadas, dejando una distancia de fracciones de

nanómetros. Las funciones de onda de los electrones en la punta se solapan con las funciones de onda electrónicas de la superficie de la muestra [4]. Esto genera una conductancia finita de túnel. Al aplicar una diferencia de voltaje entre la punta y la superficie, se genera una corriente de túnel [54]. El valor de esta corriente túnel dependerá de la posición de la punta y del valor del voltaje aplicado. La convención más utilizada respecto al voltaje es establecer que la punta se encuentra conectada a una tierra virtual. Al establecer un valor de voltaje mayor a cero, los electrones se mueven desde los estados ocupados de la punta hacia los estado vacíos de la muestra. Si el voltaje es menor que 0, entonces se considera que los electrones se mueven desde los estados ocupados de la muestra hasta los estados vacíos de la punta [4]. Este proceso de medición permite construir imágenes de resolución atómica, y para asegurar la calidad de estas imágenes y la fiabilidad de las mediciones es indispensable mantener el equipo tan rígido cómo sea posible, además de minimizar la influencia vibracional del entorno sobre el STM [54].

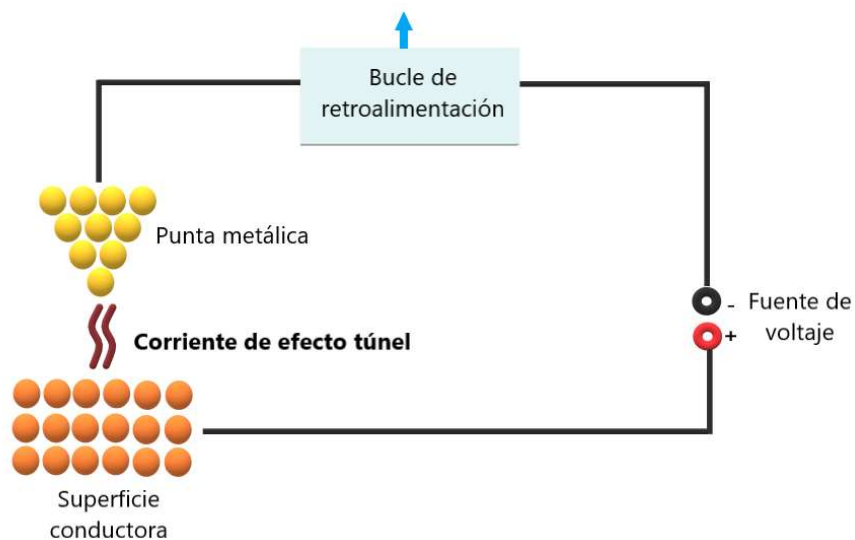


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento del STM

En esta técnica, la punta es acercada a la muestra mediante un sistema de control mecánico accionado por el operador utilizando monitoreo visual. Cuando la punta se ha acercado lo suficiente manualmente, el equipo realiza un acercamiento final. Completado el acercamiento, se establece la diferencia de potencial y se establece el tunelamiento electrónico. Una vez establecida esta corriente de efecto túnel, la posición de la punta se varía según los requerimientos del experimento [54]. Las imágenes de la superficie pueden construirse de dos modos: altura constante y corriente constante. En el primero,

se colectan los cambios a la corriente, mientras que en el segundo se analiza la variación de la posición de la punta (en el eje z) a medida que se recorre la muestra manteniendo un nivel determinado de corriente.

Para el desarrollo de este trabajo y la obtención de imágenes de la superficie se utilizó el modo de corriente constante. Se utilizó un STM marca Nanosurf modelo NaioSTM con una punta de oro.

2.4 Caracterización eléctrica de uniones moleculares

2.4.1 Autoensamblaje de la molécula orgánica

La molécula utilizada en este trabajo, 4,4' Bifenil Ditiol (BD, Figura 2.5) fue depositada sobre los electrodos mediante un proceso de autoensamblaje. El autoensamblaje molecular ha sido descrito como "el ensamblaje espontáneo de moléculas para formar agregados estructurados, estables, unidos de manera no covalente bajo el equilibrio". En este proceso, los electrodos son sumergidos en una solución de la molécula a una concentración dada (2.4×10^{-4} molar) en metanol. Una vez transcurridos 10 minutos, el electrodo es removido de la solución y lavado utilizando etanol al 96% para remover las moléculas que no fueron adsorbidas a la superficie, y secado utilizando nitrógeno gaseoso.

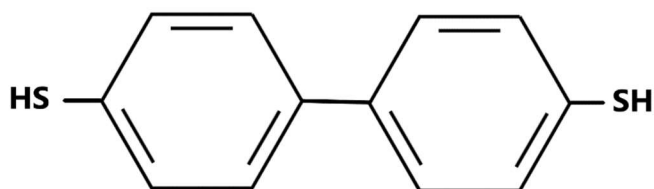


Figura 2.5: Estructura de la molécula BD

2.4.2 Caracterización eléctrica de uniones moleculares con la técnica I(s)

La microscopía de efecto túnel es ampliamente utilizada en el campo de electrónica molecular porque permite la formación "in situ" de uniones moleculares [55]. Para este trabajo se usó la técnica I(s), Figura 2.6. En esta técnica sin contacto, la punta del STM es acercada a la muestra sin llegar a contactar la punta con la superficie del electrodo. Este acercamiento permite proteger el grafeno depositado en el electrodo del desgaste y daño.

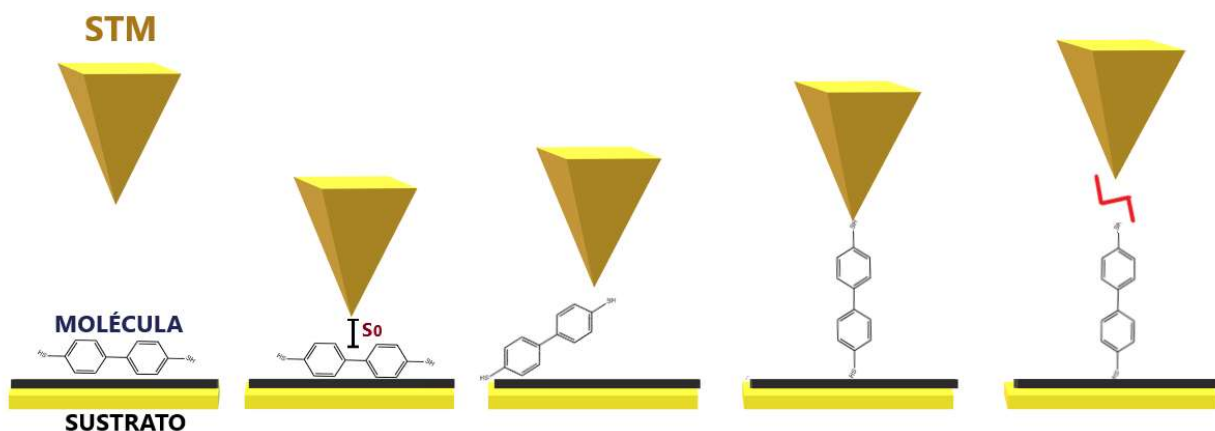


Figura 2.6: Esquema de la técnica $I(s)$

Durante el proceso de medición, la punta se acerca lentamente a la muestra estableciendo una corriente máxima permitida, para luego ser retraída una distancia determinada. En cada punto de este proceso se mide la corriente, permitiendo construir una gráfica de corriente en función de la distancia, s , recorrida por la punta, denominada curva $I(s)$. Si no se formó la unión molecular, la gráfica mostrará solamente el decrecimiento exponencial de la corriente de efecto túnel. Por otro lado, si en algún punto del proceso se produce una unión molecular, esto se verá reflejado en esta gráfica, mostrando una meseta correspondiente a un valor constante de corriente durante cierta distancia. Una mayor longitud de la meseta implica que la unión molecular se mantuvo por una mayor distancia antes de romperse.

Este proceso se repite hasta obtener varios cientos de curvas. Una vez obtenida la cantidad deseada de curvas, se puede construir los histogramas de corriente, en los cuales se puede apreciar el apareamiento de distintos picos de corriente. En este trabajo se utilizó esta técnica con diferentes valores de voltaje con el fin de construir una gráfica de la corriente en la unión molecular en función del voltaje aplicado a la unión, $I-V$.

CAPÍTULO 3: Resultados y discusión

3.1 Caracterización del grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica

Una vez obtenido el grafeno según los métodos explicados en la sección 2.1, las nanohojas fueron caracterizadas mediante distintas técnicas espectroscópicas y microscópicas. Para determinar la concentración de la dispersión de grafeno en etanol, se utilizó espectroscopía UV-Vis. La figura 3.1 muestra el espectro resultante del material obtenido. En este espectro, se puede observar la presencia de un pico de absorbancia en 268 nm, correspondiente a transiciones electrónicas π - π^* del enlace C-C del grafeno. Asimismo, con el valor de la absorbancia a 660 nm y utilizando la ley de Lambert-Beer descrita en la sección 2.3.1, se encontró que la dispersión obtenida contiene nanohojas de grafeno a una concentración de 0.22 mg/ml.

