

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNOS SIN
FINANCIAMIENTO O AUTOGESTIONADOS
ANEXO 2 – DETALLES DE LA PROPUESTA**

| | |
|---|---|
| Investigación Básica X ✓ | Investigación Aplicada <input type="checkbox"/> |
| DEPARTAMENTO(S) Y/O INSTITUTOS: | |
| 1. Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional, Ecuador. | |
| 2. Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza, España. | |
| LINEA(S) DE INVESTIGACIÓN: | |
| 1. Nanoestructuras | |

| DISCIPLINA CIENTÍFICA (Marque X, solamente una opción) | |
|---|-----|
| Ciencias Naturales y Exactas; | X ✓ |
| Ingeniería y Tecnologías; | |
| Ciencias Médicas; | |
| Ciencias Agrícolas; | |
| Ciencias Sociales; | |
| Humanidades | |

| OBJETIVO SOCIOECONÓMICO (Marque X, solamente una opción) | |
|--|-----|
| Exploración y explotación del medio terrestre; | |
| Ambiente; | |
| Exploración y Explotación del espacio; | |
| Transporte, telecomunicaciones y otras infraestructuras; | |
| Energía; | |
| Producción y tecnología industrial; | |
| Salud; | |
| Agricultura; | |
| Educación; | |
| Cultura, ocio, religión y medios de comunicación; | |
| Sistemas políticos y sociales, estructuras y procesos; | |
| Defensa; | |
| Avance general del conocimiento: I+D financiada con los Fondos Generales de Universidades (FGU); | X ✓ |
| Avance general del conocimiento: I+D financiados con otras fuentes. | X |



| | |
|----------|--|
| 1 | Proyecto de Investigación |
| | Título: Fabricación de películas de Langmuir-Blodgett de grafeno para su uso en dispositivos electrónicos moleculares |
| | Resumen del proyecto (máximo 200 palabras) La Electrónica Molecular, ciencia que estudia el uso de una molécula o una capa de moléculas ubicada entre dos electrodos para formar un dispositivo electrónico, es un potencial candidato para superar las dificultades que a día de hoy presenta la tecnología convencional basada en el silicio (pérdida de propiedades semiconductoras a escala nanométrica). A lo largo del tiempo se han desarrollado varias técnicas para fabricar y caracterizar uniones metal/molécula individual/metal o metal/monocapa/metal, que han ayudado a responder algunas preguntas clave, como por ejemplo: ¿cómo fluye la carga a través del puente molecular?, en donde se observa el rol fundamental que desempeña el electrodo metálico en este proceso. Sin embargo, hay una tendencia creciente por usar electrodos no metálicos, basados en carbono; por ejemplo: fullerenos, grafito y grafeno, debido a sus novedosas propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. Así, en el caso del grafeno, estudios recientes, a nivel de molécula individual, muestran que su uso conlleva a la formación de transistores moleculares. No obstante, trabajos usando grafeno como electrodo en uniones electrodo/monocapa/electrodo aún no han sido reportados. Esta investigación pretende fabricar y caracterizar uniones electrodo/monocapa orgánica/electrodo donde un electrodo (el inferior) sea de grafeno. |
| | Palabras clave (4-6): Electrónica molecular, monocapa orgánica, grafeno. |

| | |
|----------|---|
| 2 | Objetivos, limitaciones, hipótesis y resultados esperados de esta propuesta de investigación |
|----------|---|

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo General

- Fabricar y caracterizar uniones electrodo/monocapa orgánica/electrodo donde un electrodo sea de grafeno.

2.1.2 Objetivos Específicos

- a. Obtener grafeno por medio de exfoliación electroquímica.
- b. Fabricar y caracterizar una película de Langmuir de grafeno.
- c. Depositar la película de Langmuir sobre un sustrato sólido (película de Langmuir-Blodgett) y caracterizarla.
- d. Depositar una monocapa orgánica sobre la película de grafeno.
- e. Caracterizar morfológicamente y eléctricamente la estructura grafeno/monocapa orgánica.



2.2 Limitaciones (Aspectos que quedan fuera del alcance del Proyecto de Investigación)

- Obtener grafeno a escala industrial.
- Desarrollar dispositivos electrónicos comercializables.

2.3 Hipótesis (Responden al problema de investigación)

- Se puede construir una unión electrodo/monocapa orgánica/electrodo usando como uno de los electrodos una película de Langmuir-Blodgett de grafeno.

