



---

Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Computación

Fabricación de nanobiosensores tipo FET basados en grafeno

# T E S I S

Para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería de Computo con opción en  
Sistemas Digitales

**P R E S E N T A:**

Ing. Sergio Proa Coronado

Directores de Tesis:

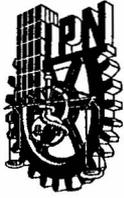
Dr. Adrián Martínez Rivas

Dr. Salvador Mendoza Acevedo



México D.F. Julio de 2015

---



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 13:00 horas del día 29 del mes de mayo de 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del:

**Centro de Investigación en Computación**

para examinar la tesis titulada:

**“Fabricación de nanobiosensores tipo FET basados en grafeno”**

Presentada por el alumno(a):

<b>Proa</b>	<b>Coronado</b>	<b>Sergio</b>						
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)						
		Con registro:						
		A	1	3	0	2	5	7

aspirante de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE CÓMPUTO CON OPCIÓN EN SISTEMAS DIGITALES**

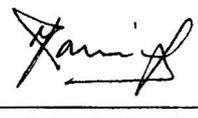
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA Directores de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Adrián Martínez Rivas

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Salvador Mendoza Acevedo

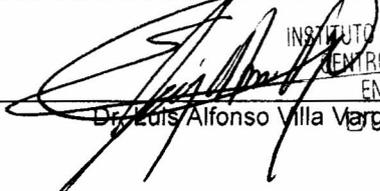
  
\_\_\_\_\_  
Dr. Herón Molina Lozano

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Marco Antonio Ramírez Salinas

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos Javier Villagómez Ojeda

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Director Báez Medina

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Alfonso Villa Vargas



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN COMPUTACIÓN  
SECCIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día 02 del mes Junio del año 2015, el (la) que suscribe Sergio Proa Coronado alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería de Computo con opción en sistemas digitales con número de registro A130257, adscrito a Centro de Investigación en Computación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Adrián Martínez Rivas y Dr. Salvador Mendoza Acevedo y cede los derechos del trabajo intitulado Fabricación de Nanobiosensores tipo FET basados en grafeno, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección sergio.prc81@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Sergio Proa Coronado

Nombre y firma



---

## Resumen

El grafeno (G) fue aislado por primera vez en el año de 2004, desde entonces se han encontrado diversas áreas en las cuales se busca implementar este material de carbono como conductor, sin embargo, hay múltiples factores que afectan su transporte eléctrico. En este contexto, uno de los campos en los cuales se puede aplicar de forma original es en el biosensado eléctrico, ya que es más barato comparado con los nanotubos de carbono (CNTs), tiene una superficie de detección mayor (área superficial.), además, de que presenta velocidades de los portadores mucho mayores con respecto a los CNTs y las funcionalizaciones se implementan de manera muy similar a los CNTs.

Por otro lado, las técnicas de micro y nanofabricación, permiten construir dispositivos con nuevas ventajas, además, se usan cantidades mínimas de soluciones (picolitros), esto es una ventaja ya que se busca un nanobiosensor que use poco fluido biológico o analito y que tenga alta sensibilidad y una respuesta rápida en la biodetección. Este trabajo de tesis se enfoca en construir un nanobiosensor en configuración Transistor de Efecto de Campo (FET) el cual posee como canal grafeno decorado homogéneamente con nanopartículas de platino (Pt), teniendo la función de transductor. El depósito localizado de grafeno se realizó mediante un robot (*microplotter*) sobre microelectrodos de oro, fabricados estos últimos mediante fotolitografía convencional y evaporación, en el Instituto Politécnico Nacional (IPN). Se realizó una comparación en un substrato funcionalizado y no funcionalizado con grupos silanos, esto para observar la influencia de la química de superficie en el depósito localizado de grafeno y su influencia en la conductancia eléctrica del grafeno depositado. La biomolécula utilizada para en este estudio para verificar la biodetección fue la proteína G. Al depositar la proteína G pudimos constatar que se presenta una caída en la corriente de drenado con respecto a un voltaje entre compuerta y fuente (medidas con un electrómetro y estación de pruebas), con lo cual se pudo concluir que la biodetección de forma directa (*label-free*) de esta proteína se consiguió, sin necesidad de recurrir a métodos de marcaje (*label probe*) de inmunoensayo ampliamente utilizados en los laboratorios, como es la prueba de ELISA.



---

## Abstract

Graphene was firstly isolated in 2004, since then there have been several areas in which this nanomaterial could be used as conductor, however there are some factors that affect its electrical transport. In this context, one field in which this nanomaterial could be originally applied is in electrical biosensing, because it is cheaper compared with carbon nanotubes (CNTs), it has a bigger detecting surface (superficial area), it presents higher carrier velocities relating to CNTs and the functionalization is implemented in a similar way that in CNTs.

On the other hand, Micro and Nanofabrication techniques allow us to elaborate devices having novel advantages, furthermore we can use very small quantities of a solution (picoliters), this is an advantage since we are looking for a nanobiosensor that uses small quantities of biological solution or analyte and has a high sensibility and rapid biodetection response.

This master thesis work is focused on fabricating a nanobiosensor in Field Effect Transistor (FET) like configuration that has a graphene based channel homogenously decorated with platinum nanoparticles (Pt), as transducer. The graphene local deposition was done by using a robot (microplotter) on the gold microelectrodes, fabricated by conventional photolithography and physical vapor deposition at Instituto Politécnico Nacional (IPN). A comparison between a functionalized silane substrate and one not functionalized was performed, this permitted us to verify the influence of this surface chemistry related to the localized graphene deposition and its influence to the electrical conductance. Protein G was used in this biodetection study. After depositing the protein G we could verify that it presented a decrement in the drain current related to gate and source voltage (characterized with an electrometer and a probe station). We conclude that a label-free detection was done (that is, without the need of using a label probe method) commonly used in clinical laboratories.



---

## Agradecimientos

Esta tesis está dedicada a toda mi familia, mis padres Juan y Belén que me han apoyado a cada paso, mis hermanas Cintia y Magdalena que me han dado el valor y me han impulsado a seguir adelante, mis tíos Miguel y Ana, por su apoyo y paciencia y a mis primos Ricardo, Rubén y Jessica.

A mis directores de tesis, el Dr. Adrián Martínez y el Dr. Salvador Mendoza, por su apoyo y la confianza que depositaron en mí para la realización de este trabajo. También a los miembros de mi comité tutorial, Dr. Herón Molina, Dr. Héctor Báez y Dr. Carlos Villagómez, ya que fueron clave para enriquecer este trabajo.

A los viejos amigos, Pablo, Luis, Yunuen, Irving, Jonathan, Edgar, Jorge, Alberto y Nancy, a los nuevos amigos, Gerardo, Mauricio, Leonel, César, Rodrigo, Diana, German, Daniel, Víctor, Rodolfo, cada uno de ustedes ha contribuido de alguna forma a que haya culminado este trabajo, por eso gracias.

Al Centro de Investigación en Computación del Instituto Politécnico Nacional, por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente. A mi laboratorio Microtecnología y Sistemas Embebidos, por confiar en mí y apoyarme en esta investigación.

Al Dr. Jorge Roberto Vargas García, al Dr. Narcizo Muñoz Aguirre, a la Dra. Cecilia Mercado Zuñiga y a la Ing. Eunice Jiménez Marín, por su apoyo y colaboración durante esta investigación.

Al centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, en especial a la Dra. Haydeé González Martínez, al Dr. Juan Vicente Méndez Méndez, al Dr. Hugo Martínez Gutiérrez y al Dr. Miguel Ángel Alemán Arce por su apoyo durante la realización de este trabajo. Así como al proyecto CONACYT 124104: Establecimiento del Laboratorio de Micro y Nano Tecnología del IPN.

A la red francesa RENATECH por su apoyo (*This work was partly supported by the french RENATECH network*).

A la SIP-IPN a través de los proyectos SIP 20130116 y SIP 20141266 por el apoyo para esta investigación



---

A CONACYT por haberme hecho becario y apoyarme económicamente para la realización de este trabajo de tesis.



---

## Índice General

Resumen .....	i
Abstract .....	ii
Agradecimientos.....	iii
Índice General .....	v
Índice de figuras. ....	viii
Índice de Tablas. ....	xii
Referencias Electrónicas. ....	81
Referencias Bibliográficas. ....	82
Glosario .....	86
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Antecedentes. ....	3
1.2 Planteamiento del problema. ....	6
1.3 Justificación.....	6
1.4 Hipótesis.....	7
1.5 Objetivos. ....	7
1.5.1 Objetivo General. ....	7
1.5.2 Objetivos Particulares. ....	7
1.6 Alcances del trabajo. ....	8
1.7 Contribuciones. ....	8
1.8 Organización del Trabajo.....	8
Capítulo 2 Estado del Arte. ....	9
2.1 Grafeno.....	9
2.1.1 Síntesis del grafeno. ....	11
2.1.2 Funcionalización química del grafeno. ....	12



---

2.1.3 Resistencia, conductividad y movilidad. ....	13
2.2 Nanobiosensores y grafeno. ....	16
2.3 Transistor de Efecto de Campo FET y GFET .....	17
2.3.1 Principio de funcionamiento del MOSFET. ....	18
2.3.2 Principio de funcionamiento del Grafeno-FET (GFET). ....	20
Capítulo 3 Marco Teórico. ....	27
3.1 Comportamiento electrónico del grafeno. ....	27
3.2 Enlaces .....	30
3.2.1 Enlace covalente. ....	30
3.3 Interacción entre grafeno y grupos silanos. ....	31
3.4 Grafeno y biomoléculas. ....	33
3.5 Proteína G .....	34
Capítulo 4 Metodología y Desarrollo de la Investigación. ....	35
4.1 Caracterización topográfica. ....	35
4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). ....	35
4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	36
4.2 Fabricación de Grafeno-FETs (GFETs). ....	37
4.3 Fotolitografía. ....	40
4.4 Depósito de metales. ....	41
4.5 Remoción de la resina (Lift-Off). ....	42
4.6 Caracterización eléctrica. ....	42
4.6.1 Límites de medición teóricos. ....	42
Capítulo 5 Presentación y Discusión de Resultados. ....	45
5.1 Dispersión de grafeno y funcionalización de superficie. ....	45



---

5.2 Construcción de los GFETs.....	49
5.3 Depósito de rGO y CNTs.....	54
5.4 Mediciones eléctricas.....	62
Capítulo 6 Conclusiones, Trabajo Futuro y Productos de la Investigación. ....	77
6.1 Conclusiones.....	77
6.2 Trabajo Futuro.....	79



## Índice de figuras.

Figura 1—1 Número de publicaciones con la palabra grafeno en el título (Base de datos Scopus 16 de junio del 2014). .....	2
Figura 1—2 Distribución de las diferentes áreas en las cuales se han hecho aplicaciones con el grafeno <sup>21</sup> .....	5
Figura 2—1 Estructura molecular del grafeno. ....	9
Figura 2—2 Enlaces carbono-carbono en la hoja de grafeno. ....	9
Figura 2—3 Quiralidad de los bordes de la hoja de grafeno. ....	10
Figura 2—4 Resistividad del grafeno en función de la temperatura, el cual está sobre 300 nm. SiO <sub>2</sub> y a diferentes voltajes de compuerta (backgate) <sup>24</sup> .....	15
Figura 2—5 Detección en tiempo real del biomarcador HER2 del cáncer. Extraído de <sup>50</sup> .....	17
Figura 2—6 Composición de un MOSFET .....	18
Figura 2—7 Polarización en un dispositivo FET. ....	18
Figura 2—8 Curvas características I-V de un MOSFET de canal N 2N7002, temperatura de trabajo 25°C. <sup>e1</sup> .....	20
Figura 2—9 Dispositivo tipo FET con canal de grafeno. ....	21
Figura 2—10 Interface entre el metal y un material semiconductor(adaptada de <sup>6</sup> ).....	22
Figura 2—11 Curva I-V obtenida mediante Matlab R2011a, utilizando el modelo de <sup>33</sup> .....	24
Figura 2—12 Comportamiento ambipolar del grafeno. <sup>24</sup> .....	25
Figura 2—13 Ejemplos de características I-V del grafeno conforme fue funcionalizado con diferentes moléculas A) <sup>44</sup> , B) <sup>22</sup> , C) <sup>49</sup> , D) <sup>4</sup> .....	25
Figura 3—1 Espectro de energía del grafeno en la aproximación del vecino más cercano <sup>12</sup> . ....	27
Figura 3—2 a) Primera zona de Brillouin acorde a la rejilla en un espacio real <sup>31</sup> . b) Conos de Dirac cerca de los puntos K y K' de la zona de Brillouin <sup>24</sup> . ....	27
Figura 3—3 Molécula de agua que ejemplifica el enlace covalente entre las moléculas de hidrogeno y la de oxígeno. ....	30



Figura 3—4 a) Grupos Silanol sobre substrato de dióxido de silicio. b) Grupos siloxano sobre substrato SiO <sub>2</sub> . .....	31
Figura 3—5 Imagen AFM de grafeno sobre dióxido de silicio. ....	32
Figura 3—6 Proceso de funcionalización de la superficie de dióxido de silicio con grupos amino (APTES). ....	32
Figura 3—7 a) Oxido de grafeno GO, b) oxido de grafeno reducido. ....	33
Figura 3—8 Enlaces entre el grafeno y el dióxido de silicio funcionalizado con APTES. ....	33
Figura 4—1 Componentes del microscopio de fuerza atómica. ....	35
Figura 4—2 Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra. ....	37
Figura 4—3 Diseño de la máscara a fabricar, se utilizó CleWin4. Los colores ♦ ♦ corresponden a los niveles (layers) o máscaras 1 y 2 respectivamente. ....	38
Figura 4—4 Diseño de la máscara L1 a utilizar, elaborado en CleWin 4. ....	39
Figura 4—5 Total de patrones a transferir en oblea de 2 pulgadas, A y B son marcas para alineación. ....	40
Figura 4—6 Proceso de lift-off. ....	42
Figura 4—7 Límites teóricos de medición. <sup>13</sup> .....	43
Figura 5—1 Comparación A) dimetilsulfóxido (DMSO) y B) N,N-dimetilformamida (DMF). ....	45
Figura 5—2 Diagrama de la sección transversal de las obleas a utilizar (No está a escala). ....	46
Figura 5—3 Imágenes de AFM, superficie (A y C) sin funcionalizar, (B y D) funcionalizada. ....	47
Figura 5—4 Espesor del óxido de grafeno reducido decorado, depositado sobre SiO <sub>2</sub> . ....	48
Figura 5—5 Imágenes MEB de A) rGO decorado, B) CNTs decorados. C y D detalle del decorado. ....	49
Figura 5—6 Imágenes resultantes del proceso de fotolitografía, objetivo 10x. ....	50



---

Figura 5—7 Imágenes de los patrones de la segunda mascara, objetivo 5x....	51
Figura 5—8 Sistema de depósito de películas delgadas INTERCOVAMEX TE12. ....	51
Figura 5—9 Depósito de oro, 20 nm, objetivo 5x. ....	52
Figura 5—10 Depósito de oro espesor de 40 nm, objetivo 5x. ....	53
Figura 5—11 Segunda mascara sobre los electrodos de oro (20 nm). ....	54
Figura 5—12 Depósito de rGO, CNT y biomoléculas, antes del depósito de los microelectrodos y después.....	55
Figura 5—13 Depósitos realizados sobre la máscara 2, objetivo 5x.....	55
Figura 5—14 Imágenes después de lift off, A y B sin funcionalización. C y D funcionalizadas, objetivo 5x. ....	56
Figura 5—15 Imágenes de microscopia óptica electrodos de oro de 10 $\mu\text{m}$ y 5 $\mu\text{m}$ .....	57
Figura 5—16 Electrodos sobre nanomateriales, imágenes con microscopio óptico. ....	58
Figura 5—17 Imágenes MEB del depósito de los nanomateriales y proteína G. .....	59
Figura 5—18 Imágenes MEB de los electrodos de oro con depósito de rGO y proteína G. ....	60
Figura 5—19 Imágenes MEB mostrando los nanomateriales depositados. ....	61
Figura 5—20 Estación de puntas de prueba. ....	62
Figura 5—21 Electrómetro Keithley 4200 SCS .....	62
Figura 5—22 Diagrama de conexión para la prueba del transistor. ....	64
Figura 5—23 Graficas $V_g$ - $I_d$ para distintos valores de $V_d$ , electrodo con separación de 10 $\mu\text{m}$ APTES+rGO. ....	65
Figura 5—24 Gráficas $V_g$ - $I_d$ , para distintos valores en $V_d$ , electrodo con separación de 4 $\mu\text{m}$ APTES+rGO.....	66
Figura 5—25 Gráficas $V_g$ - $I_d$ cuando se deposita PBS 1X sobre los electrodos con rGO y que han sido previamente funcionalizados con APTES, $V_d=1\text{V}$ . ....	68



---

Figura 5—26 Imagen del depósito de rGO/Pt (derecha), curva I-V cuando se deposita PBS encima (Izquierda).....	68
Figura 5—27 Electrodo con separación de 10 $\mu$ m, cuando se le pone PBS 1X, Vd=1V.....	69
Figura 5—28 Curvas Vg-Id para los electrodos con separación de 4 y 2 $\mu$ m con rGO. Vd=1V.....	70
Figura 5—29 Características I-V electrodo con separación de 4 $\mu$ m y el subsecuente depósito de PBS y biomoléculas, Vd=1V.....	71
Figura 5—30 Características I-V electrodo con una separación de 4 $\mu$ m con rGO, sin APTES, Vd=1V.....	72
Figura 5—31 Características I-V electrodo de 1,2,3,4,5 $\mu$ m de separación con APTES+rGO/Pt, Vd=1V.....	72
Figura 5—32 Características I-V electrodo de separación 10 $\mu$ m con APTES+rGO, Vd=1V.....	73
Figura 5—33 Características I-V electrodo de separación 5 $\mu$ m con APTES+rGO, Vd=1V.....	73
Figura 5—34 Características I-V de depósitos realizados sobre los electrodos de separación 2 $\mu$ m. Vd=1V.....	74



---

---

## Índice de Tablas.

Tabla 2.1-1 Conductividad del grafeno a temperatura ambiente acorde al número de capas, se le compara con dos materiales bien conocidos. ....	14
Tabla 2.1-2 Movilidad de portadores en el grafeno de acuerdo al método de síntesis. ....	15
Tabla 4.1-1 Modos de trabajo del microscopio AFM.....	36
Tabla 5.4-1 Valores de resistencia de los diferentes nanomateriales. ....	63
Tabla 5.4-2 Parámetros con los que se configuró el electrómetro.....	64
Tabla 5.4-3 Comparación entre algunos de los espesores reportados y niveles de voltaje y corriente en la literatura y nuestro dispositivo (electrodo con una separación de 10 $\mu$ m).....	75

# Capítulo 1 Introducción.

Las enfermedades aquejan a todos por igual, en algunos casos los médicos requieren de ciertas herramientas para ayudarse a diagnosticar estas enfermedades, sin embargo, cuando los médicos se encuentran en poblaciones muy alejadas de las manchas urbanas, se vuelve difícil acceder a herramientas que permitan realizar un análisis y así corroborar o descartar un diagnóstico.

Es en estos casos que dispositivos como los biosensores resultan de utilidad, para poder obtener información del paciente en cuestión de minutos en lugar de horas, u obtener información sin tener que acudir a un laboratorio, la ventaja de estos dispositivos es su reducido tamaño, pueden detectar y cuantificar biomoléculas, ya sea que se aplique en seres humanos, alimentos u otros.