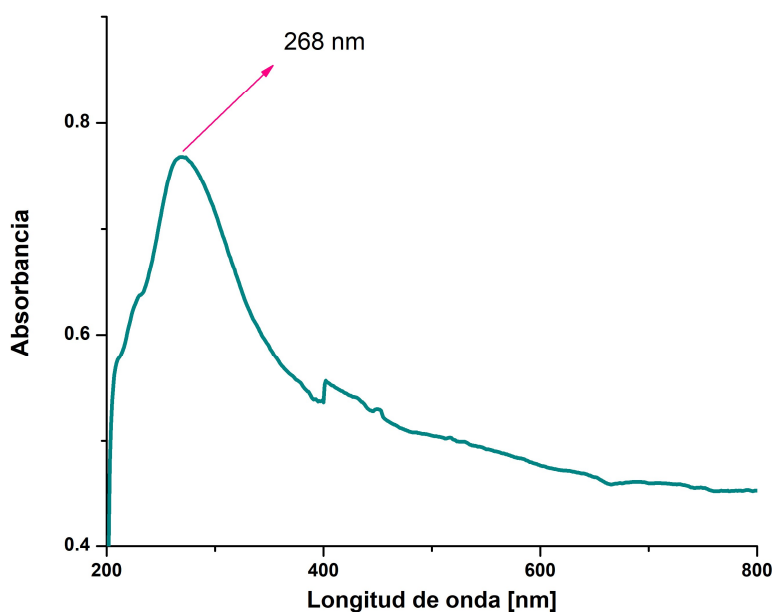


Figura 3.1: Espectro UV-Vis de la dispersión de grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica. El artefacto a 400 nm corresponde al cambio de lámpara Visible a Ultravioleta del equipo.

La morfología de las nanohojas de grafeno fue caracterizada utilizando un AFM. Para ello, se depositó el material obtenido sobre mica previamente exfoliada según se detalla en la sección 2.2. Se utilizaron distintas muestras y se tomaron varias imágenes sobre cada muestra en diferentes regiones. Utilizando el software WSXM 4.0 [57] se determinó la longitud y la altura de cada nanhoja observada en las imágenes. La figura 3.2 muestra una imagen representativa de las nanohojas observadas.

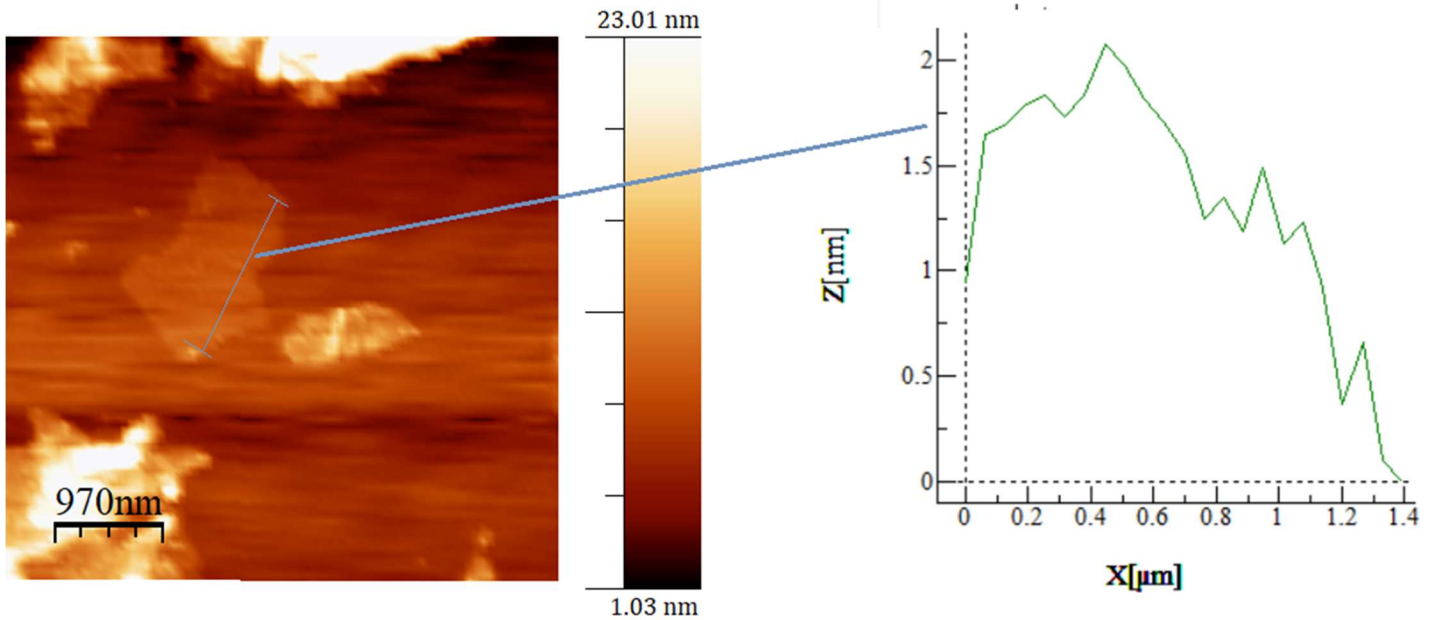


Figura 3.2: Imagen representativa de 10nm x 10nm obtenida mediante AFM y corte transversal de una nanhoja.

Así, se analizaron las dimensiones de un total de 140 nanohojas. Con esta información se construyeron los histogramas correspondientes a la distribución de longitudes y espesores, las cuales se presentan en la figura 3.3. Este análisis permitió concluir que las nanohojas obtenidas presentan una longitud de $1.36 \pm 0.57 \mu\text{m}$, y un espesor de $9.4 \pm 4.1 \text{ nm}$.

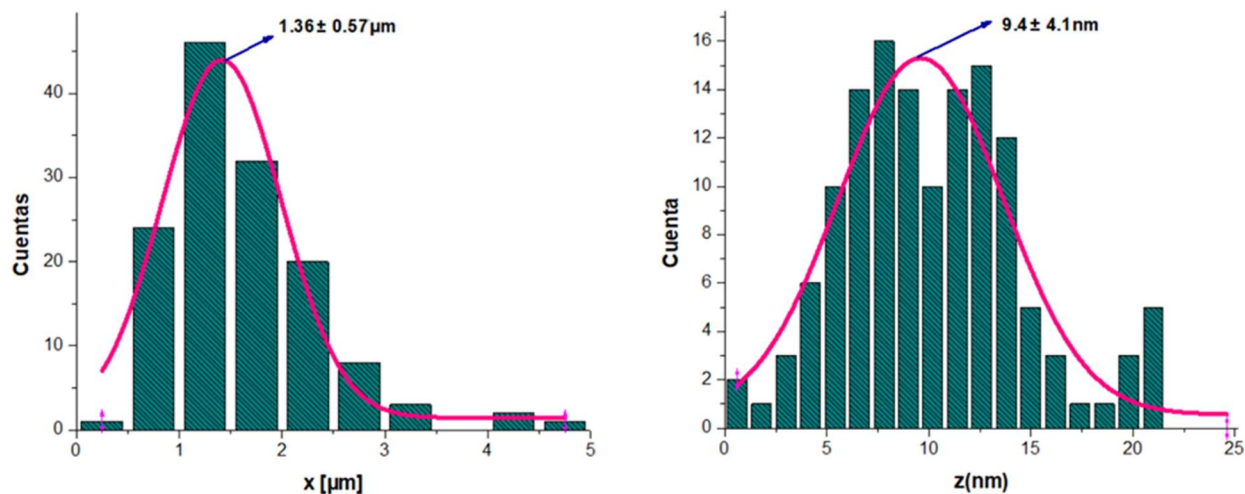


Figura 3.3: Distribución de longitudes (x) y espesores (z) de las nanohojas de grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica

Con las nanohojas de grafeno obtenidas, se procedió a obtener los electrodos de grafeno para su uso en la formación de uniones moleculares. Estos electrodos fueron construidos mediante *spray-coating*, según lo descrito en la sección 2.2. Para evaluar los mejores parámetros para la deposición del grafeno sobre un sustrato de mica, basándose en maximizar el recubrimiento sobre el sustrato evitando la agregación del material, se construyeron varios electrodos con distinto número de capas a una concentración de 0.11 mg/mL. Se fabricaron muestras usando 12, 16 y 20 capas. La morfología de estos electrodos fue analizada mediante AFM. Se tomaron varias imágenes para los tres distintos casos, y utilizando el software WSXM 4.0 se midió el recubrimiento de cada una de estas. El porcentaje de recubrimiento para los tres casos se determinó tomando el promedio de las imágenes. La Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 presentan imágenes representativas de la morfología de la superficie del sustrato después de la deposición. Con cada imagen se ha incluido la respectiva representación contrastada, en donde se observa de mejor manera la superficie recubierta. Para el caso de 12 capas, se encontró un recubrimiento promedio del 27.28%, para 16 capas 76.15% y para 20 capas 82.63%. Se observa que al pasar de 12 a 16 capas el recubrimiento aumenta significativamente. Por otro lado, al pasar de 16 a 20 capas, si bien se observa un ligero incremento en el recubrimiento, también se puede observar la presencia de agregados. Tomando en cuenta estos resultados, se trabajó con electrodos de grafeno obtenidos a partir de una deposición mediante *spray-coating* de 16 capas de nuestra dispersión de grafeno a 0.11 mg/mL, pues

con esta cantidad se tiene un alto nivel de recubrimiento sin comprometer la calidad conductora del material al minimizar la presencia de agregados.