2.3 Detalle de los resultados esperados (con relación a los objetivos)

- Condiciones óptimas para la obtención de grafeno a nivel de laboratorio (en el laboratorio de materia condensada).
- Condiciones óptimas para la obtención de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de grafeno.
- Características morfológicas del electrodo de grafeno ensamblado.
- Características morfológicas y eléctricas de la unión grafeno/monocapa orgánica.

| | |
|----------|--|
| 3 | Relevancia de la propuesta de investigación y su relación con la(s) líneas de investigación |
|----------|--|

Tanto la evolución que han mostrado los productos electrónicos a lo largo del tiempo, como el hecho de que en pocos años la actual tecnología CMOS (*Complementary metal-oxide-semiconductor*) para la fabricación de dispositivos electrónicos será incapaz de satisfacer la demanda que le será impuesta (dispositivos con mayor capacidad de almacenaje, mayor número de funciones y menor coste), han hecho necesaria la investigación en tecnologías alternativas que sí puedan satisfacer esta futura demanda. En este contexto, la Electrónica Molecular nace como una de estas posibilidades, cuyos prometedores resultados han hecho que la ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) la considere una alternativa viable para sustituir a la tecnología CMOS. No obstante, existen una serie de retos científico-tecnológicos que deben ser superados para que la Electrónica Molecular se convierta en una tecnología aplicable. Entre los retos que están relacionados directamente con este proyecto se encuentran: i) la optimización de las uniones molécula-electrodo y ii) la exploración de nuevas estructuras que, bajo distintas condiciones experimentales, permitan modular las propiedades eléctricas para el desarrollo de dispositivos electrónicos más eficaces. De este modo, este proyecto pretende contribuir al trabajo fundamental requerido para hacer de la Electrónica Molecular una tecnología viable.

Con respecto a las líneas de investigación del Departamento de Física de la Escuela Politécnica (EPN) Nacional, la línea de investigación **nanoestructuras** tiene entre sus objetivos la síntesis de materiales bidimensionales y el estudio de sus propiedades físicas en sistemas nanoestructurados. En este contexto, se puede ver que este proyecto se enmarca totalmente dentro de la mencionada línea de investigación, ya que se pretende obtener grafeno (material 2D), ensamblarlo a modo de película de espesor nanométrico (mediante la técnica de Langmuir-Blodgett), incorporar la película a una nanoestructura tipo sándwich (electrodo/monocapa orgánica/electrodo) y estudiar las propiedades de la nanoestructura, especialmente el transporte de carga. Así, el desarrollo de este proyecto impulsará el desarrollo de la línea de investigación, generando nuevo conocimiento sobre las técnicas de obtención de grafeno, las técnicas de fabricación de películas de espesor nanométrico y el transporte de carga en uniones electrodo/monocapa orgánica/electrodo. Esto permitirá el incremento de conocimiento de los investigadores de la EPN y el inicio como investigadores de los estudiantes de la EPN que colaboren con el proyecto.



4 Productos esperados

| Tipo de Producto: | Marcar con una "X" |
|---|--------------------|
| a. Publicaciones científicas (obligatorio); | X |
| b. Disertación a la comunidad politécnica; | X |
| c. Trabajo de titulación de acuerdo a lo que establece el Reglamento de Régimen Académico y la Normativa Interna de la EPN; | |
| d. Aplicación tecnológica construida o implementada; | |
| e. Patente presentada; | |
| f. Perfil de proyecto de mayor impacto científico, técnico, pedagógico o de innovación. | X |

5 Descripción, metodología y diseño del proyecto

5.1 Descripción, metodología y diseño del proyecto (Máximo dos carillas)

Descripción del proyecto

La electrónica molecular es una tecnología emergente en la que moléculas orgánicas, inorgánicas u organometálicas están conectadas entre dos (o tres) electrodos, y sus propiedades eléctricas se aprovechan para conformar un novedoso dispositivo electrónico.¹ El desarrollo de técnicas, tanto para anclar moléculas individuales o porciones de una monocapa entre electrodos (generalmente metálicos) como para su caracterización eléctrica, han impulsado un progreso significativo en el área. Pero se debe tomar en cuenta que, si bien estudios novedosos ya reportan el diseño de dispositivos electrónicos moleculares para procesamiento de audio;² aún existen grandes desafíos que deben superarse para que la electrónica molecular pueda ser una tecnología viable capaz de llegar al mercado.³