Gracias a los avances tecnológicos cada día es posible hacer dispositivos más pequeños y debido a eso, ahora pueden crearse dispositivos a una escala que quizás antes era considerada imposible o absurda, pueden realizarse biosensores a escala nanométrica, los cuales no solo pueden detectar y cuantificar células, sino ir más allá y detectar las interacciones entre biomoléculas, la afinidad del ADN a ciertas moléculas o interacciones. Poder detectar ciertos agentes patógenos o moléculas que permiten la expresión de ciertos genes o proteínas, los cuales se relacionan a ciertos padecimientos o enfermedades, esto permite un tratamiento más adecuado y eficaz de dichos padecimientos.

Los nanobiosensores, al igual que su análogo en la macro escala los biosensores, tienen tres componentes principalmente, el analito, el transductor (generalmente de tamaño nanométrico) y el detector, los tres componentes son importantes, pero del transductor depende la sensibilidad y una respuesta rápida, por lo cual el material que se utiliza en este debe ser el que reúna las mejores cualidades para este tipo de trabajo. En la actualidad se ha conseguido elaborar biosensores de glucosa que utilizan tanto nanotubos de carbono como grafeno<sup>52</sup>, sin embargo, el grafeno ha causado un gran interés debido a sus propiedades eléctricas y a su estructura atómica, es por esto que se ha comenzado a realizar aplicaciones no solo para el área de biosensado, sino también para otras como son ingeniería de tejidos, administración de fármacos, células madre, ADN, ARN, terapia fototermal, almacenamiento de energía<sup>21</sup>.

Lo más interesante del grafeno es que aún y cuando ya se han hecho diversas caracterizaciones eléctricas, la forma en que se elabora, o el tratamiento que se le da, el número de capas que este posee al ser sintetizado, llevan a un cambio en su conductividad y resistividad. Es por esto que en el presente trabajo de tesis se busca caracterizar grafeno comercial, el cual ha sido decorado (modificado) con nanopartículas metálicas con el objetivo de tener sitios específicos de adsorción para las biomoléculas y así ver las características eléctricas de este grafeno en particular y aplicar este conocimiento en la elaboración de un biosensor que contribuya al estudio de un padecimiento de la población mexicana en particular.

En México hay un creciente interés por el grafeno, sin embargo, aún se está en los inicios de comenzar a estudiar el potencial de este material cuando en otros países, como se observa en la gráfica siguiente, están ya en la carrera por utilizarlo.

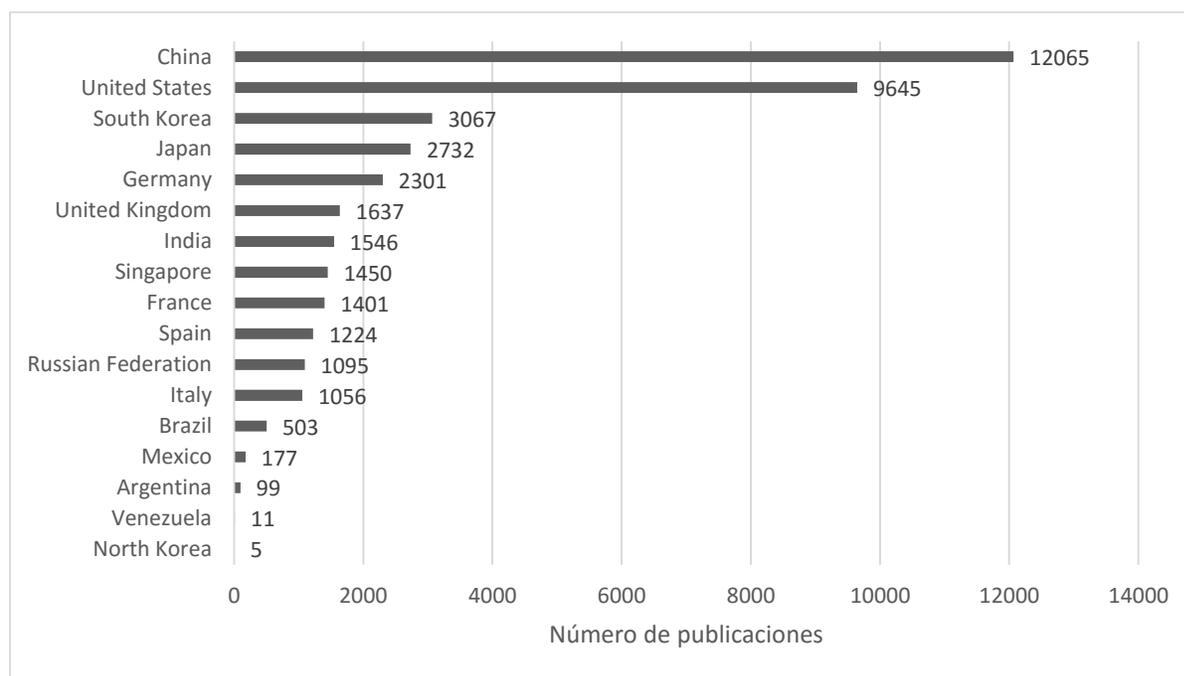


Figura 1—1 Número de publicaciones con la palabra grafeno en el título (Base de datos Scopus 16 de junio del 2014).



## 1.1 Antecedentes.

El grafeno es una hoja molecular de dos dimensiones de carbón, su estructura molecular es en forma de una rejilla de panal, aislada por primera vez en el año de 2004<sup>27</sup>, ha tenido una repercusión muy alta en campos como la ciencia de materiales, química, física y biotecnología<sup>21</sup>, la mayor ventaja es que proviene de un material abundante en la tierra (el carbono es el 12.º material más abundante de la corteza terrestre),<sup>e2,e3</sup> y el cual hasta ahora no había sido objeto de tanta atención debido a la limitada tecnología que se tenía hace algunos años. El grafeno es un material que sirve de base a otras estructuras de base carbono, por ejemplo si se toma el grafeno y se envuelve, como formando una pelota de fútbol, se obtiene un material 0D conocido como fullerenos, si se enrolla forma una estructura 1D, conocida como nanotubos de carbono y por ultimo si se sobreponen capas de grafeno una sobre otra se obtiene un material 3D que es el grafito. Debido a sus propiedades, por mencionar algunas como son las fisicoquímicas y eléctricas, alta elasticidad, fortaleza mecánica y conductividad eléctrica, la importancia de estudiar el grafeno ha crecido mucho estos últimos años. Este material tiene muchas de las ventajas de los nanotubos de carbono, se han hecho varias comparaciones, sobre todo en el campo de biosensores, contra los nanotubos de carbono de pared simple<sup>48</sup>, pocas comparaciones se han hecho contra nanotubos de carbono de múltiple pared<sup>52</sup>, entre las principales ventajas del grafeno están, que no hay que construir arreglos de nanotubos en paralelo, tiene dos superficies externas, ausencia de partículas de metal tóxicas, etc., lo cual facilita su uso en el campo de la biomedicina.

### **Atributos del grafeno<sup>50</sup>.**

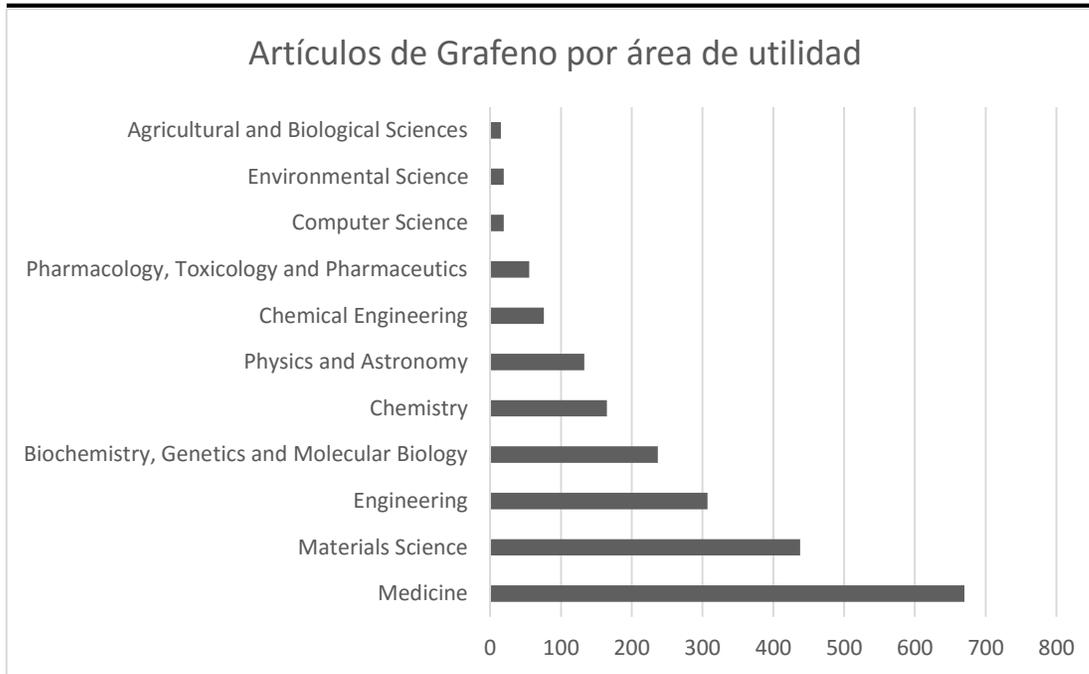
- 1) El grafeno es un material único a nanoescala, debido a que como ya se mencionó es una hoja de dos dimensiones, es decir los átomos están en la superficie.
- 2) La estructura del grafeno es robusta e inerte.
- 3) Su estructura de rejilla de panal, la cual es hexagonal, ayuda a que se fijen mejor una amplia variedad de biomoléculas.
- 4) Sus propiedades ópticas y eléctricas son únicas, particularmente el grafeno es un semiconductor de banda prohibida-cero.
- 5) El grafeno es el material que tiene un módulo de Young más alto con respecto a los nanotubos de Carbono.
- 6) El grafeno sirve como plataforma para preparar compuestos.



Existen diversas formas de producir grafeno, separar las láminas de grafito o sintetizarlo químicamente, los dos principales métodos por los cuales se separan las láminas de grafito son la exfoliación mecánica y la exfoliación química; la exfoliación mecánica fue el primer método mediante el cual se aisló grafeno<sup>27</sup>, en ese entonces se le nombro a dicho procedimiento scotch tape ya que esta técnica involucra el uso de cinta adhesiva, para literalmente separar capas de grafito, conforme se va avanzado las capas se hacen más delgadas y al final se obtiene grafeno. Por otro lado, la exfoliación química consiste en introducir moléculas entre las capas de grafito o mediante un surfactante y ultrasonicado poder romper los enlaces entre capas y así obtener grafeno<sup>38</sup>. El principal problema con este procedimiento es que el grafeno que se obtiene es muy poco, además, de el alto costo que tienen los solventes, el método no está pensado para una producción a gran escala, por lo cual sería difícil implementarlo en la industria, sin embargo, el grafeno que se obtiene es de muy alta calidad, prácticamente sin imperfecciones.

Respecto a la síntesis química, método más utilizado es depósito de vapor químico, este método nos permite obtener de forma más rápida una gran cantidad de grafeno, en comparación con el método anterior, este método es el más utilizado por las industrias que actualmente se dedican a comercializarlo, sin embargo, el material obtenido por este método posee más imperfecciones en la superficie y las láminas son más pequeñas.

El uso que puede darse al grafeno es muy variado, desde reemplazar a su precursor, los nanotubos de carbono, en algunos dispositivos hasta incluirlo en otros campos como los dispositivos bioelectrónicos, tratamiento de enfermedades, transistores de efecto de campo (FETs), entre otros.



*Figura 1—2 Distribución de las diferentes áreas en las cuales se han hecho aplicaciones con el grafeno<sup>21</sup>.*

La figura 1-2, es solo un ejemplo de las múltiples áreas en las que se puede utilizar el grafeno, actualmente, debido a su incursión en diversos campos, el grafeno se caracteriza dependiendo de lo que se requiera en el campo en cuestión, hay algunas caracterizaciones eléctricas, pero algunas son con el enfoque de la resistencia del grafeno a los rayos ultravioleta<sup>23</sup>, o es un tipo específico de grafeno (CVD) para los electrodos con un catalizador de Níquel depositado sobre un substrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ <sup>28</sup>, y como estos ejemplos hay muchos más, enfocándose en cómo es su estructura atómica, la repercusión de las ondas a través del mismo, almacenamiento de energía, transistores, producción de energía, etc.

El grafeno utilizado en los ejemplos anteriores es principalmente de dos tipos, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, la principal diferencia entre estos dos es que el óxido de grafeno es un material considerado como aislante, mientras que el óxido de grafeno reducido se considera semiconductor.

Como se mencionó anteriormente las áreas de aplicación del grafeno son muy variadas, no obstante una de las áreas en las cuales es prometedor es la biomedicina, en la cual se requiere de un material con sus capacidades, como por ejemplo tomando en cuenta la química de superficie, podemos decir que el área superficial es de alrededor de  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>30</sup> o que la interacción de su superficie con las biomoléculas se da muy fácilmente e inclusive su toxicidad,

la cual no tiene como tal el grafeno cuando es sintetizado, la adquiere cuando es funcionalizado, estas y otras características hacen evidente por qué el área de la biomedicina esta tan interesada en utilizar al grafeno.

## **1.2 Planteamiento del problema.**

Al día de hoy, se han elaborado una gran variedad de FETs con canal de grafeno, en su mayoría el grafeno usado se sintetiza dentro del mismo grupo de investigación, al hacer esto no se aprovecha que una gran variedad de compañías sintetizan grafeno a precios accesibles. Se debe tomar en cuenta además, que la adsorción de biomoléculas sobre el grafeno puede ocasionar una desnaturalización de las mismas, con lo cual se debe modificar la forma en la que se adsorben dichas proteínas y así preservar sus funciones. En un afán por reducir costos de fabricación, puede aprovecharse la ventaja de usar grafeno comercial.

Una forma de evitar que las proteínas pierdan sus funciones al interactuar con el grafeno es mediante el decorado del grafeno, este proceso consiste en depositar sobre toda la hoja de grafeno nanopartículas de metal (puede ser oro, níquel, platino, etc.) y después mediante grupos funcionales o químicas de superficie las biomoléculas se adsorben sobre el metal, sin embargo, la mayoría de los trabajos de decorado que existen en la actualidad no cubren de manera homogénea la superficie de la hoja de grafeno, por lo cual para este trabajo de investigación se procederá a utilizar grafeno comercial y mediante un proceso de decorado por depósito químico en fase vapor desarrollado en ESIQIE-IPN, el cual ha probado decorar de una manera homogénea, poner nanopartículas de platino sobre el grafeno y de este modo tener sitios específicos (el platino) en donde adsorber las proteínas.

## **1.3 Justificación.**

El presente trabajo de tesis busca crear un dispositivo tipo FET, en el cual las regiones de fuente y drenado estén conectadas mediante un nanomaterial, es decir el canal de dispositivo es un nanomaterial, en este caso grafeno, para poder conocer y utilizar dicho material en dispositivos como son los nanobiosensores, ya que es un material que puede utilizarse en aplicaciones biomédicas, y que por sus prometedoras características eléctricas, se cree que es de gran utilidad para el área de biosensado. Este proyecto permitirá generar tecnología propia en el IPN mediante técnicas de micro y nanofabricación, que será de beneficio para la sociedad mexicana, ya que con esta tecnología se pretenden generar nanobiosensores para detectar biomarcadores de enfermedades específicas de la población mexicana y con ello ayudar a



médicos y especialistas en el diagnóstico de este tipo de enfermedades. Otra ventaja que se contempla es que el hecho de utilizar grafeno abarata costos, ya que este material es bastante barato y la cantidad utilizada en cada dispositivo es mínima.

## 1.4 Hipótesis.

H0 El grafeno se adhiere a una superficie funcionalizada con 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES).

H1 La conductividad en el grafeno se incrementa cuando es decorado con nanopartículas metálicas.

H2 Las biomoléculas como la proteína G con grupos amino se fijan a las nanopartículas de platino del grafeno cuando se usa una química de superficie con disulfuros.

H3 La conductividad del grafeno cambia conforme se depositan nanopartículas de metal en su superficie.

H3 La conductividad del grafeno se decrementa conforme se adhieren biomoléculas en su superficie.

## 1.5 Objetivos.

### 1.5.1 Objetivo General.

Fabricar un nanobiosensor a base de grafeno no decorado y decorado en configuración transistor de efecto de campo (FET) y validar su respuesta eléctrica al adsorber proteínas.

### 1.5.2 Objetivos Particulares.

- Estudiar la morfología del grafeno no decorado y decorado con nanopartículas de platino (Pt) usando AFM y MEB.
- Realizar los microelectrodos con fotolitografía en el CNMN-IPN.
- Depositar localmente el grafeno entre los microelectrodos utilizando un robot de depósito localizado (Microplotter marca SonoPlot GIX II).
- Caracterizar eléctricamente el GFET con biomoléculas y sin biomoléculas, utilizando una estación de pruebas ubicada en el CNMN-IPN.
- Validar los cambios en la conductividad eléctrica del grafeno y los cambios en su superficie, utilizando grafeno decorado y sin decorar.

## **1.6 Alcances del trabajo.**

Este trabajo de investigación pretende desarrollar una tecnología propia para poder fabricar nanobiosensores, así como conocer los recursos tecnológicos necesarios para su realización. Para poder lograr los objetivos planteados se desarrollará un prototipo de un dispositivo tipo FET que nos ayudará a establecer las ventajas y desventajas de utilizar el material que se propone como interfaz eléctrica para el biosensor.

Esta investigación pretende desarrollar una metodología que permita en primer lugar verificar la adsorción del grafeno sobre una superficie, en este caso dióxido de silicio, en segundo lugar poder construir los microelectrodos, en tercer lugar fijar biomoléculas en la superficie del grafeno y finalmente hacer un estudio eléctrico tanto del grafeno decorado como del no decorado, verificando si se presentan cambios al decorar. Los resultados de este trabajo deberán ser reproducibles (en la fabricación y en la biodetección).

## **1.7 Contribuciones.**

Uso de la mayoría de la instrumentación recientemente adquirida, dedicada a la micro-nanofabricación. Esto permitirá el desarrollo de nuevos dispositivos innovadores para diferentes aplicaciones y la formación de un grupo sólido orientado a la nanobiotecnología.

Obtención de las características eléctricas de grafeno comercial sin modificar y modificado por medio de un decorado de nanopartículas metálicas.

Desarrollo de una tecnología propia para poder fabricar nanobiosensores en configuración tipo FET a base de grafeno.

Propuesta de un tipo de nanobiosensor que pueda servir en un futuro en el diagnóstico del cáncer u otro tipo de enfermedad de importancia nacional.

## **1.8 Organización del Trabajo.**

En el capítulo 2 se abordará de manera breve el estado del arte, el cual comprende la investigación hasta la fecha acerca de las propiedades eléctricas del grafeno, su uso en nanobiosensores y la elaboración de dispositivos tipo FET con grafeno, también conocidos como GFET. En el capítulo 3 se aborda el marco teórico en el cual se presenta el fundamento matemático que avala las suposiciones de esta investigación. En el capítulo 4 se presenta la metodología utilizada, mientras que en el capítulo 5 se puede observar los resultados derivados de este proyecto de tesis y se cuestionan los resultados obtenidos. Finalmente en el capítulo 6 se presentarán las conclusiones y el trabajo futuro que aporta esta investigación.

## Capítulo 2 Estado del Arte.

### 2.1 Grafeno.

El estudio del grafeno no es algo nuevo, durante muchos años se trató sin éxito de aislar este tipo de material, no fue sino hasta el año de 2004 que Geim y Novoselov<sup>27</sup> consiguen sintetizar por primera vez este material, utilizando un método conocido como scotch tape, fue entonces que los investigadores pudieron empezar a analizar este tipo de material y quedaron grandemente impresionados con los resultados arrojados por el grafeno.