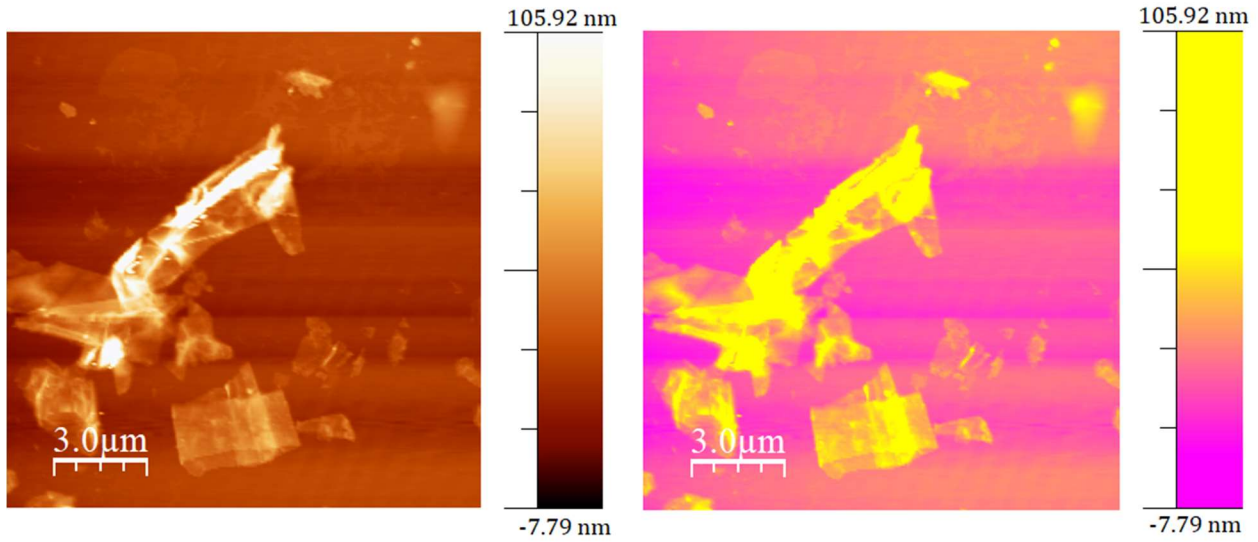


Figura 3.4: Imagen de 15nmx15nm representativa del recubrimiento obtenido con 12 capas y su respectiva representación contrastada.

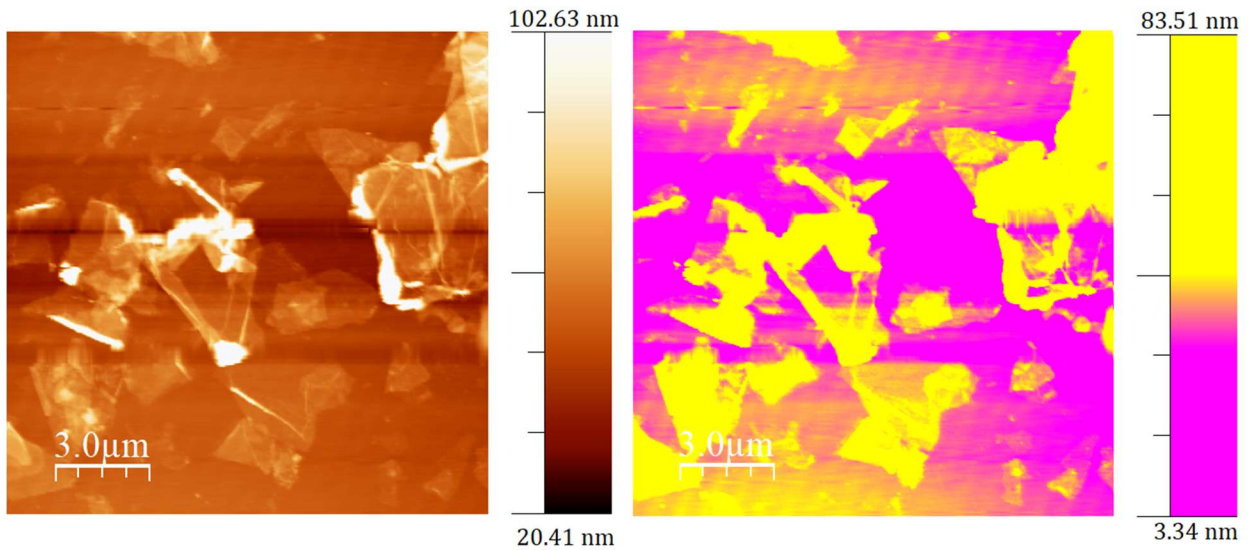


Figura 3.5: Imagen de 15nmx15nm representativa del recubrimiento obtenido con 16 capas y su respectiva representación contrastada.

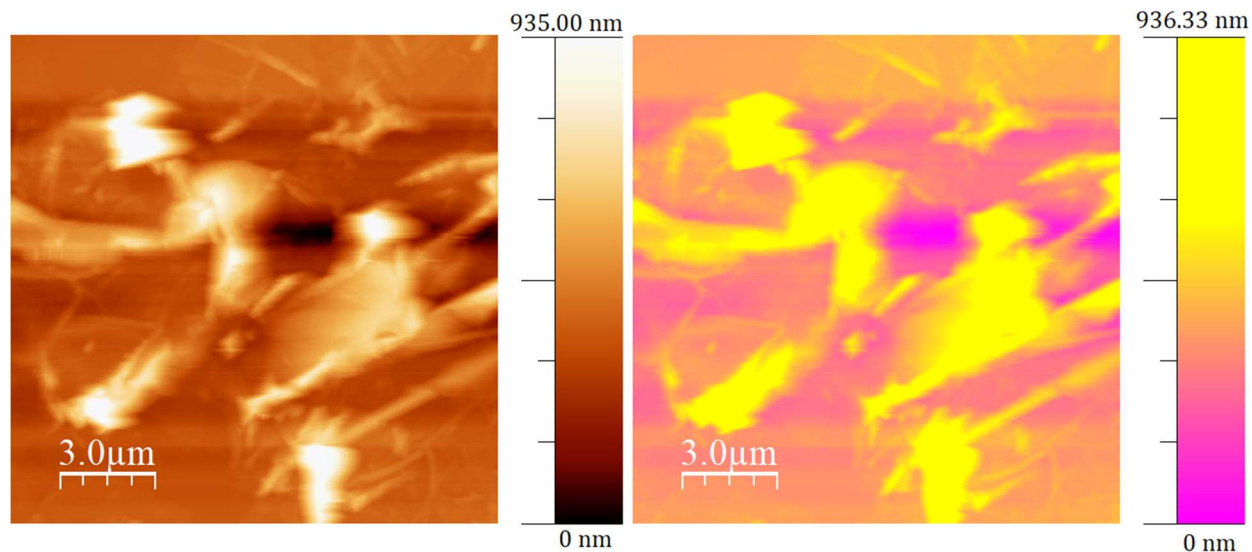


Figura 3.6: Imagen de 15nmx15nm representativa del recubrimiento obtenido con 20 capas y su respectiva representación contrastada.

Con las condiciones determinadas, se depositaron las nanohojas de grafeno sobre un sustrato conductor de oro. Esta deposición fue evaluada mediante STM. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran las imágenes obtenidas de la superficie de oro antes y después de la deposición. Antes de la deposición (Figura 3.7) se puede identificar la presencia de terrazas de oro con orientación [1 1 1], propias del sustrato metálico.