Los estudios en electrónica molecular se pueden dividir en dos tipos: de molécula individual y de monocapa. Así, los estudios a nivel de moléculas individuales han permitido medir y optimizar las características eléctricas de las uniones moleculares y han ayudado a establecer reglas de diseño molecular para la construcción dispositivos electrónicos moleculares como diodos o transistores. Estos estudios han contribuido en gran medida a la comprensión del transporte de carga y calor en las uniones electrodo/molécula/electrodo, y como estos se ven influenciados por diferentes factores como son: la estructura molecular, el ambiente que rodea a la unión molecular, la naturaleza y geometría del contacto electrodo-molécula y el material del electrodo.⁴ Por su parte, las uniones relativamente más grandes electrodo/monocapa/electrodo, donde un conjunto de moléculas altamente orientadas y ordenadas es depositado sobre un electrodo plano y bien caracterizado, han ayudado a la comprensión del efecto del número de moléculas y las interacciones intermoleculares, como las de tipo van der Waals y efectos de polarización, en las propiedades de transporte electrónico de la monocapa molecular.⁵

Hasta el momento, el estudio de uniones electrodo/molécula/electrodo y electrodo/monocapa/electrodo se ha centrado principalmente en el uso de electrodos metálicos (Au, Ag y Pt), en gran parte debido a la relativa facilidad de su preparación y, en el caso de moléculas individuales, a su capacidad de unir moléculas en su superficie mediante la quimisorción de diferentes grupos de anclaje, entre los cuales tenemos: el tiol (-SH), el isociano (-NC), la amina (-NH₂), el ácido carboxílico (-COOH) y la piridina.⁶ En el caso de las uniones electrodo/monocapa/electrodo, la técnica de Langmuir-Blodgett ha permitido ampliar el estudio usando moléculas cuyos grupos de anclaje no llevan a la formación de monocapas compactas mediante autoensamblaje, entre estos grupos de anclaje tenemos: el trimetilsililetinilo (-C≡CSiMe₃), el ácido carboxílico (-COOH) y la piridina, pero en general usando electrodos de oro.⁵

En la actualidad hay una tendencia creciente por usar electrodos no metálicos, basados en carbono, por ejemplo: fullerenos, grafito y grafeno, debido a sus novedosas propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. De este tipo



de materiales destaca el grafeno que, desde su descubrimiento experimental en 2004, ha sido previsto como un material que se puede incluir en numerosas aplicaciones. Esta monocapa de átomos de carbono, que forman una estructura hexagonal, exhibe notables propiedades electrónicas, térmicas, mecánicas y ópticas debido a su banda de energía prohibida igual a cero y su estructura plana y súper delgada. Estas interesantes características hacen del grafeno una nueva plataforma para aplicaciones electrónicas como son: sensores, electrodos en transistores de efecto de campo y como contactos transparentes para dispositivos fotovoltaicos.⁷

En el campo de la electrónica molecular, estudios recientes muestran que, efectivamente, el grafeno puede ser usado como electrodo para el estudio de uniones electrodo/molécula/electrodo.^{8,9} Además, Zhang y cols.⁹ han mostrado que usando grafeno como uno de los electrodos y un metal (oro) en el otro extremo del puente molecular se forma uniones electrodo/molécula/electrodo no centro-simétricas con un alto coeficiente de atenuación en un lado del puente, con potenciales aplicaciones como diodos moleculares. Por otro lado, Gehring y cols.⁸ han mostrado que anclando una molécula entre dos electrodos de grafeno (fuente "source" y drenaje "drain"), y usando un tercer electrodo como compuerta ("gate"), se obtiene un transistor molecular, cuyo transporte de carga es modulado gracias a la interferencia cuántica a la que conduce el uso de los electrodos de grafeno. Es así como estos estudios muestran que el grafeno es un material alternativo y de buenas propiedades para ser usado en dispositivos electrónicos moleculares. Sin embargo, estos estudios también revelan las limitaciones que tiene el estudio de uniones electrodo/molécula/electrodo usando electrodos de grafeno y que merecen ser abordadas, especialmente con el objetivo de acercarlos a su producción comercial; estas limitaciones se mencionan a continuación. i) El grafeno usado en las novedosas aplicaciones de electrónica molecular, y en muchas otras aplicaciones, es obtenido mediante deposición química en fase de vapor, método altamente costoso y que no es compatible con los actuales métodos de producción en masa. ii) Si bien las uniones de molécula individual son excelentes para estudiar los fenómenos de transporte, las estructuras basadas en monocapas moleculares se alinean más estrechamente con aplicaciones electrónicas prácticas y con el desarrollo de dispositivos mediante métodos de producción masivos.¹⁰ En este contexto, cabe destacar que no hay reportes en la literatura acerca de estudios de dispositivos moleculares a base de grafeno y monocapas moleculares. Es así como en el presente proyecto se propone desarrollar electrodos de grafeno con una superficie altamente plana, usando grafeno obtenido por técnicas baratas (exfoliación líquida y/o electroquímica). Posteriormente se ensamblará una monocapa molecular sobre el electrodo, para finalmente estudiar sus propiedades eléctricas.