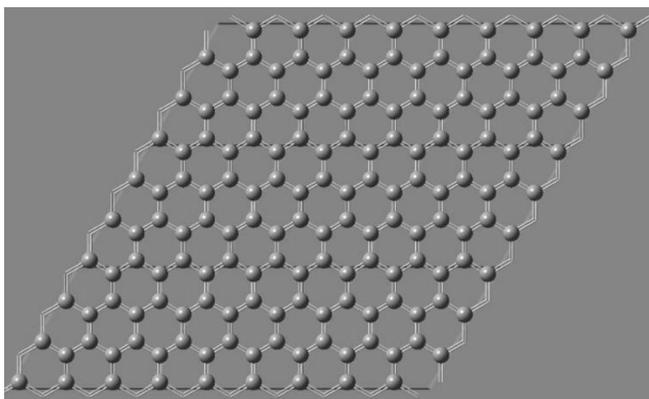


Figura 2—1 Estructura molecular del grafeno.

El carbono tiene cuatro electrones de valencia en orbitales 2s y 2p que pueden formar tres arreglos de hibridación:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . En el grafeno el tipo de enlaces que forman los carbonos entre si es  $sp^2$ , quiere esto decir que tres de esos cuatro electrones de valencia son utilizados para formar enlaces, dejando solo un orbital ( $p_z$ ),<sup>35</sup> esto se puede apreciar mejor en la figura 2-2. Es mediante este orbital que se forman enlaces  $\pi$  y mediante estos viajan los electrones en el grafeno.<sup>15</sup>

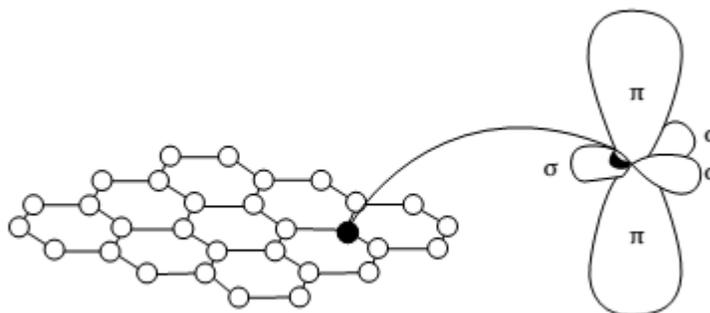


Figura 2—2 Enlaces carbono-carbono en la hoja de grafeno.

El ordenamiento de los átomos del grafeno asemeja al de una rejilla de panal, con una distancia interatómica entre los átomos de carbono de 0.144 nm y enlaces  $sp^2$  entre los mismos, es considerado como un semi-metal, debido a que dependiendo del borde de la hoja de grafeno, su comportamiento es como semiconductor (zigzag) o como metal (armchair).

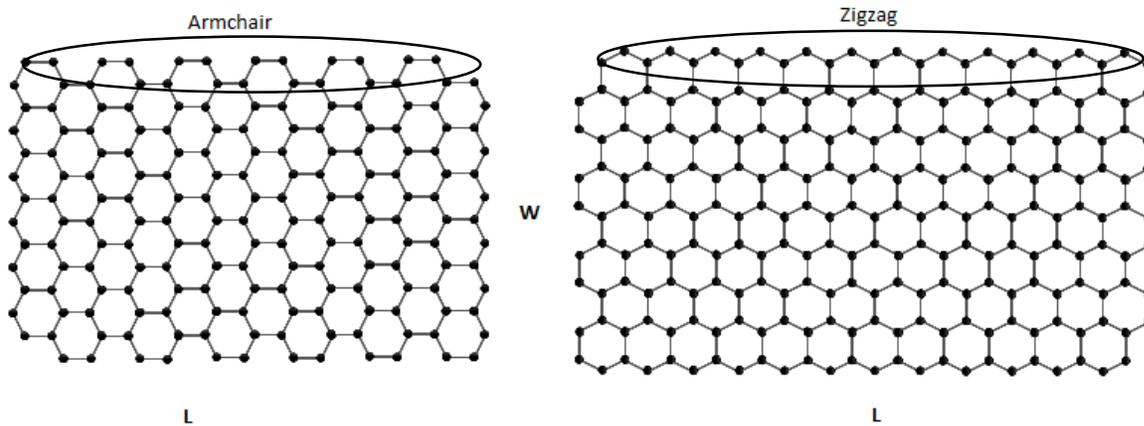


Figura 2—3 Quiralidad de los bordes de la hoja de grafeno.

Puede doparse en tipo p o n según se requiera,<sup>20</sup> su módulo de Young es de 1 TPa.<sup>2</sup> Al grafeno normalmente se le puede clasificar por el número de capas que posee, así cuando es de una sola capa se le nombra mono-layer o *single-layer* (una sola capa o monocapa), cuando son de 2 a 10 capas se le nombra *few-layer* (cabe mencionar que también cuando posee 2 capas también se le nombra *bilayer*, cuando son tres *trilayer* y en ocasiones el termino *few-layer* se ocupa cuando son de 5 capas en adelante) y *multilayer* que es cuando son arriba de 20 capas, de este modo es fácil reconocer qué tipo de grafeno se está utilizando, ya que algunas de las propiedades varían de acuerdo al número de capas.<sup>2</sup>

En un material como el grafeno, y en otros nano-materiales, un factor que es determinante es la trayectoria libre media (*mean free path*), el cual es la distancia promedio en la que las partículas viajan libremente, durante su recorrido por el material, las partículas pueden sufrir principalmente dos tipos de dispersiones (o interacciones), dispersiones elásticas e inelásticas, y son estas dispersiones las que definen el régimen de transporte electrónico, se conocen tres regímenes, disipativo (*dissipative*), difusivo (*diffusive*) y balístico (*ballistic*). Hablando en términos muy generales, en conductores disipativos los electrones sufren dispersiones tanto elásticas como inelásticas, mientras que en conductores difusivos los electrones sufren dispersiones elásticas y en conductores balísticos, estos generalmente son



muy pequeños, tanto que la trayectoria que recorren es inferior a la trayectoria libre media, por lo cual los electrones no sufren ninguna dispersión en el medio conductor.

### 2.1.1 Síntesis del grafeno.

En el apartado 1 se mencionó que los métodos más comunes mediante los cuales se sintetiza el grafeno son exfoliación mecánica y depósito químico en fase vapor (CVD), por lo cual se abordará más a detalle en qué consisten.

**Exfoliación mecánica.**- Este método se basa principalmente en romper las fuerzas de Van der Waals que unen las láminas de grafeno del cual está compuesto el grafito pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* HOPG),<sup>38</sup> la forma en la que se realiza es mediante un secado del grafito utilizando plasma oxígeno, para después mediante cinta adhesiva literalmente quitar las capas de grafeno de la superficie del grafito, es el primer método conocido por el cual se pudieron obtener hojuelas de grafeno de 1 a 10 capas, cabe mencionar que ya se había intentado antes, el quitar capas de grafeno, pero se utilizó la punta de un microscopio de fuerza atómica y con este lo que se consiguió fue aislar hojas de grafeno de alrededor de 500 a 600 capas, por lo cual no fue muy efectivo.<sup>2</sup>

**Exfoliación química.**- El separar las hojas de grafeno parece una tarea sencilla, ya que estas están unidas mediante fuerzas de van der Waals, existe un pequeño espacio entre las hojas, como para que sea factible introducir moléculas más pequeñas entre estas y de este modo romper dichas fuerzas, para este método se utilizan distintos compuestos, tales como la N-metil-pirrolidona, dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS),<sup>38</sup> existen otros casos, en los cuales se utiliza potasio como compuesto intercalante y mediante este se forma un metal alcalino  $KC_8$ , con este tipo de método se consiguen formar *few-layer-graphene*,<sup>2</sup> aunque la gran desventaja es que estos métodos agregan defectos en la estructura del grafeno.

**Depósito químico en fase vapor (CVD).**- Para este método en particular, normalmente se realiza sobre un sustrato (níquel o cobre) y se dopa con átomos de carbono, el procedimiento a seguir es, primero se pone el sustrato en una cámara CVD con un vacío de aproximadamente  $10^{-3}$  Torr y una temperatura por debajo de los 1000 °C y se incorpora un gas de hidrocarburo diluido. Este proceso inicia con la incorporación de unos pocos átomos de carbono al sustrato y el subsecuente enfriamiento rápido del sustrato hace que los átomos de carbono vayan hacia la superficie y formen capas de grafeno. El número de capas es controlado por la velocidad a la que se enfría el sustrato.<sup>38</sup>

**Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD).**- Como se mencionó anteriormente, el método de depósito químico en fase vapor involucra una cámara CVD, donde el sustrato es expuesto a gases para realizar el dopado, en este caso se utiliza también dicha cámara para producir plasma, y ayudándose de este, se consigue hacer una deposición de capas de grafeno sobre el sustrato, este método ofrece ciertas ventajas como son: temperaturas menores (máx. 650 °C), tiempo de deposición menor (<5 min.), crecimiento de grafeno libre de catalizadores<sup>2,38</sup>.

### 2.1.2 Funcionalización química del grafeno.

La funcionalización del grafeno es de mucha utilidad cuando se construye un prototipo o para una aplicación específica. La funcionalización en el grafeno es principalmente de dos formas, covalente y no-covalente, ambas reducen la conductividad eléctrica del grafeno, además, de disminuir el área superficial,<sup>14</sup> sin embargo, la mayoría de los dispositivos fabricados se hacen con grafeno funcionalizado debido a que se fija una mayor cantidad de hojuelas de grafeno al sustrato con lo cual se garantiza una mayor cobertura de la superficie.

Podemos decir que el grafeno es un material muy prometedor en el campo de los nanobiosensores, empero, se debe mencionar una gran limitante, y es que este material no posee una banda prohibida (band gap), por lo tanto si se implementa en un dispositivo tipo FET, este no se puede apagar, lo que lleva a un desperdicio de energía. Es por esto que en componentes electrónicos aún falta mucha investigación por realizar, pero en el caso de los biosensores no es un factor importante que no posea una banda prohibida el grafeno.

Existen varias formas de introducir una banda prohibida en el grafeno, una de estas es la reducción química, en la cual se remueven los grupos funcionales en la superficie, otra es recortar el grafeno hasta formar los conocidos nanolistones (GNR *Graphene Nano Ribbons*), mientras más delgado sea el nanolistón, es decir un ancho menor a 50 nm, la banda prohibida (band gap) será más amplio. El problema con los nanolistones es que se necesita de instrumental muy especializado para poder fabricarlos, por ejemplo, equipo para realizar litografía electrónica (EBL), o se pueden realizar a partir de nanotubos de carbono, pero esto implica que se debe manipular un solo nanotubo y de ahí obtener, al abrir el nanotubo mediante algún ataque químico, el nanolistón.

Es importante mencionar que cuando se habla de nanolistones los bordes del mismo son importantes, ya que existen dos categorías en las cuales se clasifican, *armchair* y *zigzag*,



estas dos configuraciones coinciden con las de los nanotubos de carbono, su comportamiento es, como en el caso de los nanotubos, *zigzag* es siempre metálico y *armchair* es metálico si y sólo si el número de átomos a lo largo del nanolistón es  $3m+2$  siendo  $m$  un número entero.<sup>29</sup>

Actualmente se han incorporado algunas modificaciones al grafeno para cambiar su conductividad, un ejemplo de esto es el dopado, aunque en el grafeno el dopado es principalmente un cambio en la superficie del mismo, normalmente se utilizan grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) u óxido de carbono ( $\text{CO}$ ) para hacer un grafeno tipo  $n$  y para hacerlo tipo  $p$  se usa agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ );<sup>24</sup> otro método utilizado es el decorado mediante nanopartículas de metal, existen tres métodos de síntesis muy utilizados, *pre-graphenization*, *post-graphenization* y *syn-graphenization*.<sup>38</sup> El decorar el grafeno además de cambiar la conductividad del mismo permite interactuar con ciertas biomoléculas, dependiendo del metal con que decoremos, como puede ser platino para detectar una secuencia específica de ADN.<sup>42</sup>

### 2.1.3 Resistencia, conductividad y movilidad.

En el apartado 2.1 se definió un requisito que le da a un conductor la propiedad de balístico, basado en esto, se puede decir que en principio un conductor balístico no posee en sí resistencia, la cual es causada por los procesos de dispersión, sin embargo, cuando se mide la resistencia en dos terminales del conductor balístico, su resistencia no es cero. Esta resistencia medida ocurre por la interface entre el conductor balístico y los electrodos de metal.<sup>3</sup> Una explicación (desde el punto de vista de la mecánica cuántica) a este fenómeno es que la resistencia no se da por fenómenos de dispersión, sino debido a que el número de modos del electrón debe igualar o equiparar al número de modos entre un electrodo y el conductor. Los electrodos de metal pueden soportar un número infinito de modos del electrón, pero el conductor solo permite varios modos discretos del electrón determinados por el confinamiento espacial, por lo que en la unión electrodo-conductor muchos de los modos del electrón son reflejados en la interface del electrodo de metal y el conductor, y solo unos pocos modos pasan a través del conductor, la reflexión de los modos del electrón es lo que nos da una resistencia finita, en algunos casos esta resistencia es también conocida resistencia de contacto.<sup>35</sup>

El grafeno como se ha mencionado antes es un material prometedor, su excelente conductividad eléctrica hace que los campos de aplicación sean muy variados, no obstante, los primeros análisis de conductividad y movilidad en el grafeno se realizaron tomando en cuenta condiciones muy ideales, por ejemplo utilizando grafeno monocapa o *singlelayer*, la conductividad del grafeno cambia de acuerdo al número de capas, pasando de *singlelayer* SLG (1 capa), *few layer* FLG (2-15) y *multilayer* MLG (15-200). A continuación se muestra una tabla con los valores reportados de conductividad para cada tipo de grafeno.

Conductividad	Material	Referencia
<b>45.2 <math>M\Omega m^{-1}</math></b>	Oro	e5
<b>0.4 <math>m\Omega m^{-1}</math></b>	Si	e7
<b>7.2 <math>k\Omega m^{-1}</math></b>	SLG	38
<b>3.2 <math>k\Omega m^{-1}</math></b>	FLG	18
<b>666.7 <math>\Omega m^{-1}</math></b>	MLG	e6

Tabla 2.1-1 Conductividad del grafeno a temperatura ambiente acorde al número de capas, se le compara con dos materiales bien conocidos.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que en un material como el grafeno, considerado de dos dimensiones, su conductividad puede ser alterada por la interacción de moléculas con su superficie e inclusive el valor de la temperatura, es conveniente ver cómo afectan los cambios de esta a la conductividad del grafeno. En la figura 2-4 se observan dichos cambios en la temperatura, la resistividad es el recíproco de la conductividad ( $1/\rho$ ).

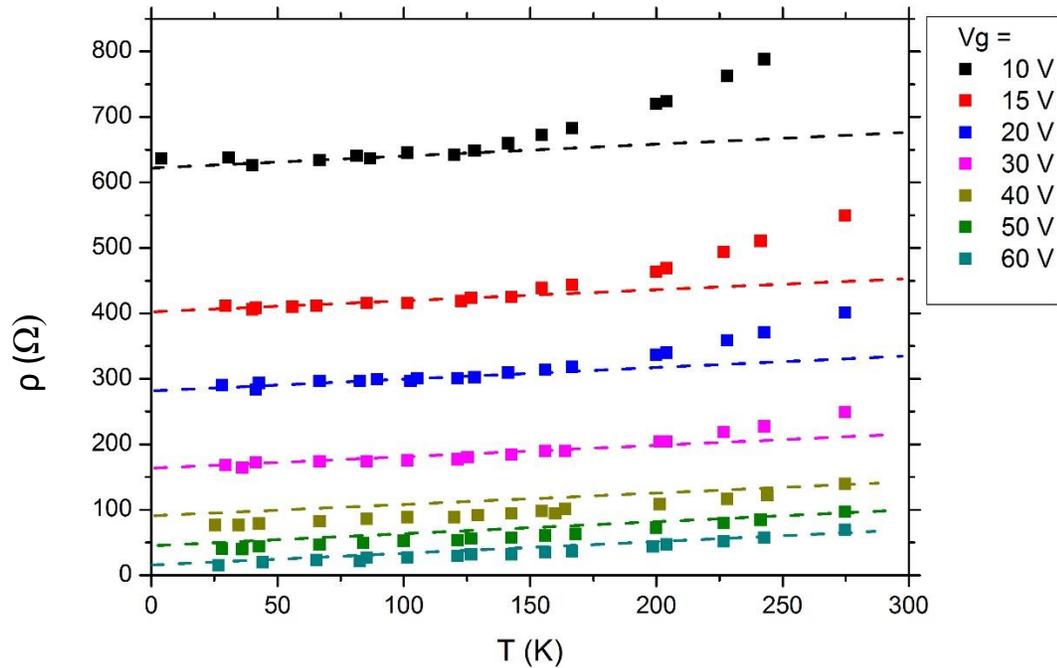


Figura 2—4 Resistividad del grafeno en función de la temperatura, el cual está sobre 300 nm. SiO<sub>2</sub> y a diferentes voltajes de compuerta (backgate)<sup>24</sup>.

Al mismo tiempo del número de capas y la temperatura, también se debe considerar el método por el cual el grafeno fue sintetizado, este tiene una repercusión sobre la movilidad de los portadores en este medio, la cual es una variable de gran importancia en materiales semiconductores, normalmente mientras más alta sea la movilidad mejor el desempeño eléctrico del material.

Método de Síntesis	Movilidad (cm <sup>2</sup> /Vs)	Capas	Temperatura (K)	Referencia.
Exfoliación Mecánica	200,000	SLG	~ 5	1
	3,000 a 10,000	FLG	300	27
	~ 15000	MLG	300	27
	~ 60,000	MLG	4	27
Depósito Químico en fase Vapor (CVD)	~ 4,050	FLG	300	17

Tabla 2.1-2 Movilidad de portadores en el grafeno de acuerdo al método de síntesis.

Como puede observarse la movilidad de los electrones varía mucho, y es dependiente de otros factores, en los biosensores basados en dispositivos FET, el substrato tiene mucho que ver, siendo reportados valores que llegan hasta los  $1 \times 10^7$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  para grafeno sobre un substrato de grafito.<sup>16</sup> Sin embargo, estas velocidades se alcanzan cuando el grafeno se encuentra suspendido, es decir no toca al substrato o el substrato no es de un material que se utilice de manera convencional en los dispositivos electrónicos.

Estudios recientes establecen que la causa principal del decremento en la movilidad de los portadores en el grafeno sintetizado por CVD radica en el límite de grano y no en los defectos puntuales o la contaminación de la superficie.<sup>40</sup>

## **2.2 Nanobiosensores y grafeno.**

Un sensor es un dispositivo que responde a un estímulo, que puede ser físico, biológico o químico y transmite una señal interpretable. Una magnitud es medible si se define la igualdad, la suma y la relación entre dos valores de esta magnitud

Un biosensor es un dispositivo que combina un elemento de reconocimiento biológico con un transductor físico o químico para detectar un fenómeno biológico.<sup>34</sup> El biosensor tiene cinco componentes:

- 1) Bioreceptores.
- 2) Interfaces eléctricas.
- 3) Transductores.
- 4) Procesador de señales.
- 5) Un dispositivo para mostrar los resultados.