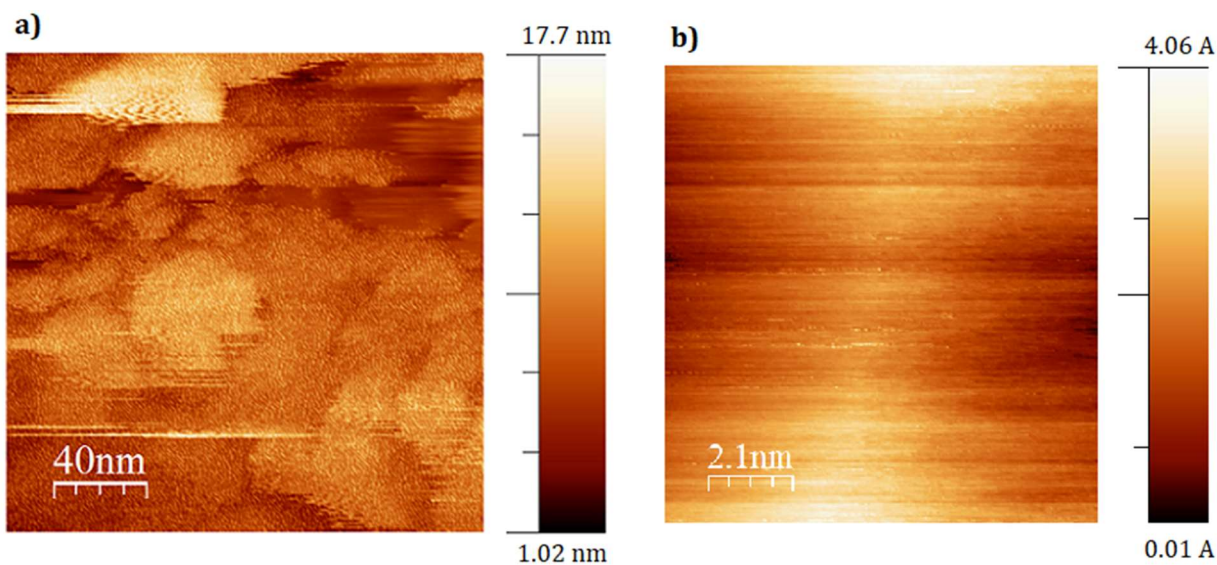


Figura 3.7: Imágenes de la superficie de los electrodos luego de la deposición con oro, con dimensiones a) 200nm x 200nm, b) 10nm x 10nm

Por su parte, después de la deposición (Figura 3.8a) se puede observar la estructura atómica hexagonal propia del grafeno multicapa. Debido a la resolución del equipo, el STM no puede distinguir átomos individuales. La punta del microscopio detecta los lugares donde se ubica un átomo de la primera capa sobre otro de la segunda, correspondiente al hexágono de color rojo en la Figura 3.8b. A partir de la imagen obtenida se realizó varias medidas de esta distancia, encontrando un parámetro de red de la estructura hexagonal promedio de 0.25 nm. Este valor es congruente con el teórico, 0.246 nm [55].

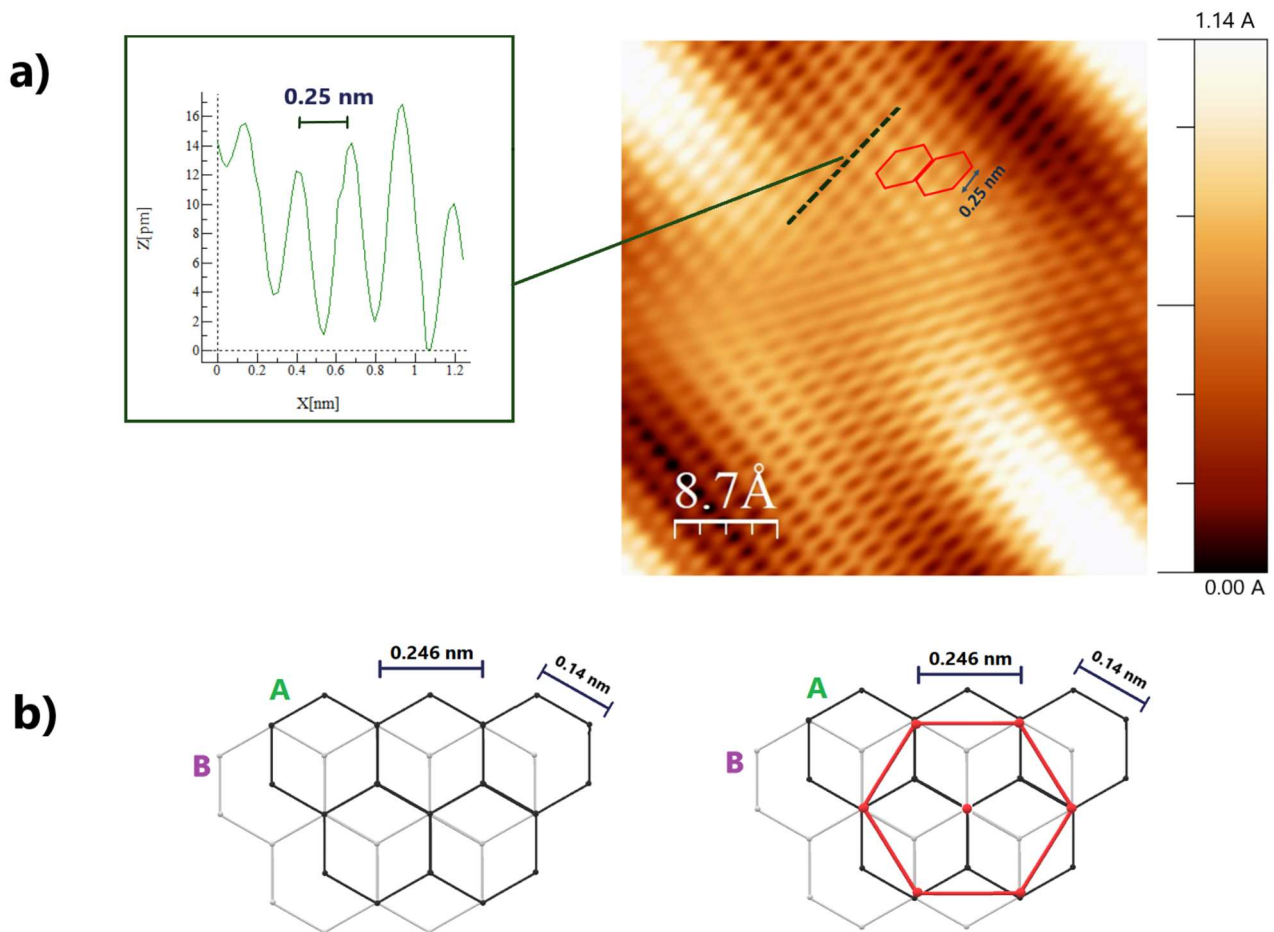


Figura 3.8: a) Imagen de 4nm x 4nm de un electrodo con grafeno obtenida mediante STM en el modo corriente y voltaje constante (400mV, 40nA), b) Estructura del grafeno multicapa ideal, formado por el apilamiento de las monocapas A y B. La estructura hexagonal (rojo) es la observada mediante el STM.

3.2 Estudio del transporte de carga en uniones moleculares

Los electrodos obtenidos a partir de la deposición de grafeno fueron empleados para la formación y caracterización eléctrica *in situ* de uniones moleculares. Para esto, previamente se ensambló la molécula 4,4' Bifenil Ditiol (BD) sobre el electrodo de grafeno según el procedimiento descrito en la sección 2.1. Posteriormente, se utilizó la técnica $I(s)$ para determinar la corriente en las uniones moleculares (uniones grafeno-molécula-punta del STM) a diferentes valores de potencial aplicado entre el sustrato y la punta del STM. Para utilizar esta técnica primero se debe determinar la distancia inicial entre la punta del STM y el sustrato, s_0 a valores definidos de parámetros de ajuste del STM; estos son: corriente túnel que circula entre la punta del STM y el sustrato (I_0) y diferencia de potencial aplicado entre la punta del STM y el electrodo (U_t). Así, para determinar el valor de s_0 , es necesario seguir el siguiente procedimiento [57, 58, 59, 60, 61]:

- i. Obtener curvas de corriente en función de la distancia, $I(s)$, para valores predeterminados de corriente ($I_0 = 40\text{nA}$) y voltaje ($U_t = 600\text{mV}$), y se deben seleccionar aquellas que no presentan unión molecular; es decir, las que presentan un decaimiento exponencial monótono a medida que la punta se aleja del sustrato (Figura 3.9a).
- ii. Generar una representación semilogarítmica, $\ln(I)$ en función de s , del promedio de las curvas $I(s)$ obtenidas (Figura 3.9b). El valor de la pendiente del ajuste lineal de las curvas dentro del rango de interés corresponde al valor de $\frac{d(\ln I)}{ds}$.
- iii. Se aplica la ecuación 3.1; la cual supone que la conductancia en el punto hipotético de contacto entre la punta del STM y la muestra metálica corresponde a un *quantum* de conductancia, G_0 ($G_0 = \frac{2e^2}{h} = 77,5 \mu\text{S}$). Utilizando los valores de $\frac{d(\ln I)}{ds}$, y U_t , se puede encontrar el valor de s_0 .

$$s_0 = \frac{\ln \left(G_0 \frac{U_t}{I_0} \right)}{\frac{d(\ln I)}{ds}} \quad 3.1$$

Siguiendo este proceso, se encontró un valor de $\frac{d(\ln I)}{ds} = 14.79$ para el sustrato de grafeno, y utilizando los parámetros de ajuste previamente establecidos $I_0 = 40\text{nA}$ y $U_t = 600\text{mV}$, se obtiene un valor de $s_0 = 0.48\text{ nm}$. Debido a que la molécula BD presenta una longitud de 1.11 nm , los parámetros de ajuste usados, $I_0 = 40\text{nA}$ y $U_t = 600\text{mV}$, permiten que al aplicar la técnica $I(s)$, la punta del STM forme la unión molecular al inicio de su movimiento (distancia s_0) y finalmente se rompa a medida que la punta del STM se separa del sustrato. Asimismo, la ecuación 3.1 permite ver que la distancia s_0 no sufre cambios si se usan valores diferentes de I_0 y U_t , siempre y cuando se mantenga la misma proporción entre ellos respecto a sus valores originales.