Metodología y diseño del proyecto

La obtención de la dispersión de grafeno se realizará mediante el método de exfoliación electroquímica de grafito.¹¹ El material obtenido será caracterizado mediante técnicas microscópicas (AFM, SEM) y espectroscópicas (UV-vis, RAMAN, FTIR, etc). Con el material de mejor calidad se estudiará la formación de películas de Langmuir de grafeno y su deposición sobre un sustrato sólido mediante el método de inmersión vertical (método de Langmuir-Blodgett).¹² Se caracterizarán las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett mediante distintas técnicas espectroscópicas (espectroscopia de reflexión, UV-vis, RAMAN, FTIR) y microscópicas (microscopía de ángulo Brewster, AFM, SEM).

Una vez obtenida una película fina de grafeno, se depositará sobre ella una monocapa molecular de un derivado del oligo-fenilenoetileno (OPE) u otra familia según los resultados obtenidos en la investigación. Debido a la baja interacción entre los grupos funcionales y el grafeno se estima conveniente usar el método de Langmuir-Blodgett para depositar esta monocapa.¹³ Asimismo, la estructura grafeno-monocapa será caracterizada morfológicamente mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas. Finalmente se evaluará las propiedades eléctricas de la unión grafeno/monocapa/electrodo superior. Para este estudio se escogerá a su tiempo, según los resultados previos, el mejor método de análisis; entre los cuales se pueden indicar: el método "touch-to-contact",¹⁴ el método $I(s)$ ¹⁵ o mediante un AFM de punta conductora (c-AFM).¹⁶

Referencias

1. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8*, (6), 377.
2. Adam Johan, B.; Lucas, Z.-W.; Mitchell, S.; Nikola, P.; Bryan, S.; Richard, L. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2016**, *28*, (9), 094011.
3. Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, (7), 4318-4440.
4. Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avila, S.; Moth-Poulsen, K. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, (21), 7378-7411.



5. Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, 6, 1145-1157.
6. Bonifás, A. P.; McCreery, R. L. *Nature Nanotechnology* **2010**, 5, (8), 612-617.
7. Chen, D.; Tang, L.; Li, J. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, (8), 3157-3180.
8. Gehring, P.; Sowa, J. K.; Cremers, J.; Wu, Q.; Sadeghi, H.; Sheng, Y.; Warner, J. H.; Lambert, C. J.; Briggs, G. A. D.; Mol, J. A. *ACS Nano* **2017**, 11, (6), 5325-5331.
9. Zhang, Q.; Liu, L.; Tao, S.; Wang, C.; Zhao, C.; González, C.; Dappe, Y. J.; Nichols, R. J.; Yang, L. *Nano Letters* **2016**, 16, (10), 6534-6540.
10. McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Advanced Materials* **2009**, 21, (43), 4303-4322.
11. Chen, K.; Xue, D. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 436, 41-46.
12. Aleksandar, M.; Ivana, M.; Marijana, M.; Tijana, T.-I.; Jelena, P.; Milenko, M.; Marko, S.; Djordje, J.; Borislav, V.; Christopher, D.; Radmila, P.; Milivoj, R. B.; Radoš, G. *2D Materials* **2016**, 3, (1), 015002.
13. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. a. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Langmuir* **2011**, 27, (7), 3600-3610.
14. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, (1), 784-793.
15. Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (50), 15294-15295.
16. Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (23), 5549-5556.

| | |
|----------|---|
| 6 | Infraestructura, equipos y fondos adicionales. |
|----------|---|