Al hablar de un nanobiosensor nos referimos a que el elemento transductor es de escala nanométrica, y esto ofrece varias ventajas, pero una de las más grandes es el poder realizar un análisis in vivo, lo cual nos ofrece resultados más cercanos a la realidad, ya que se realizan en organismos vivos, otra ventaja es la sensibilidad en la detección, ya que en algunos casos las cantidades que se pueden detectar son del orden de los nano a los pico molar<sup>9, 11, 43, 45</sup>. Muchos de estos nanobiosensores se basan en el principio de transistor de efecto de campo (FET) para poder obtener una señal medible de la interacción entre el bioreceptor y el objetivo de la muestra, ya después se puede procesar esta señal y mostrarla.

La figura 2-5 muestra un ejemplo de un nanobiosensor construido a base de nanopartículas encapsuladas con grafeno, usando una química de superficie específica (3-

aminopropiltriétoxisilano, conocido como APTES), en este nanobiosensor se demuestra que los biosensores que utilizan nanopartículas incrementan la sensibilidad de detección (1 pM del Factor de crecimiento epidérmico humano tipo o HER2). Este tipo de configuración de nanobiosensor es la que ha demostrado altas sensibilidades de detección de biomoléculas específicas, presentando ciertas características eléctricas interesantes por lo que se usará como base para el estudio eléctrico del grafeno propuesto en este tema de tesis.

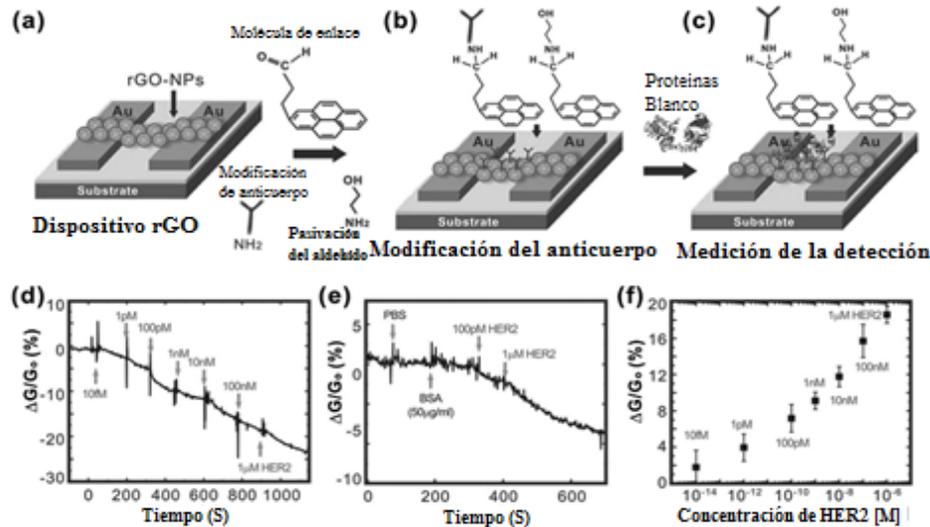


Figura 2—5 Detección en tiempo real del biomarcador HER2 del cáncer. Extraído de <sup>50</sup>.

El hecho de que el grafeno posee una gran área superficial permite tener un mayor espacio donde trabajar, además, de que el grafeno por sí mismo no posee toxicidad y es un material inerte<sup>30</sup>, lo cual garantiza que no interfiera con las reacciones que se pretenden llevar a cabo sobre él.

### 2.3 Transistor de Efecto de Campo FET y GFET

Una de las configuraciones más utilizadas para trabajar con el grafeno, una vez que se le ha inducido una banda de rechazo, es la configuración de transistor de efecto de campo (FET), por ser esta una configuración bien conocida, se puede tener un punto de comparación al construir dispositivos con grafeno.

El transistor de efecto de campo es un componente indispensable de muchos de los aparatos eléctricos que se utilizan hoy en día. Debido a su practicidad, se busca utilizar el grafeno en configuraciones de este tipo.

En primer lugar se debe mencionar que al utilizar el término FET en este caso se hace alusión a un tipo particular, el MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor),

lo cual significa transistor de efecto de campo metal-óxido semiconductor y esto es porque el dispositivo consta del sustrato, conocido como cuerpo, es en esta parte del dispositivo donde se forma la región del canal, dos regiones altamente dopadas tipo n (electrones) o p (huecos), un óxido aislante, normalmente dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y una capa de metal, la figura 2-6 ilustra un transistor de efecto de campo.

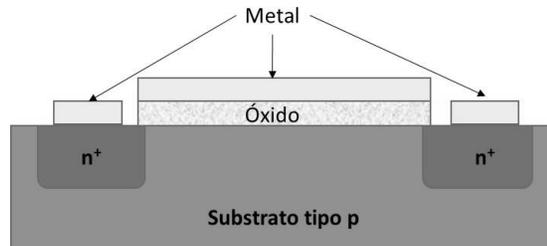


Figura 2—6 Composición de un MOSFET

El sustrato forma uniones pn con las regiones de la fuente y el drenado, las uniones pn pueden cortarse simplemente al conectar la terminal del sustrato con la de la fuente, es en este punto cuando el sustrato ya no tiene efecto u operación y el dispositivo se convierte a tres terminales, compuerta, drenador y fuente. En la zona en la que se unen las regiones n con el sustrato tipo p, se forma un área conocida como zona de carga espacial o región de agotamiento, en la cual los electrones libres de la región n se combinan con el exceso de huecos de la región p, formando así un área donde no existen electrones libres y por consiguiente un área con un valor de resistencia muy alto.

El drenador siempre tendrá un voltaje positivo con respecto a la fuente en un MOSFET de canal-n. Aplicar un voltaje en la compuerta controla el flujo de corriente en el canal, pero primero se aborda el funcionamiento del transistor FET de canal n.

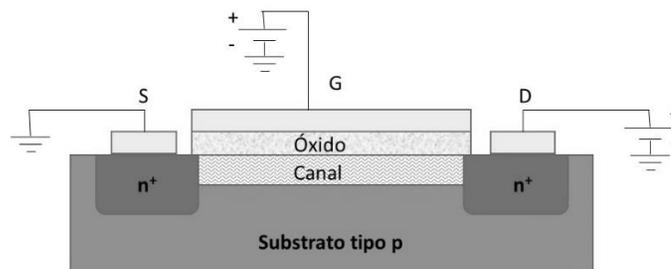


Figura 2—7 Polarización en un dispositivo FET.

### 2.3.1 Principio de funcionamiento del MOSFET.

#### Operación sin voltaje en la compuerta.



En primer lugar, al no tener un voltaje en la compuerta (G) lo que se tiene en el dispositivo son dos diodos, el primero formado por la unión pn entre la región  $n^+$  de la fuente (S) y el sustrato tipo-p y el otro formado por unión pn entre el sustrato tipo-p y la región  $n^+$  del drenado (D), estos dos diodos están conectados de forma anti-paralelo (*back-to-back*). Son estos dos diodos los que previenen la conducción de corriente de drenado a fuente cuando se aplica un voltaje  $V_{DS}$ , la resistencia es bastante alta, por lo general de  $10^{12} \Omega$ .

### **Operación cuando se aplica un voltaje en la compuerta.**

Se considera ahora que se aplica un voltaje en la compuerta y que tanto S como D se conectan a tierra, al aplicar un voltaje positivo en G ocasiona en primer lugar que los huecos libres se desplacen hacia abajo (porque están cargados positivamente), es decir estos son repelidos de la región en el sustrato que está debajo de la compuerta (región del canal). Esto da origen a una región de empobrecimiento de portadores, la región de empobrecimiento está repleta de los enlaces de cargas negativas asociadas a los átomos aceptores, estas cargas son “descubiertas” debido a que los huecos que las neutralizaban han sido desplazados hacia la parte baja del sustrato. Además, el voltaje positivo en la compuerta atrae electrones de las regiones  $n^+$  en S y D, cuando un número suficiente de electrones se agrupa en la superficie del sustrato bajo la compuerta, se crea una región n que conecta las regiones de S y D. Ahora si se aplica un voltaje entre S y D se obtiene un flujo de corriente a través de esta región n inducida llevada por los electrones móviles.

Un dispositivo MOSFET tiene tres regímenes de operación, sub umbral, lineal y saturación. Tanto en el régimen de sub umbral como en el lineal el dispositivo se comporta como una resistencia variable, es decir el valor de la corriente entre fuente y drenador varia linealmente conforme varia el voltaje de la compuerta. Mientras que en la región de saturación, la corriente permanece constante sin importar cuanto se incremente el voltaje de compuerta.<sup>32</sup>

El régimen de operación en el cual se desea que funcione el transistor es el lineal, la ecuación que describe su funcionamiento es la siguiente:

$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} \text{ tomada de}^{32}$$

Donde:

$\mu_n$ : Velocidad de los portadores

$C_{ox}$ : Capacitancia del óxido

$W$ : Ancho del canal del transistor

$L$ : Largo del canal del transistor

$V_{GS}$ : Voltaje entre la fuente y la compuerta

$V_{TH}$ : Voltaje de umbral

$V_{DS}$ : Voltaje entre la fuente y el drenador

Tanto  $\mu_n$  como  $C_{ox}$  son parámetros que se les nombra de fabricación, estos tienen que ver con la tecnología con la cual se fabricó el dispositivo.  $W$  y  $L$  tienen que ver con las dimensiones del dispositivo. La gráfica de esta ecuación es como sigue.

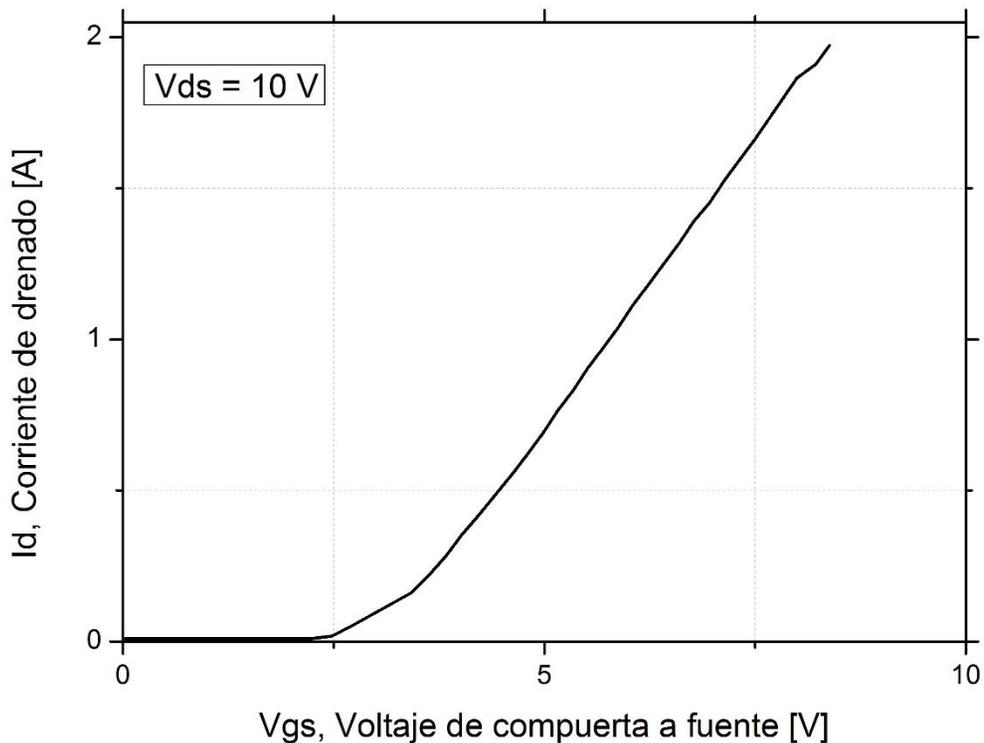
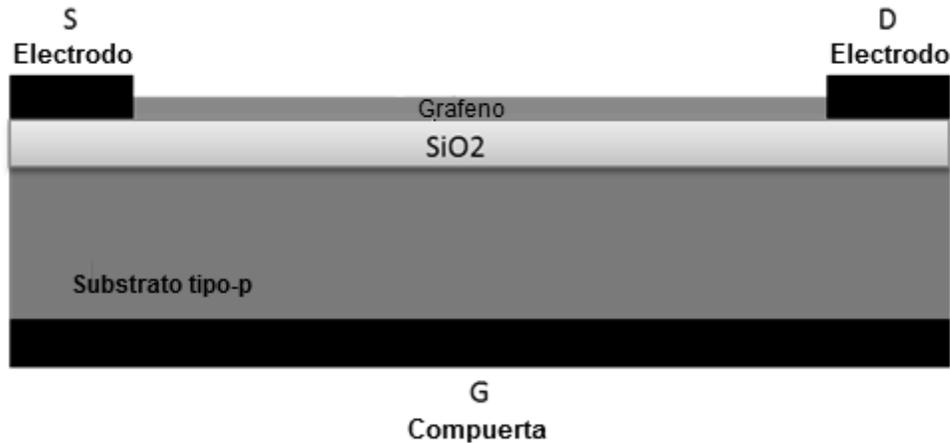


Figura 2—8 Curvas características I-V de un MOSFET de canal N 2N7002, temperatura de trabajo 25°C. <sup>e1</sup>

### 2.3.2 Principio de funcionamiento del Grafeno-FET (GFET).

Cuando se utiliza el principio del transistor MOSFET con el grafeno, específicamente al área de biosensores, la región en la que se trabaja es la lineal, ya que en esta la variación de la corriente cambia conforme cambia el voltaje de la compuerta y así es posible verificar el comportamiento del dispositivo cuando interactúa con las biomoléculas<sup>44</sup>. Cabe mencionar que

en el caso del grafeno-FET (GFET) es el grafeno el que actúa como canal, muchos ejemplos utilizan la configuración de compuerta trasera (backgate), pero también puede utilizarse la configuración de las imágenes anteriores.



*Figura 2—9 Dispositivo tipo FET con canal de grafeno.*

Como se puede observar en la figura 2-9 se tiene una compuerta trasera y el grafeno actúa como canal entre las regiones de fuente (S) y drenado (D), del análisis del comportamiento del transistor MOSFET se sabe que al aplicar un voltaje en la compuerta se manipula el canal, pero en este caso el canal ya existe entre S y D, por lo cual la modulación de la corriente de drenado ( $I_d$ ) por medio del voltaje de compuerta ( $V_g$ ) puede ser explicado de la siguiente manera:

Como se vio en el apartado 2.1 en la interface entre el metal y el grafeno se crea una resistencia de contacto, la cual como ya se vio es dependiente de los modos del electrón, pero esta no es la única explicación para el porqué existe esta resistencia de contacto, desde el punto de vista de la física de estado sólido, los materiales poseen distinta función de trabajo, entonces al unir dos materiales (metal-semiconductor) cuya función de trabajo es distinta (oro-grafeno) se crea una barrera, conocida como barrera Schottky, la barrera es dependiente de la función de trabajo del metal y la función de trabajo del material semiconductor (grafeno). Una característica importante del grafeno es que mediante el voltaje de la compuerta puede modificarse el tipo de dopado, es decir se puede controlar si la conducción es por huecos (p) o por electrones (n). Cuando se utiliza la configuración FET con canal de grafeno para aplicación en biosensores, el tipo de conducción (p o n) no es relevante, a continuación se enlista un

ejemplo de cómo es la resistencia de contacto entre el metal y el grafeno. La figura 2-10 ejemplifica la resistencia de contacto entre el metal y el grafeno (para este ejemplo el grafeno se considera dopado en n).

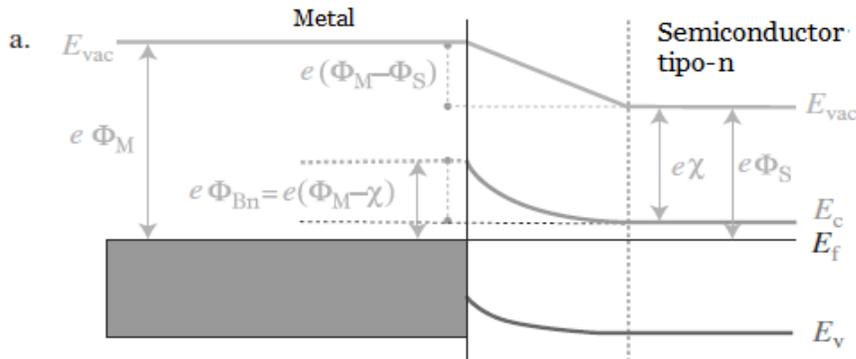


Figura 2—10 Interface entre el metal y un material semiconductor(adaptada de<sup>6</sup>).

En la figura 2-10  $e(\Phi_M - \Phi_S)$  se refiere a la resistencia de contacto entre el oro y el grafeno,  $\Phi_M$  es la función de trabajo del material y  $\Phi_S$  es la función de trabajo del semiconductor; la altura de la barrera Schottky ( $e\Phi_{Bn}$ ) es dependiente de la función de trabajo del metal ( $\Phi_M$ ) y la afinidad electrónica ( $\chi$  y  $e\chi$ ),  $E_{vac}$  representa el vacío (región fuera del semiconductor),  $E_c$  es la banda de conducción,  $E_f$  es el nivel de energía de Fermi y  $E_v$  es la banda de valencia. Al aplicar un voltaje en la compuerta trasera cambia la altura de la barrera Schottky entre el metal y el semiconductor, por lo tanto cuando el voltaje de compuerta es menor al voltaje de umbral ( $V_g < V_{th}$ ) la corriente  $I_d$  es bloqueada por la barrera que hay en las interfaces metal-grafeno, conforme modificamos la altura de la barrera el fenómeno cuántico de tunelamiento se presenta y es por esto que empieza a manifestarse una corriente cada vez mayor, debido a que conforme baja la barrera la corriente túnel se incrementa lentamente.<sup>6</sup>

A continuación se muestra una ecuación simplificada que describe el comportamiento del GFET.

$$I_{ds} = \mu \frac{W}{L} CV_{ds}(V_{gs} - V_{Dirac}) \text{ tomada de }^{44}$$

Donde:

$\mu$ : movilidad de los portadores.

$W$ : ancho del canal del dispositivo.



$L$ : largo del canal del dispositivo.

$C$ : capacitancia de la compuerta.

$V_{ds}$ : voltaje aplicado entre fuente y drenador.

$V_{gs}$ : voltaje aplicado entre fuente y compuerta.

$V_{Dirac}$ : Voltaje de umbral en el punto de Dirac.