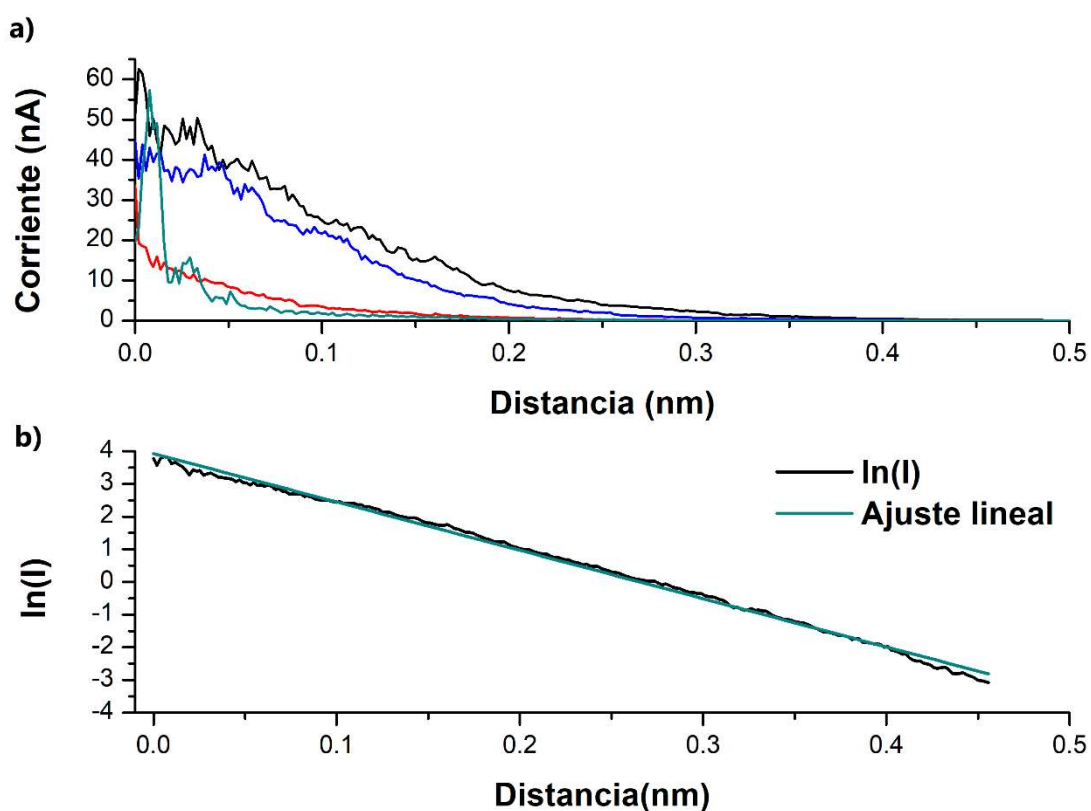


Figura 3.9: a) Curvas $I(s)$ representativas sin formación de la unión molecular b) Promedio $\ln(I)$ vs. S y su respectivo ajuste lineal.

Una vez calibrada la distancia entre la punta del STM y el sustrato, se procedió a aplicar la técnica $I(s)$ para determinar la corriente (I) a través de la unión molecular a distintos valores de potencial aplicado entre la punta del STM y el electrodo (U_t). Para mantener la distancia s_0 constante se debe cambiar tanto voltajes como corrientes en igual proporción; por lo que se usaron los parámetros de ajuste presentados en la tabla 3.1.

V(mV)	I(nA)
600	40
450	30
300	20
-300	-20
-450	-30
-600	-40

Tabla 3.1: Valores de voltaje y corriente máxima

Para cada voltaje se realizaron varias mediciones. Se almacenaron las curvas correspondientes a los eventos en los cuales la unión molecular se formó exitosamente. La figura 3.10 muestra curvas representativas I(s), las cuales muestran la formación de mesetas correspondiente a la corriente que atraviesa la unión molecular.

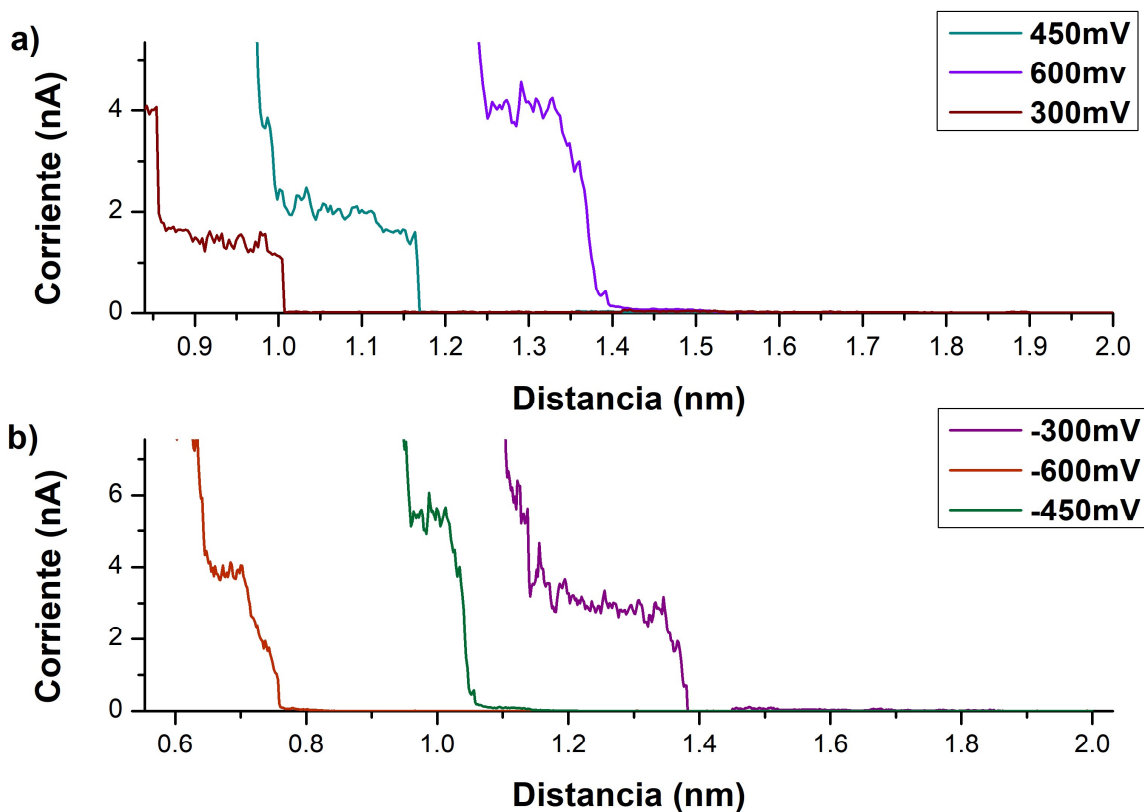


Figura 3.10: Curvas correspondientes a la formación de la unión molecular para a) voltajes positivos y b) voltajes negativos

Finalmente, con un total de 60 curvas para cada voltaje se construyeron los respectivos histogramas. Estos histogramas se presentan en la Figura 3.11.