6.1 Infraestructura y equipos

- Indicar la infraestructura y equipos disponibles para la ejecución del proyecto, con la ubicación actual de los mismos

| Infraestructura | Equipos | |
|-----------------------------------|--------------------------------|---|
| Laboratorio | Nombre del Equipo | Ubicación del Equipo |
| Laboratorio de Materia Condensada | Sputtering | Laboratorio de Materia Condensada, Departamento de Física, EPN. |
| Laboratorio de Materia Condensada | Potenciostato | Laboratorio de Materia Condensada, Departamento de Física, EPN. |
| Laboratorio de Materia Condensada | Baño ultrasónico | Laboratorio de Materia Condensada, Departamento de Física, EPN. |
| Laboratorio de Materia Condensada | Microscopio de fuerza atómica | Laboratorio de Materia Condensada, Departamento de Física, EPN. |
| Laboratorio de Materia Condensada | Sorbona | Laboratorio de Materia Condensada, Departamento de Física, EPN. |
| Laboratorio de películas delgadas | Espectroscopio UV-Vis | Grupo de investigación PLATÓN, Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza. |
| Laboratorio de películas delgadas | Cuba de Langmuir | Grupo de investigación PLATÓN, Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza. |
| Laboratorio de películas delgadas | Microscopio de ángulo Brewster | Grupo de investigación PLATÓN, Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza. |



| | | |
|---------------------------------------|---|---|
| Laboratorio de películas delgadas | Espectroscopio de reflexión UV-Vis | Grupo de investigación PLATÓN, Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza. |
| Laboratorio de microscopías avanzadas | Microscopio de fuerza atómica de punta conductora | Instituto de nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza. |
| Laboratorio de microscopías avanzadas | Microscopio electrónico de barrido | Instituto de nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza. |
| | | |

6.2 Breve justificación del equipo requerido

- Justificar la infraestructura y equipos solicitados para la ejecución del proyecto e indicar el departamento en el cual se ubicará dicho equipamiento.

N/A

6.3 Fondos Adicionales

- Otros fondos de otros organismos (si los hubiere)

Proyecto en colaboración con el Grupo de Investigación PLATÓN del Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza, España (Dr. Santiago Martín Solans). Mediante la colaboración, para este proyecto en concreto se tiene acceso al uso de los equipos del mencionado grupo de Investigación y del Instituto de Nanociencia de Aragón.

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNOS SIN
FINANCIAMIENTO O AUTOGESTIONADOS
ANEXO 4 - DECLARACIÓN**

TIPO DE INVESTIGACIÓN

Investigación básica

Investigación aplicada

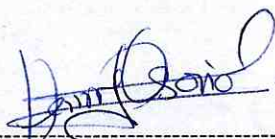
TÍTULO DEL PROYECTO

Fabricación de películas de Langmuir-Blodgett de grafeno para su uso en dispositivos electrónicos moleculares

DECLARACIÓN DEL DIRECTOR DEL PROYECTO

El equipo de investigadores, representado por el Director del Proyecto declara lo siguiente:

- Que el presente proyecto es una creación original de mi autoría y del equipo de investigadores, y por tanto asumimos la completa responsabilidad legal en caso de que un tercero alegue la titularidad de los derechos intelectuales del proyecto, exonerando a la EPN de cualquier acción legal que se derive por esta causa.
- Que el presente proyecto no ha sido presentado en ninguna convocatoria de otra institución pública o privada. El incumplimiento será causal para que el proyecto no sea tomado en consideración.
- Que todos los bienes adquiridos en proyecto permanecerán bajo la custodia y responsabilidad del director de proyecto durante la ejecución del mismo.
- Que si el proyecto genera algún producto o procedimiento susceptible de obtener derechos de propiedad intelectual, de los cuales se deriven beneficios, aceptamos que éstos serán compartidos entre los investigadores y la institución o las instituciones participantes en el proyecto, conforme a lo establecido en el COESC.
- Que el equipo de investigadores y/o instituciones participantes se comprometen a mantener la confidencialidad de la información si ésta podría ser susceptible de protección por patentes, y solicitar la valoración de propiedad intelectual respectiva previa a cualquier publicación o difusión.
- Que para el caso de derechos de autor otorgamos una licencia de uso exclusivo con fines académicos para la o las instituciones participantes en el proyecto.



Firma del Director del Proyecto
Nombre: Henry Marcelo Osorio C., Ph.D
C.I.: 1713303731



DECLARACIÓN DEL JEFE DE DEPARTAMENTO

Esta propuesta ha sido aprobada y avalada por el Consejo del Departamento de Física en sesión del día 18-04-2018 mediante resolución No. 3

Las instalaciones, incluyendo personal, edificios, equipo y recursos financieros, están a disposición del proponente y sus colaboradores de acuerdo con las especificaciones que se encuentran en esta propuesta.

Firma del Jefe del Departamento
Nombre: Dr. César Corta Uscá
C.I.: 1102550801