Sin embargo, la ecuación anterior está bastante simplificada para que se vea similar a la ecuación que describe la región lineal del MOSFET convencional, una ecuación más aproximada a la realidad es la siguiente:

$$I_D = \frac{\mu W C_{ox} (V_{eff} - V_{ds}/2)}{L/V_{ds} + \frac{\mu}{\omega} \sqrt{\pi C_{ox}/e} \sqrt{V_{eff} - V_{ds}/2}} \text{ tomada de }^{33}$$

Donde:

$\mu$ : movilidad de los electrones

$W$ : ancho del dispositivo

$C_{ox}$ : capacitancia del óxido de la compuerta

$V_{eff}$ : voltaje efectivo fuente – compuerta

$V_{ds}$ : voltaje fuente – drenado

$L$ : longitud del transistor

$\omega$ : energía del fonon en la superficie del substrato

$e$ : carga elemental

Ahora se observan elementos que no habían sido considerados en la primera ecuación del GFET, la variable  $\omega$ , acorde a la literatura, en el silicio solo puede tomar dos valores 59 y 155,<sup>33</sup>  $V_{eff}$  es la suma de el voltaje de compuerta ( $V_g$ ) y el voltaje de umbral ( $V_{th}$ ), para el caso del GFET idealmente el voltaje de umbral es muy cercano a cero, el cálculo de la movilidad de los electrones se realiza acorde a la siguiente formula  $\mu = (\Delta I_d / \Delta V_G) / (C_{ox} W V_{ds} / L)$ ,<sup>8</sup> es evidente que cuando el voltaje efectivo tome un valor negativo se obtiene un resultado complejo o en el caso que  $V_{eff} < V_{ds}$ . Considerando las dimensiones siguientes para dispositivo  $W=6\mu\text{m}$  y  $L=2\mu\text{m}$ , para un electrodo con separación de  $2\mu\text{m}$  se obtiene la gráfica siguiente:

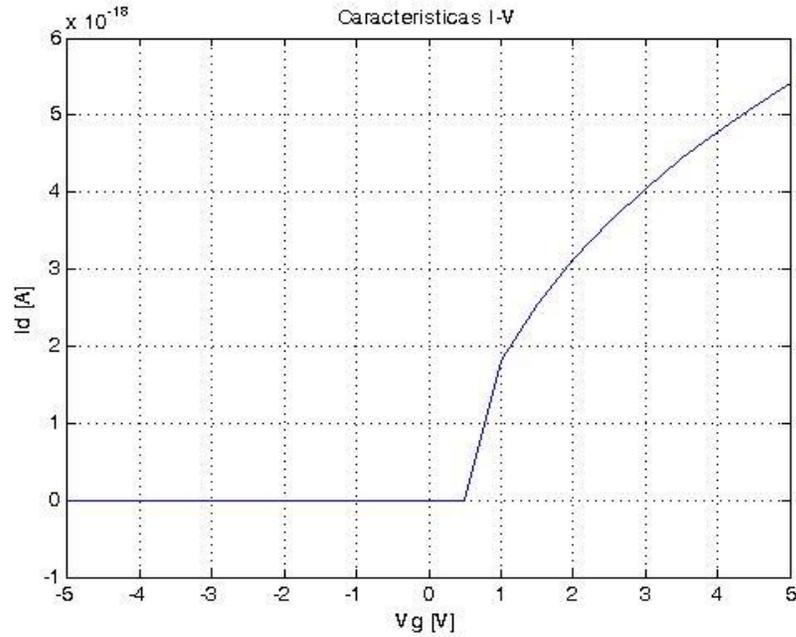


Figura 2—11 Curva I-V obtenida mediante Matlab R2011a, utilizando el modelo de<sup>33</sup>

Es evidente que la curva es muy similar a la de un MOSFET convencional, pero este tipo de comportamiento con condiciones muy ideales no es de gran utilidad, ya que las corrientes que predice para un dispositivo GFET son muy pequeñas ( $10^{-18}$ ).

Se ha mencionado que una característica importante del grafeno es su comportamiento ambipolar, que puede observarse cuando, en una configuración FET, se realiza un barrido desde un voltaje negativo hacia un voltaje positivo; cómo puede verse en la figura 2-12 cuando el  $V_g$  está por encima del nivel cero de energía de Fermi, figura 2-12(I), se tiene una conducción por electrones, cuando el  $V_g$  está por debajo del nivel cero de energía de Fermi, figura 2-12(III), la conducción es por huecos y cuando el  $V_g$  es igual al nivel cero de energía de Fermi, se obtiene el comportamiento ambipolar, del electrodo de la fuente (S) proporciona electrones mientras que del electrodo de drenado (D) se adquieren huecos, figura 2-12(II), la X marca el punto de recombinación, es aquí cuando se alcanza la mínima conducción en el dispositivo.

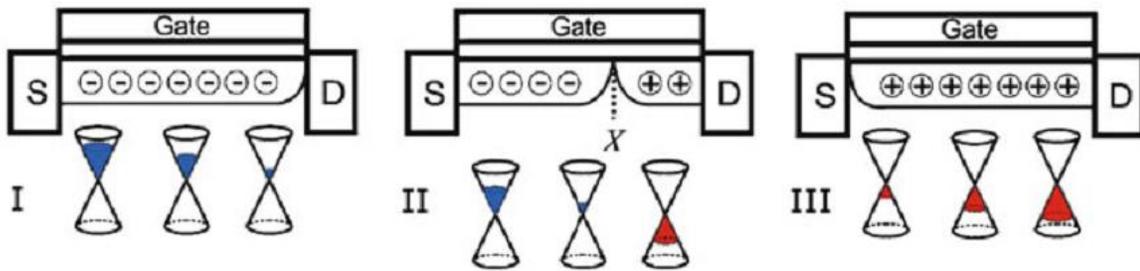


Figura 2—12 Comportamiento ambipolar del grafeno.<sup>24</sup>

Como se mencionó en el apartado 2.1.3 en el cual se vieron los diferentes factores que influyen en la conductividad del grafeno y la movilidad de sus portadores, el interactuar con moléculas cambia de forma muy marcada la corriente que fluye por este material, es decir sus propiedades de conducción eléctrica, es por esto que este material se ha vuelto tan prometedor para el área de biosensores. La figura 2-13 muestra ejemplos que se encuentran en la literatura de las características I-V de dispositivos GFET.

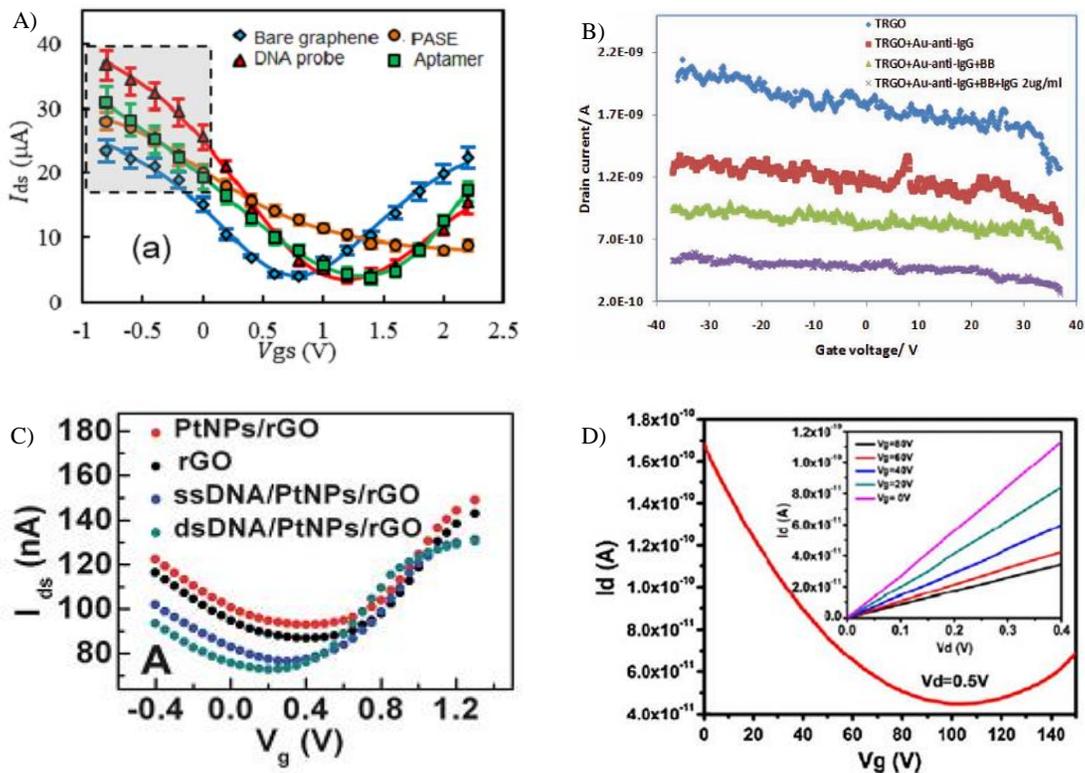


Figura 2—13 Ejemplos de características I-V del grafeno conforme fue funcionalizado con diferentes moléculas A)<sup>44</sup>, B)<sup>22</sup>, C)<sup>49</sup>, D)<sup>4</sup>.

La figura 2-13 son ejemplos de lo que se obtiene cuando se deposita una biomolécula sobre el grafeno, es posible apreciar que en realidad no se tiene un punto de cero conducción, es decir donde la corriente de drenado sea cero como en la figura 2-8, lo que se tiene es un punto de mínima conducción, también se le hace referencia como punto de neutralidad de carga, algunos autores no consideran el obtener toda la curva, con el cambio en la corriente es suficiente,<sup>22</sup> pudiéndose observar además, en 2-13 (A) que no necesariamente el cambio debe ser un decremento en la corriente, ya que el punto de mínima conducción puede moverse más a la derecha pero no necesariamente hacia abajo.

El punto de neutralidad de carga se espera que esté más hacia el cero en el eje de el voltaje de compuerta, sin embargo, este factor depende de la diferencia entre las funciones de trabajo de la compuerta y el grafeno, el tipo y la densidad de cargas, las interfaces arriba y abajo del canal y de cualquier dopado del grafeno,<sup>36</sup> muchas veces debido a las moléculas de agua y oxígeno que hay en el ambiente este se mueve más a la derecha, esto significa que el grafeno está dopado en tipo p, si el punto de mínima conducción se mueve más a la izquierda entonces el grafeno está dopado en n.

## Capítulo 3 Marco Teórico.

### 3.1 Comportamiento electrónico del grafeno.

Como se mencionó en el apartado 2.1.2 el grafeno no posee una banda prohibida, por lo cual su estructura de bandas es muy particular.

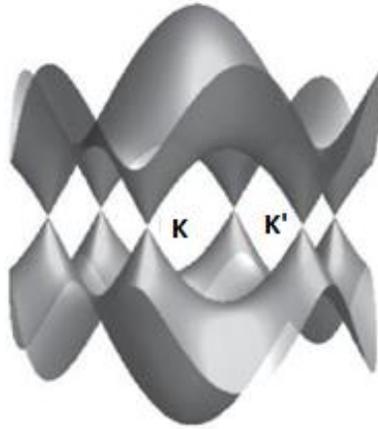


Figura 3—1 Espectro de energía del grafeno en la aproximación del vecino más cercano<sup>12</sup>.

Como puede observarse tanto la banda de valencia como la de conducción se tocan en los puntos no equivalentes  $K$   $K'$  debido a su forma se les nombra conos de Dirac y a los puntos se les conoce como puntos de Dirac, En la figura siguiente se muestran como están distribuidos estos puntos en la rejilla de grafeno.

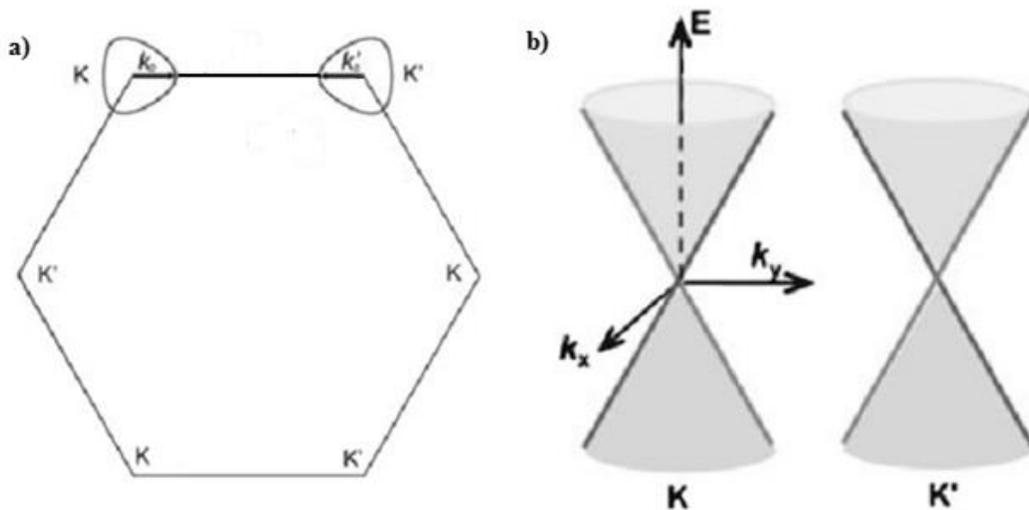


Figura 3—2 a) Primera zona de Brillouin acorde a la rejilla en un espacio real<sup>31</sup>. b) Conos de Dirac cerca de los puntos  $K$  y  $K'$  de la zona de Brillouin<sup>24</sup>.

En los materiales semiconductores comúnmente utilizados en dispositivos FET, la banda prohibida preferentemente es de 0.4 eV o mayor, para el grafeno se han llegado a reportar en la literatura valores de banda prohibida desde 200 meV (nanolistas) hasta los 250 meV (grafeno bicapa), inclusive se ha conseguido llegar a valores como el de la banda prohibida del silicio (1.1 eV), sin embargo, existe un inconveniente, conforme se incrementa la banda prohibida del grafeno, la movilidad de los portadores se ve afectada, es decir se registra un decremento en la movilidad de los portadores, llegando a ser incluso más baja que la de los portadores en el silicio.<sup>36</sup>

Para poder entender mejor cómo se comportan este tipo de materiales, una fórmula que modela su comportamiento eléctrico (conductividad) es la conocida fórmula de Landauer, esta es muy utilizada para explicar cómo se comportan los materiales de dos dimensiones, partimos de la suposición que el canal es unidimensional y que asimismo es ideal y está conectado a dos electrodos también ideales, se simplifican los cálculos y se tiene que la conductancia es igual a:

$$G = \frac{e^2}{\pi\hbar} \frac{T}{1-T} \text{ tomada de }^{10} \quad (1)$$

Donde:

$e$ : Carga del electrón.

$\hbar$ : La constante de Planck dividida entre  $2\pi$ .

$T$ : El coeficiente de transmisión de electrones a través del canal.

Se debe tomar en cuenta que la fórmula anterior, como se mencionó anteriormente es para un canal en una sola dimensión.

El primer cociente  $e^2/\pi\hbar$  es lo que se conoce como conductancia cuántica, mientras que la segunda parte es en sí la descripción del comportamiento del canal.

En el caso del grafeno se puede definir la conductancia de este mediante la fórmula anterior, siempre y cuando la forma del grafeno sea un nanolista, ya que de este modo se están confinando los portadores a una estructura unidimensional y por lo tanto la fórmula se aplica, se puede definir como sigue:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_m \frac{M}{1+L/\lambda_{eff}^m} \text{ tomada de }^{29} \quad (2)$$



En esta ecuación es fácil apreciar que la sumatoria es debido a que se debe tomar en cuenta cada canal en el material, mientras que el término  $\lambda_{eff}^m$  es el camino libre medio efectivo, el cual está definido como:

$$\lambda_{eff}^m = \frac{1}{\lambda_S} + \frac{1}{\lambda_L} + \frac{1}{\lambda_E^m} \text{ tomada de }^{29} \quad (3)$$

Donde:

$\lambda_S$ : El camino libre medio de electrón – fonón.

$\lambda_L$ : El camino libre medio de los portadores en presencia de impurezas.

$\lambda_E^m$ : El camino libre medio de los bordes difusivos.

Considerando que  $\lambda_S$  es dependiente de la temperatura, y que a temperatura ambiente el valor de este parámetro es de 70  $\mu\text{m}$ . En el caso de  $\lambda_L$  los resultados experimentales arrojan que el valor es de alrededor de 600 nm pero normalmente se toma como si fuera de hasta 1  $\mu\text{m}$ . El último parámetro, el camino libre medio en los bordes difusivos, es uno con los que se tiene que tener cuidado, ya que este es el que representa en sí como se dispersan los electrones en los bordes del nanolistón, este parámetro está definido por:

$$\lambda_E^m = W \sqrt{\left(\frac{2W E_F / \hbar v_F}{m + \beta}\right)^2 - 1} \text{ tomada de }^{29} \quad (4)$$

Donde:

$E_F$ : Energía de Fermi.

$v_F$ : Velocidad de Fermi.

$m$ : Número de modo del material.

$\beta$ : Constante.

El valor de  $\beta$  depende del tipo de borde del nanolistón, es cero cuando está en configuración zigzag y  $\frac{1}{3}$  cuando está en armchair y es semiconductor.

Se debe tener en cuenta que las formulas anteriormente mencionadas consideran que el ancho del nanolistón es de 15 nm o menor, también hay que hacer notar que en el caso de los nanoliones la banda prohibida (*band gap*) que se crea es inversamente proporcional al ancho de los mismos.

La creación de dicho band gap es importante si los dispositivos que buscamos fabricar con el grafeno van a ser utilizados en el área electrónica, ya que de este band gap depende que se apague dicho dispositivo o no. Para el área de biosensores no se le da tanta importancia a la

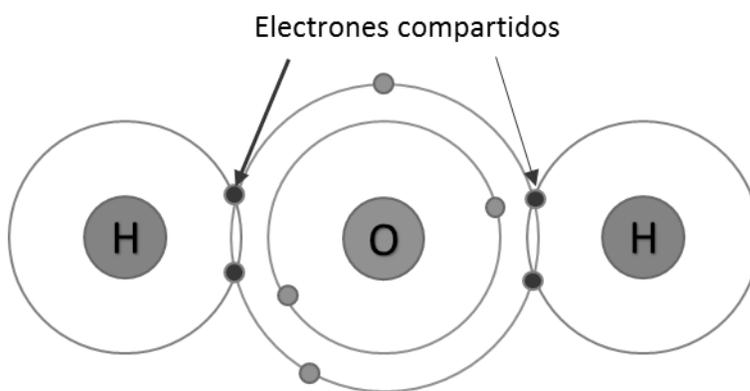
banda prohibida, dado que lo que se quiere es observar de manera convincente el cambio en la conductividad al adsorberse una biomolécula en el dispositivo.

## 3.2 Enlaces

Para poder entender cómo es que el grafeno se ancla a otras superficies y como es que las biomoléculas se adsorben sobre el grafeno, considere que a grandes rasgos existen 3 tipos de enlaces. Covalente, iónico y metálico y además, las polarizaciones de los átomos involucrados, al finalizar el enlace por consecuencia se obtendrán enlaces polares y no polares.

### 3.2.1 Enlace covalente.

En este tipo de enlace, los átomos involucrados comparten al menos un electrón de las capas más externas, se considera que los electrones que están en el enlace pertenecen a ambos átomos.



*Figura 3—3 Molécula de agua que ejemplifica el enlace covalente entre las moléculas de hidrogeno y la de oxígeno.*

Es importante mencionar que existen enlaces covalentes que por sus características reciben un nombre especial por ejemplo el enlace de coordinación o enlace covalente dativo y el enlace  $\pi$ .

**Enlace covalente dativo.-** Este ocurre cuando solo uno de los átomos involucrados aporta los 2 electrones necesarios para el enlace, ejemplos de este tipo de enlaces son el hidrogenión y el catión de amonio.

**Enlace  $\pi$ .-** Este es debido a la hibridación de dos orbitales atómicos p, aunque hay ocasiones en que los orbitales d también participan, es muy frecuente encontrarlos en enlaces dobles o triples.

### 3.3 Interacción entre grafeno y grupos silanos.

Los grupos silanos que interactúan con el grafeno son los silanol (Si-OH) y siloxano (Si-O-Si), normalmente se requiere de soluciones químicas para poner grupos silanol en la superficie de un substrato Si/SiO<sub>2</sub>, mientras que para obtener grupos siloxano sobre Si/SiO<sub>2</sub> se utiliza la reoxidación. Estos dos tipos de grupos se caracterizan porque los silanol son grupos polarizados (es decir poseen una carga), mientras que los siloxano son no polarizados.

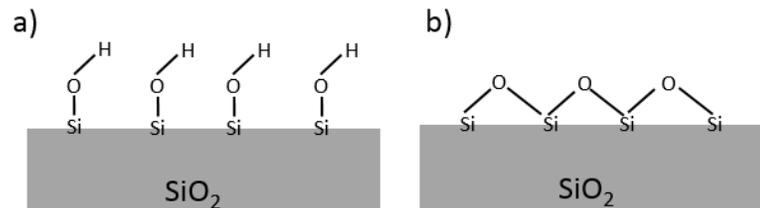


Figura 3—4 a) Grupos Silanol sobre substrato de dióxido de silicio. b) Grupos siloxano sobre substrato SiO<sub>2</sub>.