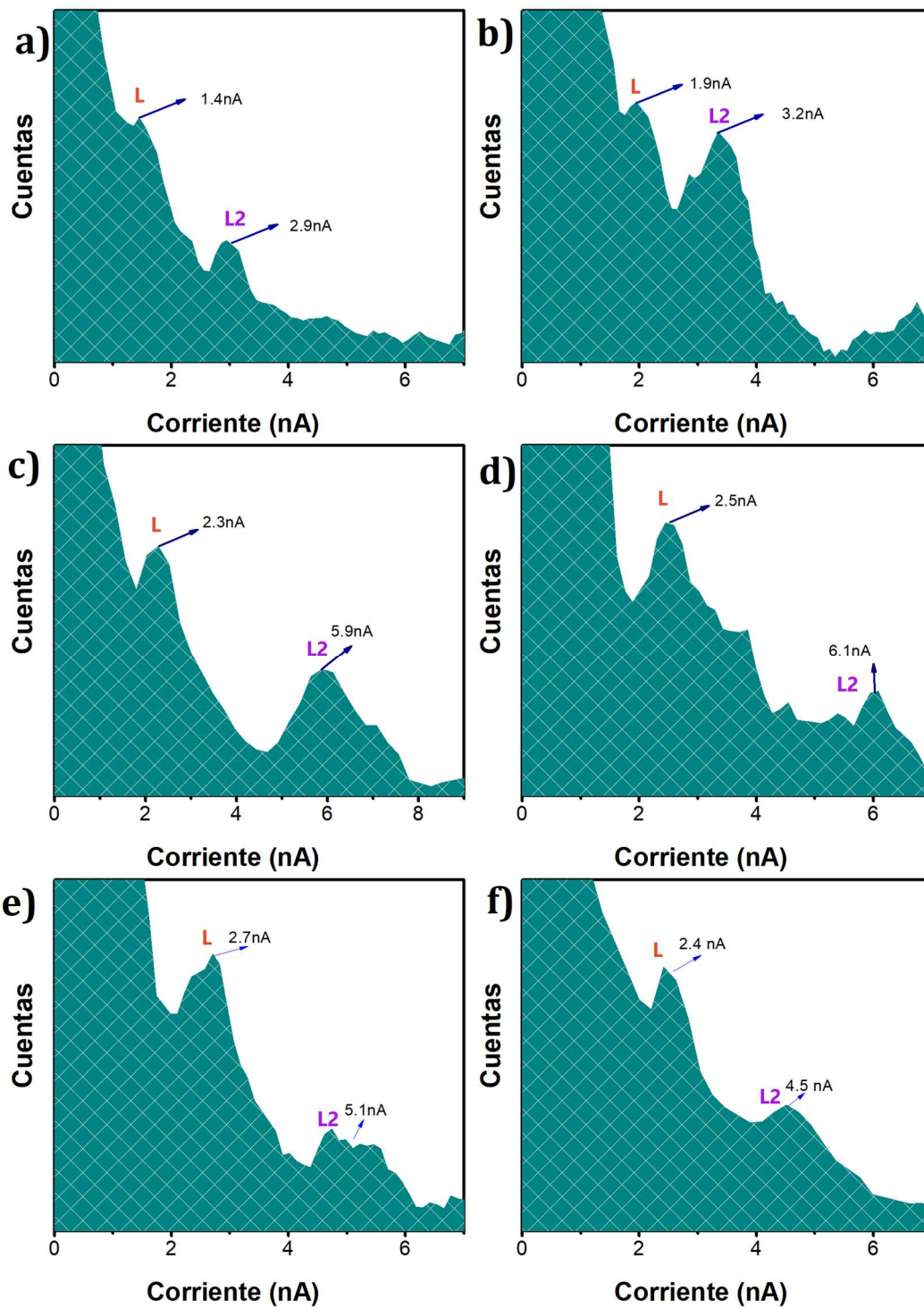


Figura 3.11: Histogramas de corriente para distintos valores de voltaje. a) 300mV b) -300mV c) 450 mV d)-450mV e) 600mV y f) -600mV

Los histogramas de la figura 3.11 muestran la presencia de dos picos. El primero, denominado pico L, corresponde a la corriente a través de una unión molecular formada a partir de una única molécula conectada entre los electrodos; mientras que el de mayor valor, denominado L2, con un valor aproximadamente del doble de L, corresponde a uniones moleculares formadas a partir de dos moléculas paralelas conectadas entre los electrodos [63]. Usando los valores de corriente de cada histograma se construyó la curva I-V para esta unión molecular, mostrada en la Figura 3.12.

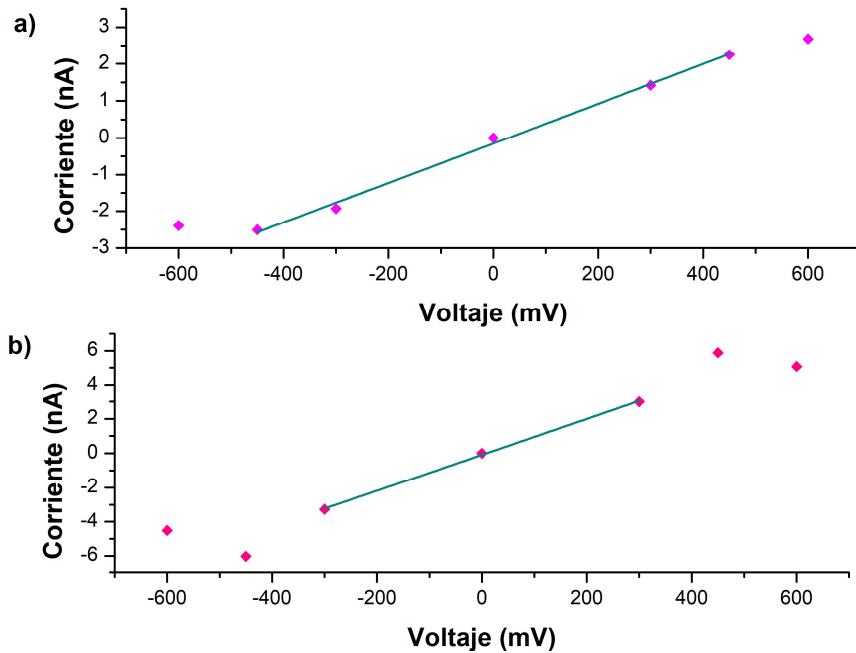


Figura 3.12: Gráficas de la corriente en función del Voltaje para a) el pico L y b) el pico L2

El perfil de las curvas I-V, tanto para la conductancia L como para la L2 es claramente simétrico alrededor de 0 mV y exhibe una forma característica sigmoideal en la región completa analizada que abarca entre -600 mV y +600 mV. En ambas curvas se puede identificar una región pseudolineal, correspondiente al comportamiento óhmico de la unión molecular. Esta región óhmica aparece en el rango entre -450 mV a +450 mV para el pico L y entre -300 mV a +300 mV para L2). En esta región óhmica la conducción sucede mayoritariamente gracias al efecto túnel, reflejando valores de conductancia de 5.38 nS y 10.44 nS para L y L2, respectivamente. Estos valores pueden expresarse en función del quantum de conductancia, G_0 ($G_0 = 2e^2/h \approx 77.5 \mu\text{S}$), resultando en valores de $6.94 \times 10^{-5} G_0$ y $1.34 \times 10^{-4} G_0$ para L y L2, respectivamente. Estos resultados son congruentes con los encontrados en [64] donde se obtuvo un valor de $5.84 \times 10^{-5} G_0$ aplicando la técnica I(s) a la misma unión molecular.

El valor de conductancia en nuestra unión grafeno-BD-oro puede compararse con el valor que exhibe la unión simétrica oro-BD-oro. Con el fin de realizar una comparación rigurosa, compararemos nuestros resultados con los obtenidos bajo la misma técnica, técnica I(s), y usando grafeno obtenido mediante la misma metodología que en nuestro trabajo. Así, el trabajo de Falconí y cols. [64] muestra que la unión oro-BD-oro presenta una conductancia de $11 \times 10^{-5} G_0$, mucho mayor que la conductancia medida en nuestra unión grafeno-BD-oro. Esta diferencia puede explicarse en función del anclaje de la molécula sobre los electrodos. Así, en la unión oro-BD-oro, donde la molécula se ancla sobre cada uno de los electrodos de oro mediante enlaces covalentes fuertes, se presenta una mayor conductancia que la unión grafeno-BD-oro, donde uno de los extremos de la molécula se ancla al electrodo mediante un enlace de Van der Waals. En resumen, la conductancia de las uniones moleculares grafeno-BD-oro es mucho más baja que sus equivalentes unión oro-BD-oro debido al débil acoplamiento en la interfaz molécula-grafeno, tal como se ha visto en uniones similares a base de grafeno depositado mediante CVD.[55]

Con el fin de ampliar la discusión, se puede traer a colación el trabajo de Tao y cols., [55] quienes estudiaron el mismo sistema oro-BD-grafeno, pero obtenido a partir de un electrodo de grafeno depositado mediante CVD, distribuido por *Graphene Supermarket (US)*. En este trabajo, los autores obtuvieron una conductancia de $2.39 \times 10^{-4} G_0$. Aunque a priori, se puede justificar el mayor valor de conductancia debido a la mayor conductividad eléctrica del grafeno depositado mediante CVD, debe considerarse también las distintas geometrías que adopta la unión molecular en la interfaz molécula-electrodo. El anclaje de la molécula puede darse en un sitio plano sobre el electrodo, o en defectos tipo escalera, formados en la superficie del electrodo. Cuando el anclaje se da sobre un sector plano del electrodo, se obtienen valores menores de conductancia, denominados tipo L. Por otro lado, cuando el anclaje se da en defectos tipo escalera donde se tiene una mayor coordinación, la conductancia obtenida presenta un mayor valor, denominada tipo M. [62]

Para finalizar, es importante discutir sobre la simetría de la curva I-V obtenida para nuestra unión grafeno-BD-oro. Estudios previos [47] realizados en uniones moleculares grafito-BD-oro muestran el apareamiento de rectificación de corriente, dando como resultado curvas I-V asimétricas. Aunque, a primera vista, nuestros resultados parezcan contradictorios debido a la similitud entre el grafito y el grafeno, se debe analizar cuidadosamente el proceso del transporte de carga en la unión molecular para entender el origen de este fenómeno de rectificación. Así, la propiedad de rectificación de corriente

aparece no solo cuando se usan dos diferentes electrodos en la unión molecular, sino cuando uno de ellos tiene propiedades semiconductoras. [63, 65] Al aplicar una diferencia de potencial en estas uniones moleculares se genera un cambio en las alineaciones del nivel de Fermi de ambos electrodos, respecto a los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la molécula; [47, 65] pero, asimismo, se da el apareamiento de una barrera de potencial (denominada como zona de depleción) en la unión molécula-semiconductor. Estos aspectos favorecen el transporte de carga en una u otra dirección; la cual va a depender si el transporte de carga es a través del HOMO o del LUMO de la molécula. Así, se ha observado rectificación en la corriente en uniones grafito-molécula-oro [47] (banda prohibida del grafito ~ 40 meV [66]), en uniones MoS₂-molécula-oro [67] y en uniones GaAs-molécula-oro [63, 65]. En base a este análisis, se puede proponer que nuestra unión grafeno-molécula-oro no presenta propiedades de rectificación de corriente debido a que no existe zona de depleción, asociado a la banda prohibida nula del grafeno.