Se ha reportado que la interacción entre estos dos tipos de grupos y el grafeno es por fuerzas de Van der Waals, las distancias entre el grafeno y el substrato varían acorde al grupo, silanol o siloxano, que esté presente en el substrato, siendo para el siloxano de alrededor de 3.10 Å y para el silanol de 2.20 Å.<sup>47</sup> Poner grupos funcionales como los Si-OH se consigue mediante la aplicación de solución piraña al substrato, HF-dipping o mediante tratamiento de plasma O<sub>2</sub>.<sup>25</sup> Esto explica por qué con solo poner grupos silanol o siloxano se puede adsorber grafeno sobre un substrato, empero, no se obtiene una película de grafeno uniforme en toda la superficie del dióxido de silicio, por lo cual se tiene que utilizar una funcionalización distinta que permita tener una película sobre el substrato. La figura 3-5 es un ejemplo de cómo se adsorbe el grafeno encima de un substrato de SiO<sub>2</sub> que tiene grupos silanol.

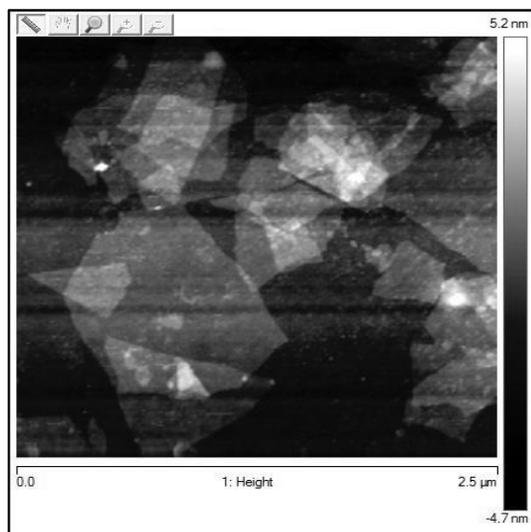


Figura 3—5 Imagen AFM de grafeno sobre dióxido de silicio.

En los substratos utilizados en esta investigación la limpieza se realizó con solución piraña, está igualmente remueve compuestos orgánicos deja en el dióxido de silicio grupos silanol, los cuales reaccionan con las moléculas de APTES para dar lugar a un enlace covalente entre el óxido y el APTES.

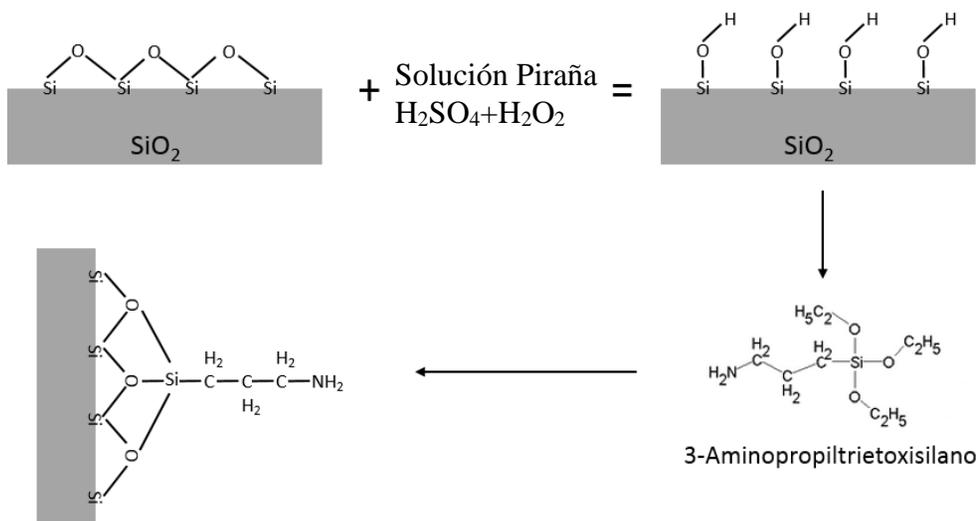


Figura 3—6 Proceso de funcionalización de la superficie de dióxido de silicio con grupos amino (APTES).

El grafeno comercial principalmente se divide en oxido de grafeno (GO) y oxido de grafeno reducido (rGO), también puede conseguirse grafeno puro, pero este es más caro, para el caso de construcción de dispositivos eléctricos, como es el nanobiosensor se utiliza el rGO, ya que este posee banda prohibida (bandgap) que permite apagar el dispositivo.

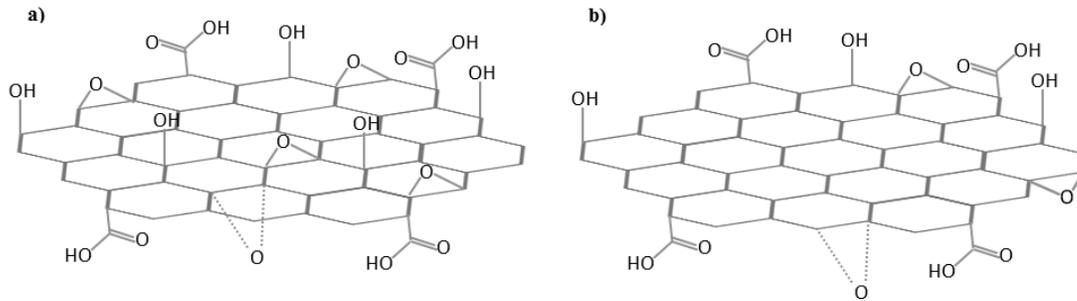


Figura 3—7 a) Oxido de grafeno GO, b) oxido de grafeno reducido.

Como puede observarse en la figura 3-7, los grupos funcionales en el rGO solo se encuentran en las orillas de la rejilla, los grupos funcionales que se encuentran en el rGO son oxígenos (O), hidroxilos (OH) y carboxilos (COOH), es en estos últimos donde se une la rejilla de grafeno.<sup>19, 51</sup>

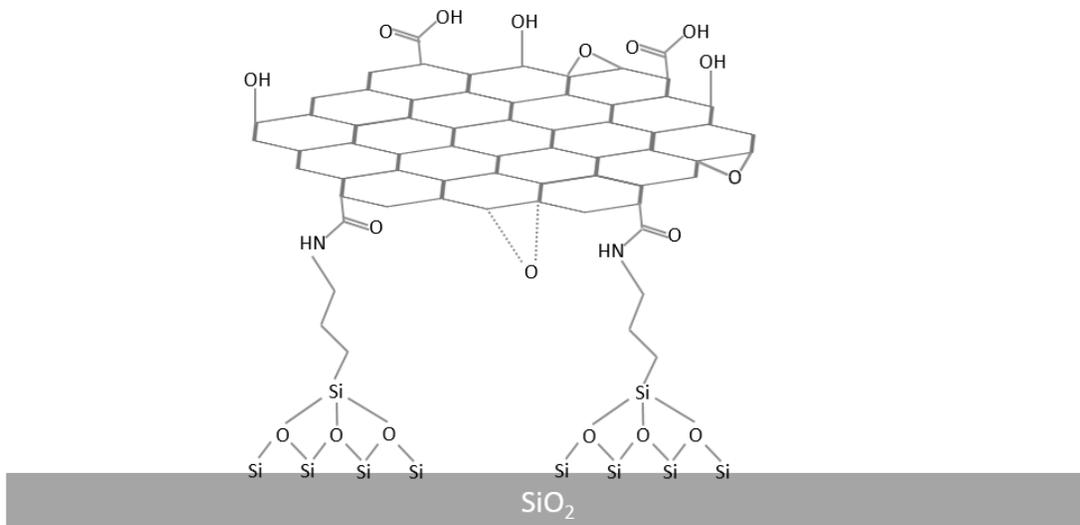


Figura 3—8 Enlaces entre el grafeno y el dióxido de silicio funcionalizado con APTES.

### 3.4 Grafeno y biomoléculas.

En primer lugar se define qué tipo de biomoléculas son las que se utilizarán, las biomoléculas orgánicas pueden dividirse en macromoléculas (DNA, RNA y proteínas) y moléculas más sencillas (ácidos nucleicos, monosacáridos y lípidos);<sup>7</sup> es necesario mencionar que las biomoléculas que más reporta la literatura son el ADN y proteínas, por lo cual hay que conocer que tipos de enlaces se forman entre estas biomoléculas y el grafeno, además, de si se requiere algún tipo de funcionalización en el grafeno para poder fijar dichas moléculas.



### 3.5 Proteína G

La proteína G es una proteína de la superficie celular estreptocócica extracelular de unión a inmunoglobulina,<sup>26</sup> pertenece a una clase de receptores de proteínas (también conocidos como receptores 7-TM) que son importantes porque actúan como comunicadores entre el interior y el exterior de la célula; cuando este tipo de proteínas se activa normalmente hay una producción de adenosina mono fosfato (en inglés AMP) cíclico.<sup>41</sup>

Una de las razones por las cuales se utiliza proteína G en este trabajo de tesis es debido a que esta puede enlazarse a inmunoglobulinas (IgG), la sobreproducción o la disminución en los niveles de las mismas están asociadas a distintas enfermedades como son alergias, infecciones y enfermedades autoinmunes,<sup>e4</sup> existen distintas subclases de inmunoglobulinas y no todas las subclases se adhieren a la proteína G, pero el hecho de que se adsorban en sitios específicos de la proteína G permite usar a esta proteína como un biomarcador.

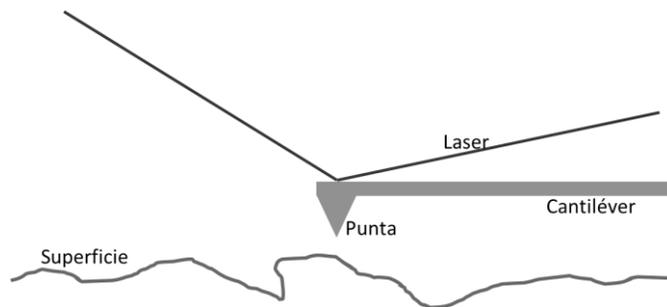
# Capítulo 4 Metodología y Desarrollo de la Investigación.

## 4.1 Caracterización topográfica.

Ya se ha mencionado que el grafeno es un nanomaterial, el cual si bien puede tener una longitud considerable, hasta de varios centímetros, su espesor es de tan solo 0.3 nm, en el caso de ser mono-capa, es posible observar un cambio en la coloración de algunos tipos de sustrato en donde se realiza la adsorción de grafeno, por ejemplo en el SiO<sub>2</sub> es posible observar a simple vista donde está el grafeno, pero esta propiedad se pierde conforme el número de capas aumenta; entonces al utilizar MLG, como es el caso de este trabajo de investigación, es imposible determinar a simple vista si el grafeno se encuentra sobre una superficie o no, por lo cual se utilizan diversas técnicas de microscopía para corroborar que en realidad se encuentra sobre la superficie. Estas técnicas se mencionan a continuación.

### 4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica de gran importancia cuando se quiere conocer características de un material, específicamente información geométrica a partir de imágenes topográficas e información sobre la rugosidad de la muestra.



*Figura 4—1 Componentes del microscopio de fuerza atómica.*

Existen tres modos de trabajo para este microscopio, cada uno da diferentes tipos de información. A continuación se enlistan los diferentes modos, así como una breve descripción de los mismos.

Modo de trabajo	Información obtenida
<b>Contacto</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Topografía</li><li>• Mecánica</li><li>• Fricción</li></ul>
<b>Resonante</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Magnetismo</li><li>• Electroestática</li></ul>
<b>Contacto intermitente (Tapping)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Topografía</li><li>• Mecánica</li></ul>

Tabla 4.1-1 Modos de trabajo del microscopio AFM.

**Contacto.**- En este modo, la punta literalmente toca la superficie de la muestra, sin embargo, esto puede ocasionar un desgaste en la superficie de la muestra, así como rasgaduras o deformaciones, fue el primer modo en el que se trabajó el AFM y es el más rápido.

**Resonante.**- Puede ser descrito como modo resonante lineal, en el cual se pone a oscilar el cantiliver a su frecuencia de resonancia, pero lejos de la superficie de la muestra y con una amplitud pequeña. El gradiente de la interacción de las fuerzas cambia la frecuencia del cantiliver. Como la punta oscila relativamente lejos de la superficie, generalmente este modo no se utiliza para estudios topográficos, sin embargo, si lo que se quiere es analizar el intervalo de fuerzas eléctricas o magnéticas se vuelve de gran utilidad, pero requiere la utilización de puntas conductoras o magnéticas.

**Contacto Intermitente (Tapping).**- Es un modo resonante no lineal, en el cual la amplitud de oscilación es más grande que la posición media del cantiliver y la punta está más cerca de la superficie, en cada ciclo la punta toca la superficie de la muestra. Este modo es el más ampliamente utilizado para análisis topográficos del material; las fuerzas aplicadas en la superficie son tan pequeñas y los tiempos de contacto tan cortos que no hay fricción, deformación ni desgaste, y debido a la brevedad del contacto no existe riesgo de una adherencia entre las moléculas de la punta y del material.

#### 4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica es una de las técnicas más utilizadas en micro y nanotecnología, cuando se quiere observar un material o una muestra a escalas nanométricas son simplemente una de las mejores opciones, ya que los microscopios ópticos no alcanzan una buena resolución a estas escalas.

La microscopía electrónica se puede dividir en dos, microscopía de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) y microscopía de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), la principal diferencia radica en el tipo de electrones que se utilizan para formar las imágenes, en el microscopio de barrido se hace uso de los retrodispersados, en transmisión se utilizan los electrones dispersados posteriormente.

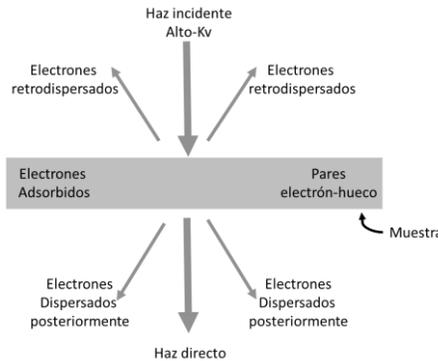


Figura 4—2 Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra.

En microscopía de barrido, como se ha venido mencionando, se utilizan los electrones retrodispersados y mediante detectores se consigue generar una imagen de la superficie de la muestra, se le nombra de barrido porque el haz de electrones hace un barrido de la superficie y de este modo va generando la imagen de la superficie, mientras más alta sea la resolución, más tardará en generar la imagen.

## 4.2 Fabricación de Grafeno-FETs (GFETs).

Existen diversas técnicas para construir un dispositivo FET, una de las más utilizadas es la fotolitografía, esto es litografía que para transferir el patrón a la resina utiliza fotones, la litografía es una guía para delimitar la estructura que va a conformar el dispositivo.

Normalmente antes de proceder a realizar la fotolitografía primero se diseñan los patrones a transferir a la resina, esto se hace por medio de distintos softwares y una vez que se tienen bien definidas las estructuras se mandan a fabricar las máscaras para la fotolitografía. Para el diseño de las máscaras se utilizó el software CleWin 4 versión 4.3.7.0, el diseño fue el siguiente

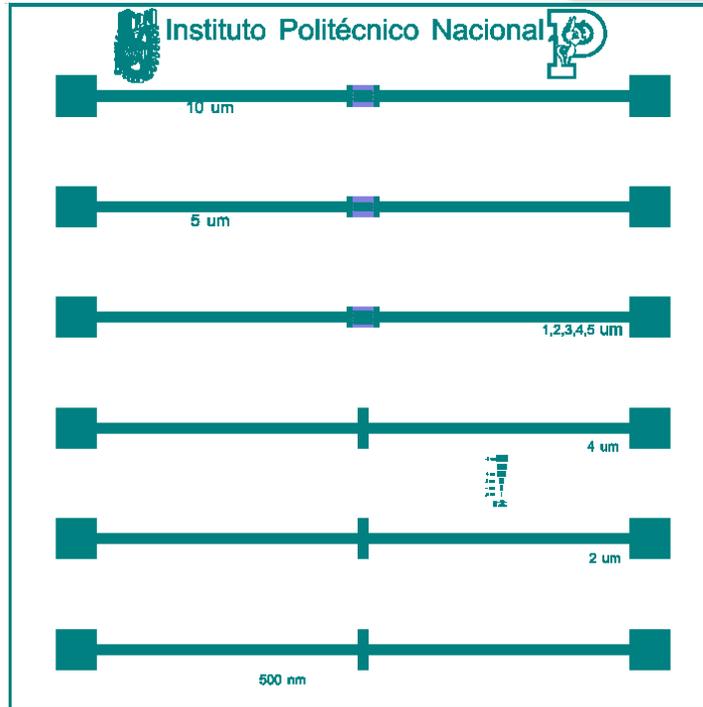


Figura 4—3 Diseño de la máscara a fabricar, se utilizó CleWin4. Los colores   corresponden a los niveles (layers) o máscaras 1 y 2 respectivamente.

Como se puede apreciar estos patrones son los que se van a transferir a la oblea y con los cuales se fabrican las microestructuras que forman parte del dispositivo FET, el diseño de los electrodos interdigitados facilita el área a cubrir con grafeno, el material que usará como canal. Considerando al mismo tiempo que el tener dos diseños de electrodos permite en primer lugar averiguar si la geometría de los electrodos repercute en la conductancia del grafeno, y en segundo lugar, tratar de que el depósito de grafeno sea de una sola hojuela entre los electrodos.

La figura 4-4 muestra en detalle los electrodos que se diseñaron para el chip, así como la separación entre cada electrodo.

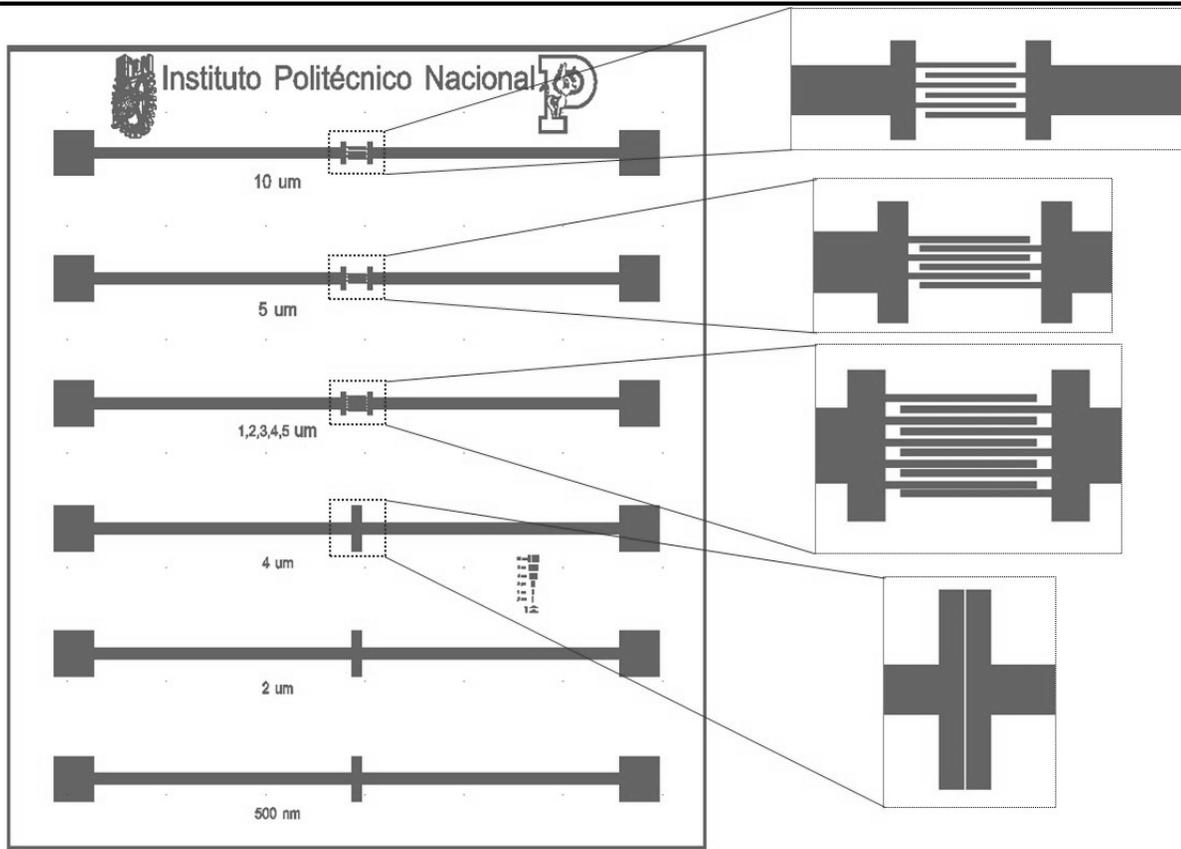


Figura 4—4 Diseño de la máscara L1 a utilizar, elaborado en CleWin 4.

Como se puede observar en la figura 4-4 varios diseños de electrodos fueron realizados, con una separación distinta para cada uno, esto con el fin de verificar si la geometría del diseño de los electrodos afecta a los resultados de las pruebas eléctricas. Finalmente se reproduce este mismo diseño tantas veces sea necesario para cubrir una oblea de dos pulgadas.

La figura 4-5 muestra la cantidad de chips que puede contener una oblea de dos pulgadas, en este caso fueron 25 chips, además, muestra cómo se ven las marcas de alineación sobre la oblea, estas marcas se utilizarán en caso de requerirse la segunda máscara.

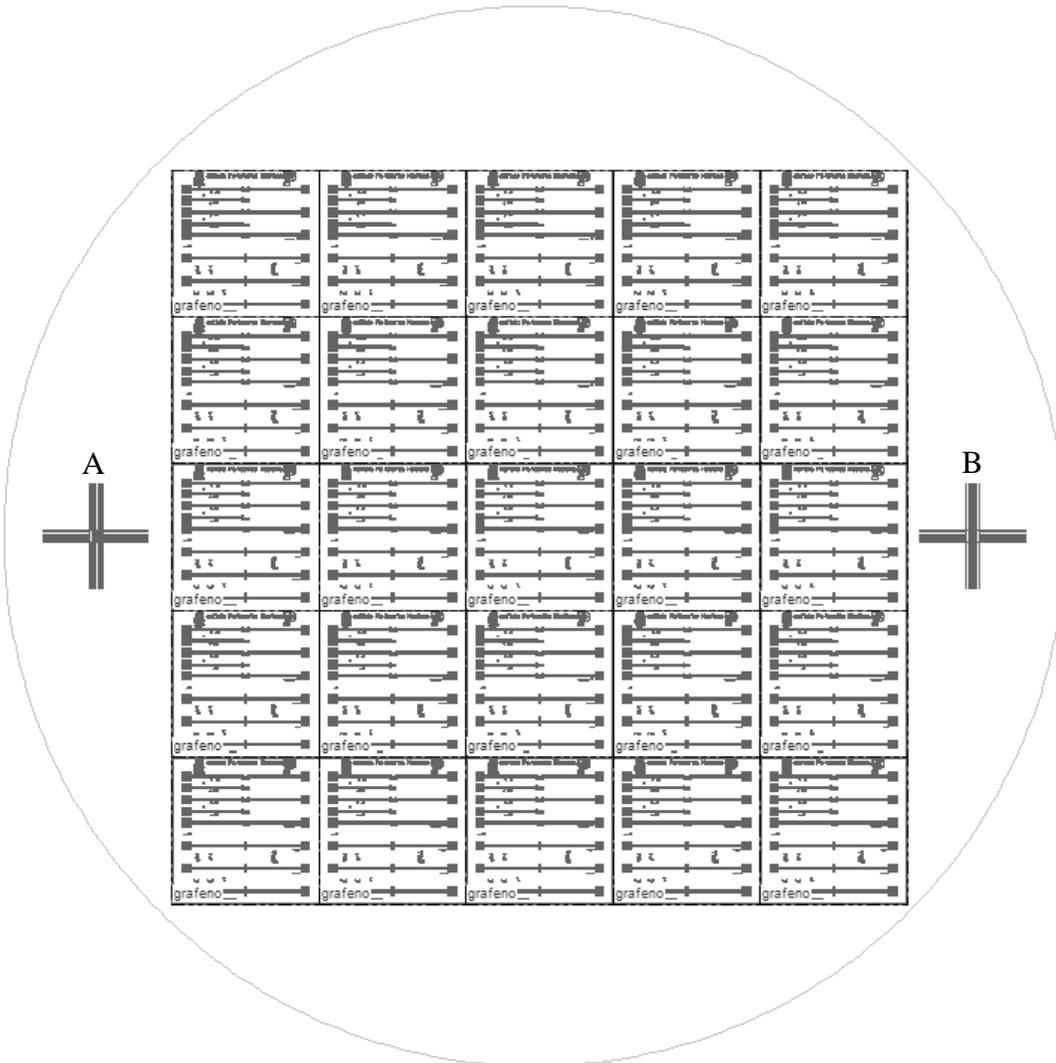
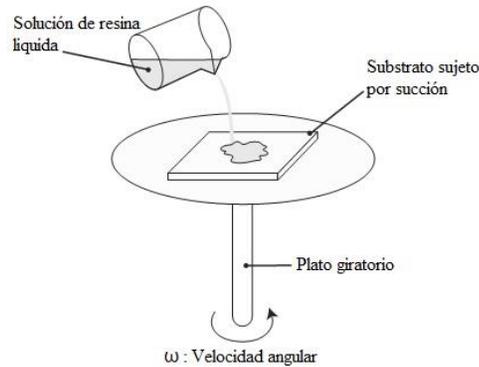


Figura 4—5 Total de patrones a transferir en oblea de 2 pulgadas, A y B son marcas para alineación.

### 4.3 Fotolitografía.

La litografía óptica o fotolitografía es la precursora de todos los métodos modernos de micro y nanofabricación como por ejemplo para MEMS, Lab on Chips, etc. En esta técnica se utiliza fotoresina, la cual es una capa delgada destinada a recibir la radiación utilizada durante el proceso de litografía. Un ejemplo de cómo se realiza esta técnica se enuncia a continuación:

- 1) El polímero que constituye a la resina se disuelve en un solvente para así obtener un líquido.
- 2) El sustrato se recubre mediante la técnica de spin-coating, el espesor es controlado mediante la viscosidad intrínseca, la velocidad angular y la solubilidad del polímero.



- 3) Realizar un recocido, que es un proceso mediante el cual se calienta el substrato a  $\sim 100$  °C, con el objetivo de evaporar el exceso de moléculas de solvente.
- 4) Exponer la resina, durante esta etapa la resina se modifica químicamente, por lo cual no veremos ningún cambio evidente.
- 5) Revelado, al revelar la resina esta se disuelve selectivamente, de acuerdo al tiempo de exposición.
- 6) Finalmente se realiza un *post-exposure-bake*, en esta etapa se calienta el substrato a una temperatura más alta ( $\sim 120$  °C) para evaporar el exceso de solvente, con esto también puede endurecerse la resina.

Los pasos mencionados anteriormente son muy generales, pueden haber variaciones tanto en las temperaturas como en los procesos de *soft* y *post-bake*, pero ayuda a entender cómo es que se realiza este procedimiento, es importante destacar que hasta este punto solo existe un patrón sobre el substrato, es decir no hay una modificación como tal sobre este, es mediante procedimientos adicionales que se forman las estructuras que necesitamos.

#### 4.4 Depósito de metales.

Existen varias técnicas para depositar metales, evaporación, pulverización catódica (sputtering), CVD y ablación laser, entre otras, para el desarrollo de esta tesis el método utilizado fue el de evaporación, en el cual el metal se calienta eléctricamente hasta que se funde y cuando la presión por evaporación es suficientemente grande como para que empiece a expulsar moléculas. Este proceso requiere de un alto vacío ( $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  Pa), diferentes tipos de metal pueden ser depositados con este método, pero el punto de fusión de algunos de ellos pueden llegar a requerir, en algunos casos, de un cañón de haz de electrones<sup>46</sup>.

## 4.5 Remoción de la resina (Lift-Off).

En este proceso una capa delgada de material es transferida o depositada en la superficie de la resina. Debe asegurarse que el depósito sobre la resina y dentro de los patrones es discontinuo a lo largo de todos los patrones.

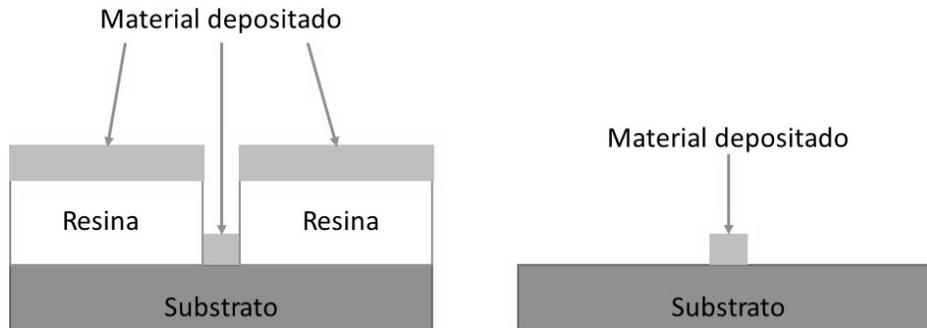


Figura 4—6 Proceso de lift-off.

Una vez que la resina se disuelve con algún tipo de solvente, únicamente queda el material que está dentro de los patrones. Además, *lift-off* solo se usa cuando el espesor del material que se quiere depositar es menor al espesor de la resina, para depositar capas más gruesas se utilizan métodos diferentes.

## 4.6 Caracterización eléctrica.

### 4.6.1 Límites de medición teóricos.

El límite de medición de una medida está determinado por el ruido generado por las resistencias presentes en el circuito, la figura 4-7 muestra los límites de detección y como estos dependen de la resistencia de la fuente, estos fueron tomados a temperatura ambiente (300 K) con un tiempo de respuesta de 0.1 a 10 segundos.

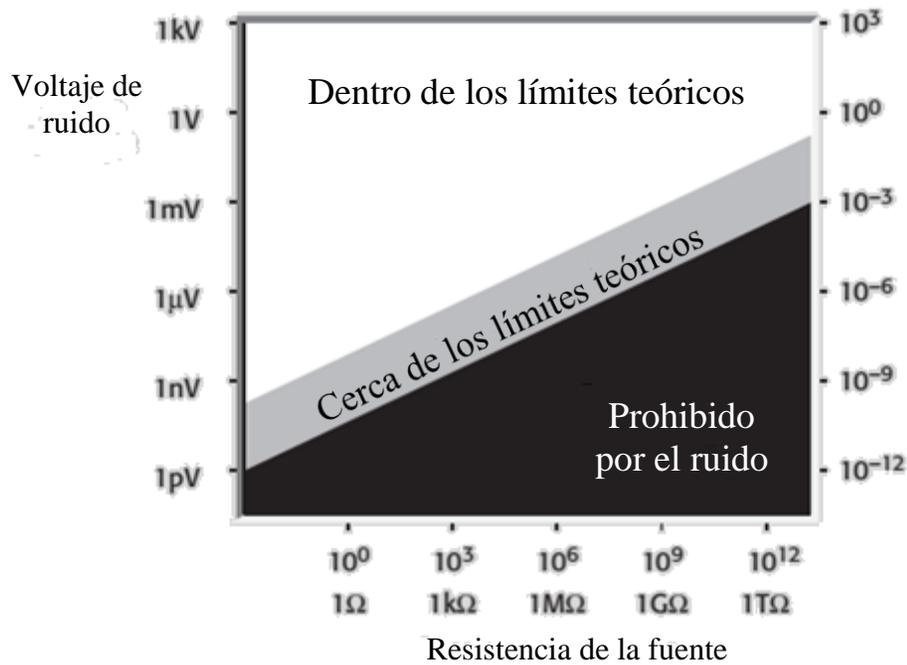


Figura 4—7 Límites teóricos de medición.<sup>13</sup>

Se observa que mientras más alta es la resistencia de la fuente el voltaje de esta pasa de los picovolts a los micro o incluso milivolts. Un multímetro convencional es adecuado para medir voltajes del orden de  $1\mu\text{V}$  o corrientes de  $1\mu\text{A}$ , y voltajes inferiores a  $1\text{G}\Omega$ , sin embargo, cuando quieren realizar mediciones de voltajes y corrientes inferiores a los valores establecidos arriba, lo más adecuado es utilizar un electrómetro, ya que aunque posee una resistencia elevada, permite realizar mediciones muy cerca de los límites teóricos.



## Capítulo 5 Presentación y Discusión de Resultados.

### 5.1 Dispersión de grafeno y funcionalización de superficie.

Uno de los principales problemas al trabajar con grafeno es que una vez que es reducido tiende a formar aglomerados, por lo cual la elección del solvente en el cual se dispersara es muy importante, el óxido de grafeno reducido es apolar (no es soluble en agua), por lo que esta elección debe hacerse consciente de que dicha dispersión se mantenga estable por un tiempo prolongado, por lo cual se eligió principalmente entre dos solventes, dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF).

Para poder romper los aglomerados que se forman por la reducción del grafeno, se utilizó un baño ultrasónico Branson 5800, un comparativo entre dos dispersiones, una por cada solvente mencionado, fue realizado.

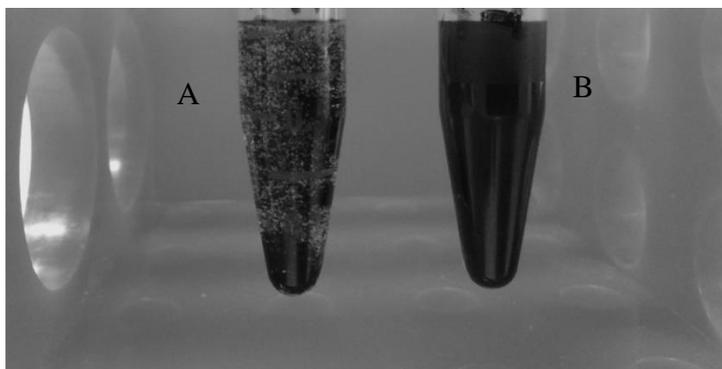


Figura 5—1 Comparación A) dimetilsulfóxido (DMSO) y B) *N,N*-dimetilformamida (DMF).

Como puede observarse en 5-1 la dispersión en DMF es estable por mucho más tiempo, la fotografía fue tomada una semana después del sonicado, lo cual es interesante debido a que el sonicar las soluciones por periodos prolongados daña el grafeno, lo cual se traduce en una reducción de su conductividad, como puede deducirse de la ecuación (4).

Las obleas utilizadas son altamente dopadas tipo p, se creció óxido de silicio de forma térmica y posteriormente se hizo un grabado, esto para que el óxido solo estuviera presente en uno de los lados de la oblea; posteriormente se depositó 100 nm de aluminio, el cual servirá como compuerta para los transistores GFET.



Figura 5—2 Diagrama de la sección transversal de las obleas a utilizar (No está a escala).

La superficie del sustrato fue funcionalizada con grupos silano, utilizando para esto 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES Sigma-Aldrich 440140), se utilizó tanto óxido de grafeno como óxido de grafeno reducido, nanotubos semiconductores al 99% (Nanointegris), óxido de grafeno reducido decorado con platino y nanotubos decorados con platino. La característica referida como decorado es la acción de adsorber nanopartículas de algún metal sobre la superficie del grafeno, en este proceso se busca una distribución uniforme, conjuntamente con un tamaño de partícula que no varíe demasiado, aproximadamente 1 a 2 nm.

En la figura siguiente 5-3 se muestra la comparación que se realizó para evaluar la funcionalización de la superficie del sustrato y así poder mostrar con certeza que los grupos silanos ayudan a una mejor adherencia de los nanomateriales basados en carbono.

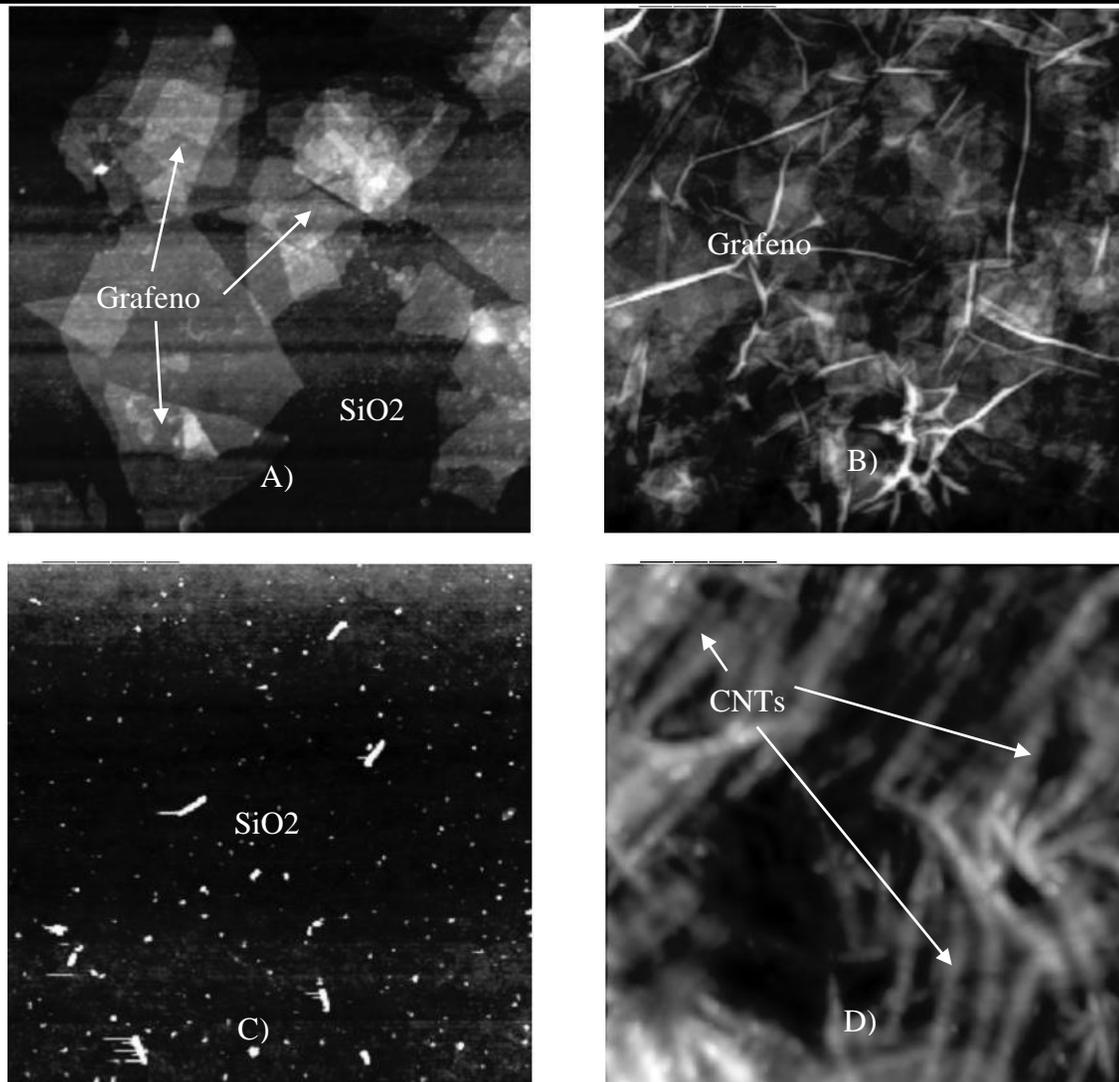


Figura 5—3 Imágenes de AFM, superficie (A y C) sin funcionalizar, (B y D) funcionalizada.