CAPÍTULO 4: Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

- Se obtuvo grafeno a partir de grafito utilizando el método de exfoliación electroquímica. La calidad del material obtenido fue mejorada a través de la técnica de centrifugación en cascada en fase líquida, permitiendo obtener grafeno de pocas capas y de baja dispersión en el tamaño de las nanohojas. La espectroscopía UV-Vis permitió identificar al material al mostrar el pico característico del grafeno en 268 nm. Esta espectroscopía también permitió determinar la concentración del material disperso en etanol, 0.22 mg/ml. Las características morfológicas del material obtenido fueron analizadas utilizando un AFM. Este análisis permitió determinar que la longitud y el espesor de las nanohojas, los cuales presentaron valores de 1.36 ± 0.57 μm , y 9.4 ± 4.1 nm, confirmando la obtención de grafeno de pocas capas.
- La técnica *spray coating* permite la fabricación de electrodos de grafeno, mediante la deposición de nanohojas de grafeno, con un alto recubrimiento y una mínima presencia de agregados al depositar 16 capas del material a una concentración de 0.11 mg/ml. Estos electrodos pueden ser usados para el autoensamblaje de la molécula BD, que incluye un grupo tiol en cada uno de sus extremos.
- Se caracterizó a nivel atómico la morfología del grafeno obtenido mediante STM, observándose la formación de la estructura hexagonal, con un parámetro de red de 0.25 nm, propio del grafeno de pocas capas.
- El equipo STM marca Nanosurf modelo NaoSTM disponible en el Laboratorio de Materia Condensada de la EPN permite el estudio de uniones moleculares mediante la técnica I(s). La técnica I(s) es una técnica de no contacto que permite realizar mediciones de corriente en uniones moleculares minimizando el contacto

con las muestras, protegiendo la integridad estructural de la punta y del sustrato. Esta técnica favorece la formación de uniones moleculares de baja conductancia.

- Mediante la técnica I(s) se obtuvo la corriente en la unión molecular grafeno-BD-oro a distintos valores de potencial aplicado entre los electrodos, en rangos tanto positivos como negativos. Estas medidas permitieron construir la respectiva curva I-V de la unión molecular. La curva obtenida presentó una forma simétrica, lo que demuestra que, a pesar de la asimetría inherente de la unión molecular, no se detectó ningún efecto de rectificación como se ha observado en otras uniones moleculares asimétricas. Además, el análisis de la región pseudolineal (óhmica) de la curva I-V mostró que la conductancia de esta unión es mucho menor que la de su equivalente simétrica oro-BD-oro debido al débil acoplamiento en la interfaz molécula-grafeno.

4.2 Recomendaciones

- Se recomienda realizar más mediciones para cada valor de voltaje para reducir la incertidumbre estadística inherente a este tipo de experimentos, mejorando la calidad de los histogramas obtenidos y expandiendo los tipos de análisis estadísticos realizables.
- Se recomienda realizar el análisis tomando en cuenta más valores de voltaje, incluyendo tanto en la parte lineal para mejorar la estimación de la conductancia como en la zona no lineal para entender mejor el comportamiento eléctrico de la unión en general.
- Se recomienda complementar la técnica I(s) con otras técnicas experimentales que permitan analizar otras geometrías de mayor conductancia para la unión molecular. En particular, la técnica STM-BJ complementa a la I(s) bastante bien, ya que la I(s) tiende a favorecer la formación de uniones de baja conductancia (L), mientras que la STM-BJ favorece las uniones de media (M) y alta (H) conductancia.

- Se recomienda extender este estudio explorando el uso de otras moléculas, sobre todo menos conjugadas, como los alcanos, o de otros materiales bidimensionales no-metálicos como por ejemplo los semiconductores.

Referencias

- [1] Hutcheson GD. The economic implications of Moore's law. In: Into the Nano Era. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2009. p. 11–38.
- [2] Visions for a molecular future. Nat Nanotechnol [Internet]. 2013;8(6):385–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.101>
- [3] Scheer E, Cuevas JC. Molecular electronics: An introduction to theory and experiment: Singapore, Singapore: World Scientific Publishing; 2010.
- [4] Mann B, Kuhn H. Tunneling through fatty acid salt monolayers. J Appl Phys [Internet]. 1971;42(11):4398–405. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1659785>
- [5] Aviram A, Ratner MA. Molecular rectifiers. Chem Phys Lett [Internet]. 1974;29(2):277–83. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1)
- [6] Ratner M. A brief history of molecular electronics. Nat Nanotechnol [Internet]. 2013;8(6):378–81. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.110>
- [7] El-Hendawy M, English N, El-Nahas A. Computational chemistry: Theories, methods, and applications. In: Strategies for Design of New Organic Molecular Rectifiers: Chemical and Molecular-Simulation Perspectives. Hauppauge, NY: Nova Science; 2014.
- [8] Joachim C, Gimzewski JK, Schlittler RR, Chavy C. Electronic transparency of a single C60 molecule. Phys Rev Lett [Internet]. 1995;74(11):2102–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2102>
- [9] Bumm LA, Arnold JJ, Cygan MT, Dunbar TD, Burgin TP, Jones L II, et al. Are single molecular wires conducting? Science [Internet]. 1996;271(5256):1705–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1126/science.271.5256.1705>
- [10] Reed MA, Zhou C, Muller CJ, Burgin TP, Tour JM. Conductance of a molecular junction. Science [Internet]. 1997;278(5336):252–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1126/science.278.5336.252>

- [11] Li CZ, Tao NJ. Quantum transport in metallic nanowires fabricated by electrochemical deposition/dissolution. *Appl Phys Lett* [Internet]. 1998;72(8):894–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.120928>
- [12] Xu B, Tao NJ. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* [Internet]. 2003;301(5637):1221–3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1087481>
- [13] Forzani ES, He H, Hihath J, Lindsay S, Penner RM, Wang S, et al. Moving electrons purposefully through single molecules and nanostructures: A tribute to the science of professor Nongjian Tao (1963-2020). *ACS Nano* [Internet]. 2020;14(10):12291–312. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c06017>
- [14] Kaliginedi V, Rudnev AV, Moreno-García P, Baghernejad M, Huang C, Hong W, et al. Promising anchoring groups for single-molecule conductance measurements. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2014;16(43):23529–39. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp03605k>
- [15] Cui XD, Primak A, Zarate X, Tomfohr J, Sankey OF, Moore AL, et al. Reproducible measurement of single-molecule conductivity. *Science* [Internet]. 2001;294(5542):571–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1064354>
- [16] Naaman R, Waldeck DH. Chiral-induced spin selectivity effect. *J Phys Chem Lett* [Internet]. 2012;3(16):2178–87. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jz300793y>
- [17] Mathew PT, Fang F. Advances in molecular electronics: A brief review. *Engineering (Beijing)* [Internet]. 2018;4(6):760–71. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.001>
- [18] Zhou X-Y, Peng Z-L, Sun Y-Y, Wang L-N, Niu Z-J, Zhou X-S. Conductance measurement of pyridyl-based single molecule junctions with Cu and Au contacts. *Nanotechnology* [Internet]. 2013;24(46):465204. Available from: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/46/465204>
- [19] Sen A, Kaun C-C. Effect of electrode orientations on charge transport in alkanedithiol single-molecule junctions. *ACS Nano* [Internet]. 2010;4(11):6404–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/nn101840a>

- [20] Beebe JM, Kim B, Frisbie CD, Kushmerick JG. Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy. ACS Nano [Internet]. 2008;2(5):827–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/nn700424u>
- [21] Sun H, Jiang Z, Xin N, Guo X, Hou S, Liao J. Efficient fabrication of stable graphene-molecule-graphene single-molecule junctions at room temperature. Chemphyschem [Internet]. 2018;19(17):2258–65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201800220>
- [22] He C, Zhang Q, Tao S, Zhao C, Zhao C, Su W, et al. Carbon-contacted single molecule electrical junctions. Phys Chem Chem Phys [Internet]. 2018; Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp02877j>
- [23] Does molecular electronics compute? Nat Nanotechnol [Internet]. 2013;8(6):377. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.116>
- [24] Georgantzinou SK, Giannopoulos GI, Anifantis NK. Numerical investigation of elastic mechanical properties of graphene structures. Mater Eng [Internet]. 2010;31(10):4646–54. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.05.036>
- [25] Torres T. Graphene chemistry. Chem Soc Rev [Internet]. 2017;46(15):4385–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs90061a>
- [26] Liu J, Yin Z, Cao X, Zhao F, Lin A, Xie L, et al. Bulk heterojunction polymer memory devices with reduced graphene oxide as electrodes. ACS Nano [Internet]. 2010;4(7):3987–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/nn100877s>
- [27] Di C-A, Wei D, Yu G, Liu Y, Guo Y, Zhu D. Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors. Adv Mater [Internet]. 2008;20(17):3289–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200800150>
- [28] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. Nano Lett [Internet]. 2008;8(1):323–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/nl072838r>
- [29] Fasolino A, Los JH, Katsnelson MI. Intrinsic ripples in graphene [Internet]. arXiv [cond-mat.mtrl-sci]. 2007. Available from: <http://arxiv.org/abs/0704.1793>

- [30] Stafford J, Patapas A, Uzo N, Matar OK, Petit C. Towards scale-up of graphene production via nonoxidizing liquid exfoliation methods. *AIChE J* [Internet]. 2018; Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.16174>
- [31] Narvaez J. Obtención de grafeno monodisperso mediante exfoliación electroquímica y centrifugación en cascada [Internet]. Escuela Politécnica Nacional; 2019. Available from: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/20540>
- [32] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys* [Internet]. 2009;81(1):109–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>
- [33] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater* [Internet]. 2010;22(35):3906–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001068>
- [34] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, et al. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Adv Mater* [Internet]. 2003;15(5):353–89. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200390087>
- [35] Avouris P, Dimitrakopoulos C. Graphene: synthesis and applications. *Mater Today (Kidlington)* [Internet]. 2012;15(3):86–97. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/s1369-7021\(12\)70044-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1369-7021(12)70044-5)
- [36] Zhong YL, Tian Z, Simon GP, Li D. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Mater Today (Kidlington)* [Internet]. 2015;18(2):73–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.019>
- [37] Edwards RS, Coleman KS. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale* [Internet]. 2013;5(1):38–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr32629a>
- [38] Wang G, Kim Y, Choe M, Kim T-W, Lee T. Graphene-based molecular devices: A new approach for molecular electronic junctions with a multilayer graphene electrode (*adv. Mater.* 6/2011). *Adv Mater* [Internet]. 2011;23(6):683–683. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201190009>
- [39] Dou KP, Kaun CC, Zhang RQ. Selective interface transparency in graphene nanoribbon based molecular junctions. *Nanoscale* [Internet]. 2018;10(10):4861–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c7nr08564h>

- [40] Zhang Q, Liu L, Tao S, Wang C, Zhao C, González C, et al. Graphene as a promising electrode for low-current attenuation in nonsymmetric molecular junctions. *Nano Lett* [Internet]. 2016;16(10):6534–40. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03180>
- [41] Peng Z-L, Chen Z-B, Zhou X-Y, Sun Y-Y, Liang J-H, Niu Z-J, et al. Single molecule conductance of carboxylic acids contacting Ag and Cu electrodes. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* [Internet]. 2012;116(41):21699–705. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp3069046>
- [42] Wang Y-H, Li D-F, Hong Z-W, Liang J-H, Han D, Zheng J-F, et al. Conductance of alkyl-based molecules with one, two and three chains measured by electrochemical STM break junction. *Electrochem Commun* [Internet]. 2014;45:83–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2014.05.020>
- [43] Tamaki T, Ogawa T. Nonlinear and nonsymmetric single-molecule electronic properties towards molecular information processing. In: *Molecular-Scale Electronics*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 107–35.
- [44] He C, Zhang Q, Fan Y, Zhao C, Zhao C, Ye J, et al. Effect of asymmetric anchoring groups on electronic transport in hybrid metal/molecule/graphene single molecule junctions. *Chemphyschem* [Internet]. 2019;20(14):1830–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201900424>
- [45] Martín S, Manrique DZ, García-Suárez VM, Haiss W, Higgins SJ, Lambert CJ, et al. Adverse effects of asymmetric contacts on single molecule conductances of HS(CH₂)_nCOOH in nanoelectrical junctions. *Nanotechnology* [Internet]. 2009;20(12):125203. Available from: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/12/125203>
- [46] Wang K, Zhou J, Hamill JM, Xu B. Measurement and understanding of single-molecule break junction rectification caused by asymmetric contacts. *J Chem Phys* [Internet]. 2014;141(5):054712. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4891862>
- [47] Kim T, Liu Z-F, Lee C, Neaton JB, Venkataraman L. Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes. *Proc Natl Acad Sci U S A* [Internet]. 2014;111(30):10928–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1406926111>

- [48] He C, Zhang Q, Gao T, Liu C, Chen Z, Zhao C, et al. Charge transport in hybrid platinum/molecule/graphene single molecule junctions. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2020;22(24):13498–504. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/d0cp01774d>
- [49] Zhang Q, Tao S, Fan Y, Zhao C, Zhao C, Su W, et al. Technical effects of molecule–electrode contacts in graphene-based molecular junctions. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* [Internet]. 2018;122(40):23200–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08196>
- [50] Liu L, Zhang Q, Tao S, Zhao C, Almutib E, Al-Galiby Q, et al. Charge transport through dicarboxylic-acid-terminated alkanes bound to graphene–gold nanogap electrodes. *Nanoscale* [Internet]. 2016;8(30):14507–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c6nr03807g>
- [51] Dappe YJ. Attenuation factors in molecular electronics: Some theoretical concepts. *Appl Sci (Basel)* [Internet]. 2020;10(18):6162. Available from: <http://dx.doi.org/10.3390/app10186162>
- [52] Yopez E. Caracterización eléctrica de uniones moleculares usando grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica [Internet]. Escuela Politecnica Nacional; 2021. Available from: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/21721>
- [53] Shinato KW, Huang F, Jin Y. Principle and application of atomic force microscopy (AFM) for nanoscale investigation of metal corrosion. *Corros Rev* [Internet]. 2020;38(5):423–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1515/correv-2019-0113>
- [54] Engel A. Introduction to scanning tunneling microscopy By C. Julian Chen Oxford University Press, New York (1993) ISBN 0-19-507150-6. *Scanning* [Internet]. 2008;16(2):123–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/sca.4950160210>
- [55] Tao S, Zhang Q, He C, Lin X, Xie R, Zhao C, et al. Graphene-contacted single molecular junctions with conjugated molecular wires. *ACS Appl Nano Mater* [Internet]. 2019;2(1):12–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/acsanm.8b01379>
- [56] Horcas I, Fernández R, Gómez-Rodríguez JM, Colchero J, Gómez-Herrero J, Baro AM. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev Sci Instrum* [Internet]. 2007;78(1):013705. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410>

- [57] Osorio HM, Martín S, López MC, Marqués-González S, Higgins SJ, Nichols RJ, et al. Electrical characterization of single molecule and Langmuir-Blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo(phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein J Nanotechnol* [Internet]. 2015;6:1145–57. Available from: <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.6.116>
- [58] Haiss W, Martín S, Leary E, van Zalinge H, Higgins SJ, Bouffier L, et al. Impact of junction formation method and surface roughness on single molecule conductance. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* [Internet]. 2009;113(14):5823–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp811142d>
- [59] Sedghi G, Sawada K, Esdaile LJ, Hoffmann M, Anderson HL, Bethell D, et al. Single molecule conductance of porphyrin wires with ultralow attenuation. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2008;130(27):8582–3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/ja802281c>
- [60] Ballesteros LM, Martín S, Momblona C, Marqués-González S, López MC, Nichols RJ, et al. Acetylene used as a new linker for molecular junctions in phenylene-ethynylene oligomer Langmuir-Blodgett films. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* [Internet]. 2012;116(16):9142–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp301854n>
- [61] Ballesteros LM, Martín S, Marqués-González S, López MC, Higgins SJ, Nichols RJ, et al. Single gold atom containing oligo(phenylene)ethynylene: Assembly into LB films and electrical characterization. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* [Internet]. 2015;119(1):784–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp510078w>
- [62] Ferradás RR, Marqués-González S, Osorio HM, Ferrer J, Cea P, Milan DC, et al. Low variability of single-molecule conductance assisted by bulky metal-molecule contacts. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(79):75111–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra15477h>
- [63] Vezzoli A, Brooke RJ, Ferri N, Higgins SJ, Schwarzacher W, Nichols RJ. Single-molecule transport at a rectifying GaAs contact. *Nano Lett* [Internet]. 2017;17(2):1109–15. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04663>
- [64] Falconí, Y. Caracterización eléctrica de uniones moleculares oro-molécula-grafeno. [Internet]. Escuela Politecnica Nacional; 2022. Available from: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/22893>

- [65] García N, Esquinazi P, Barzola-Quiquia J, Dusari S. Evidence for semiconducting behavior with a narrow band gap of Bernal graphite. *New J Phys* [Internet]. 2012;14(5):053015. Available from: <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/14/5/053015>
- [66] Vezzoli A, Brooke RJ, Ferri N, Brooke C, Higgins SJ, Schwarzacher W, et al. Charge transport at a molecular GaAs nanoscale junction. *Faraday Discuss* [Internet]. 2018;210:397–408. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c8fd00016f>
- [67] Eo JS, Shin J, Yang S, Jeon T, Lee J, Choi S, et al. Tailoring the interfacial band offset by the molecular dipole orientation for a molecular heterojunction selector. *Adv Sci (Weinh)* [Internet]. 2021;8(21):e2101390. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/advs.202101390>