En la figura 5-3 se nota que al realizar los depósitos de óxido de grafeno o nanotubos sobre una superficie sin funcionalizar el resultado es una cobertura muy pobre o inexistente de los nanomateriales. Mientras que al usar APTES, se consiguen mejores resultados, ya que el nanomaterial se adhiere al substrato de forma homogénea llegando a formar incluso una especie de sabana molecular, esto se consigue cuando en el depósito, para el caso del grafeno, las hojuelas quedan muy cerca unas de otras o unas encima unas de otras.

La química de superficie utilizada en este trabajo prueba su eficiencia al momento de fijar una mayor cantidad de nanomaterial de carbono sobre el dióxido de silicio, en la figura 5-3 (B) puede observarse como el grafeno está conformando una hoja o sabana molecular.

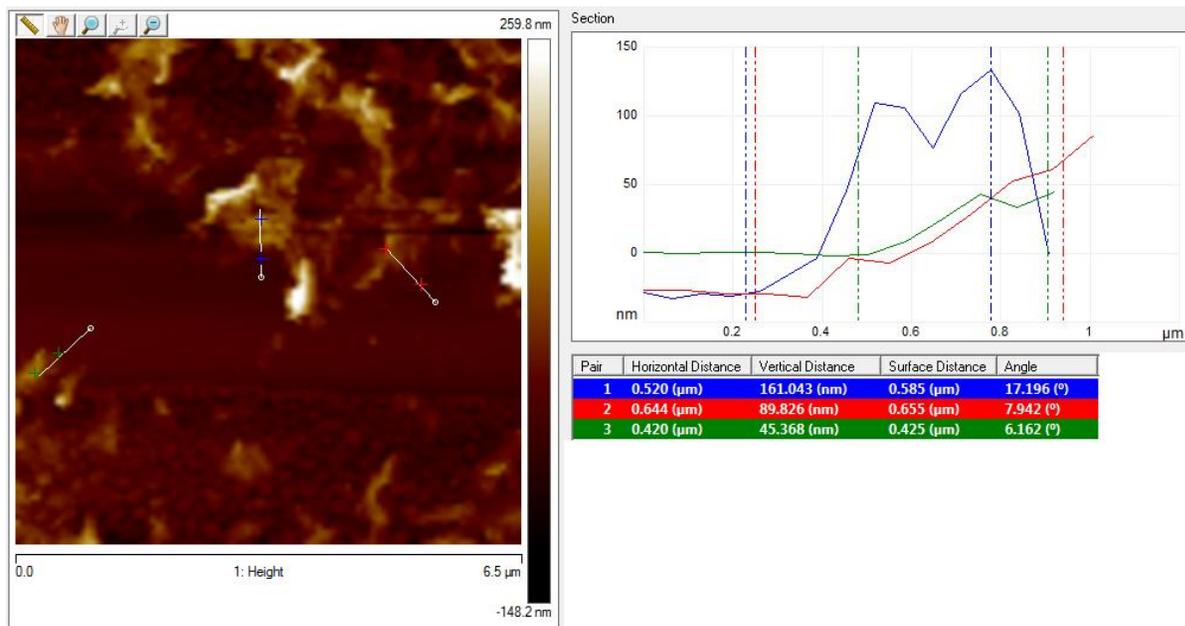


Figura 5—4 Espesor del óxido de grafeno reducido decorado, depositado sobre SiO<sub>2</sub>.

La figura 5-4 muestra el espesor que se obtiene al depositar óxido de grafeno reducido decorado con nanopartículas de platino, puede observarse que la máxima altura es de aproximadamente 161 nm, mientras que en otras áreas se llega incluso a los 45 nm, esto es debido a que cuando el deposito se realiza, no se realiza ningún lavado posterior que quite el exceso de rGO/Pt, por lo cual quedan aglomerados en ciertas zonas del depósito.

La figura 5-5 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido del depósito de nanomateriales sobre electrodos de oro, esos electrodos no son los utilizados en las mediciones eléctricas, solo se utilizaron para probar el cambio, si es que lo había, en la adsorción de grafeno con la química de superficie usada en este trabajo de tesis.

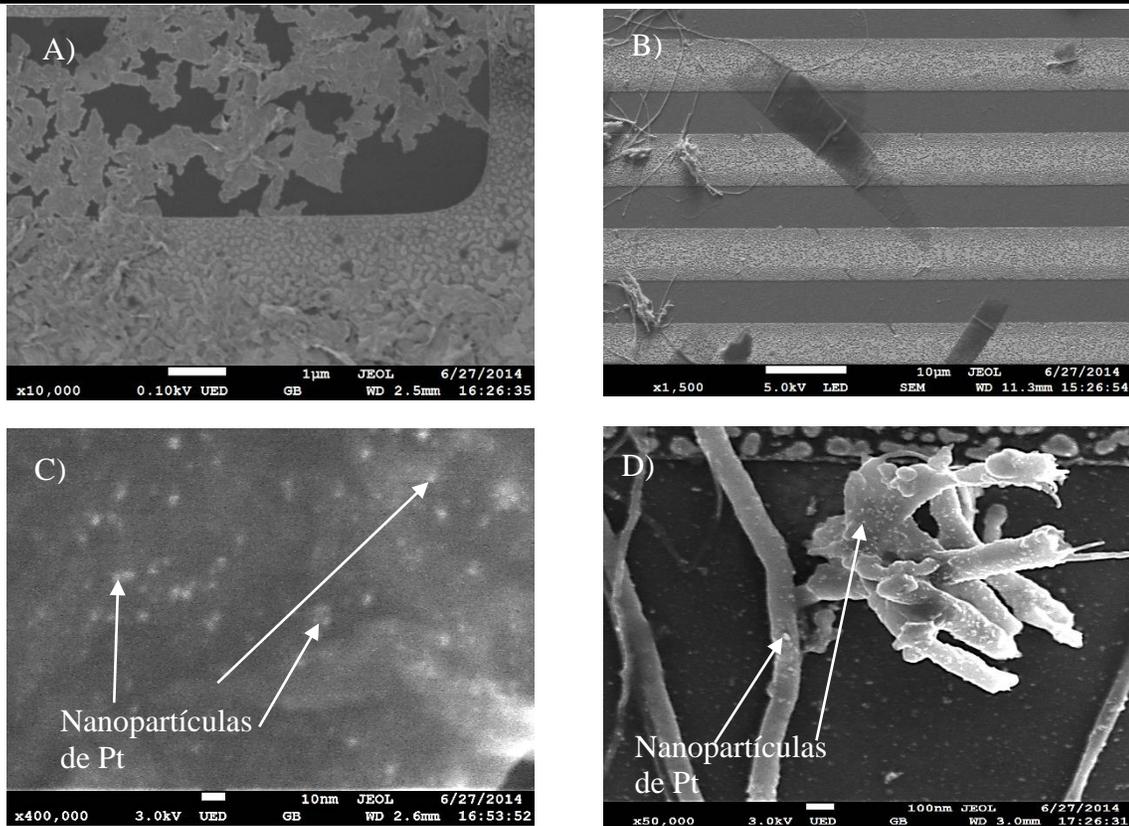


Figura 5—5 Imágenes MEB de A) rGO decorado, B) CNTs decorados. C y D detalle del decorado.

El metal utilizado para decorar los nanomateriales de carbono fue platino, esto por su afinidad con ciertos grupos funcionales, los cuales se planea utilizar en la adsorción de biomoléculas, el tamaño de las nanopartículas es de aproximadamente 5 nm, como se observa en las figuras 5-5 (C y D).

## 5.2 Construcción de los GFETs.

Para poder realizar la transferencia de patrones sobre la oblea, resina AZ5214 fue utilizada. En el apartado 4.3 se mostró el diseño de los diferentes electrodos con diferentes separaciones.

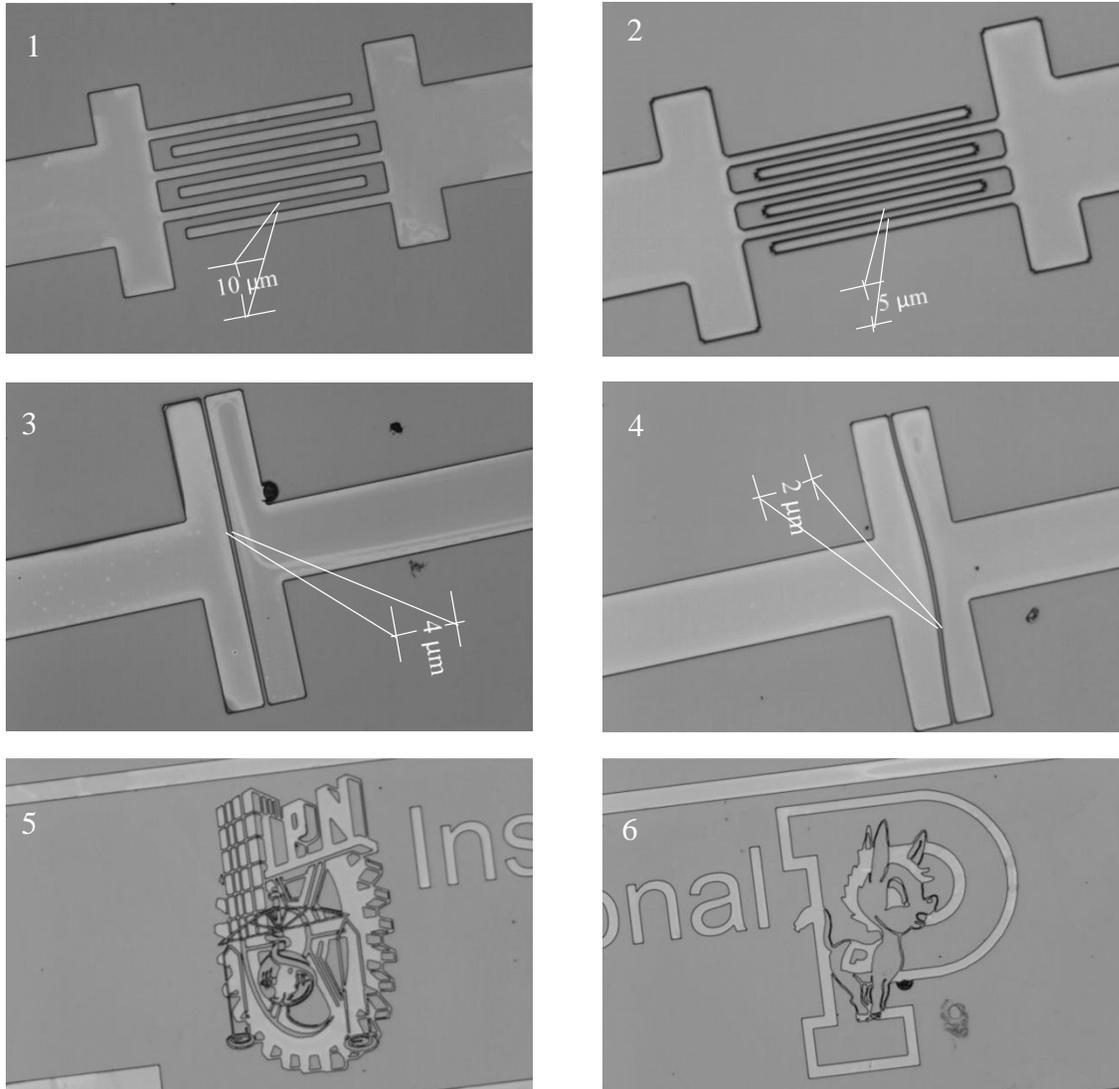


Figura 5—6 Imágenes resultantes del proceso de fotolitografía, objetivo 10x.

Puede verse en la figura 5-6 que a medida que el tamaño de hace más pequeño y se acerca al límite de resolución en fotolitografía, en este caso  $1\ \mu\text{m}$ , los patrones en la oblea se deforman un poco, como en el caso de 5-6(4). En algunos casos los patrones quedaron unidos, esto pudo corregirse mediante un mejor manejo del calentador (hot plate) ya que se asumió que toda la superficie se calentaba y no era así, por lo cual en ocasiones solo parte de la oblea era calentada o no alcanzaba la temperatura requerida. Como se mencionó en el apartado 4.3 la segunda máscara de fotolitografía tenía como objetivo poder realizar depósitos de grafeno y nanotubos antes de depositar el metal de los electrodos. El resultado se ve en la siguiente figura.

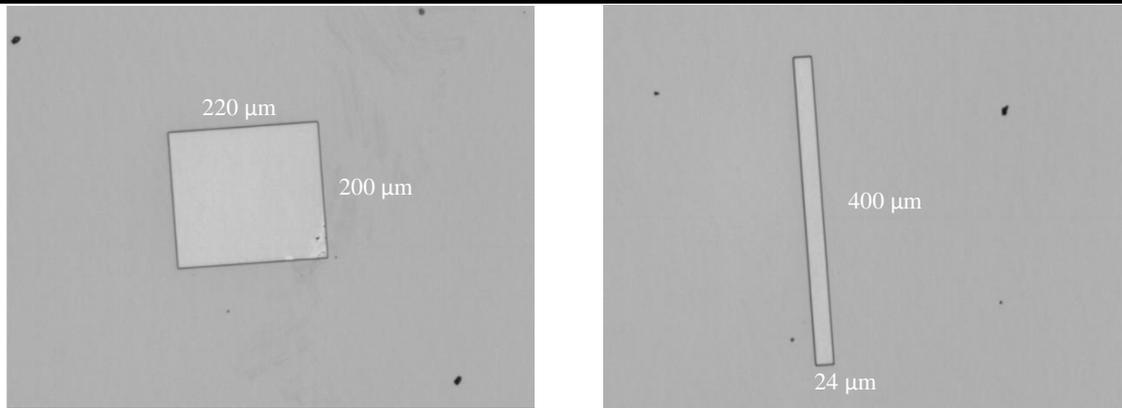


Figura 5—7 Imágenes de los patrones de la segunda máscara, objetivo 5x.

En el caso del metal a depositar se seleccionó el oro, ya que se utiliza ampliamente y es un buen conductor. El depósito se realizó mediante un sistema de depósito de películas delgadas por cañón de electrones (INTERCOVAMEX TE12).



Figura 5—8 Sistema de depósito de películas delgadas INTERCOVAMEX TE12.

El espesor del oro fue de 20 y 40 nm, no se utilizó ningún promotor de adherencia ni se depositó metal alguno antes del oro. El primer depósito fue de 20 nm esto para corroborar que el equipo estaba bien calibrado y la información que suministraba era correcta, lo cual se constató por medio de perfilometría y elipsometría, la variación fue de  $\pm 2$  nm.

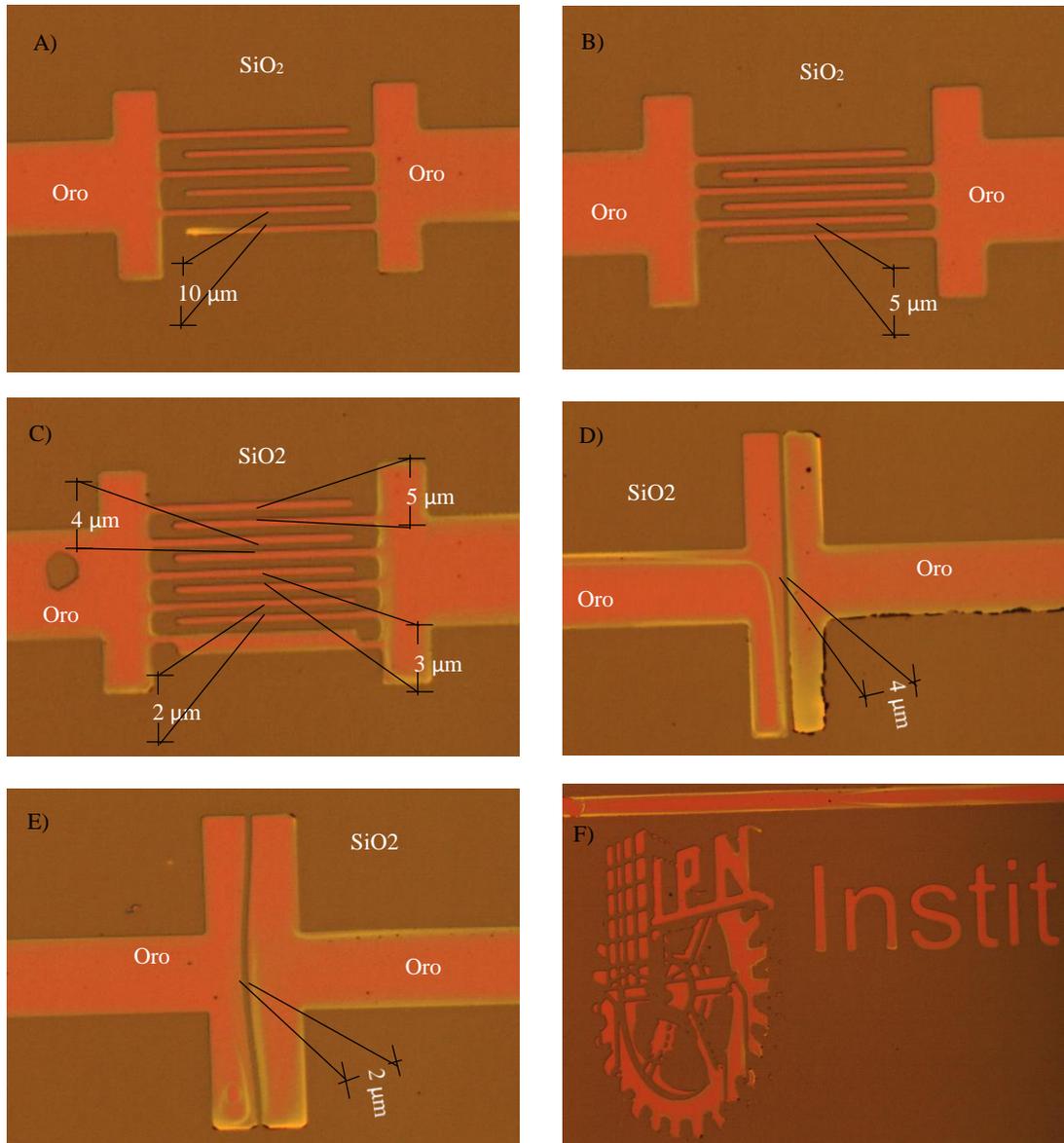


Figura 5—9 Depósito de oro, 20 nm, objetivo 5x.

Puede observarse que el metal no se ve en si amarillo, esto es debido al espesor de la capa de oro, además, de que no salen bien definidos todos los patrones, aun y cuando en la resina si lo estaban, esto se debió principalmente a que la oblea no se giró cuando estaba dentro del sistema INTERCOVAMEX TE12, el equipo tiene lo necesario para girar la oblea cuando está dentro del mismo, pero al ser la primera prueba de un depósito de este tipo, se optó por omitir este paso y ver qué resultados arrojaba. El depósito mejora cuando se gira la oblea (figura 5-10), la velocidad de giro fue de 4 revoluciones por minuto.

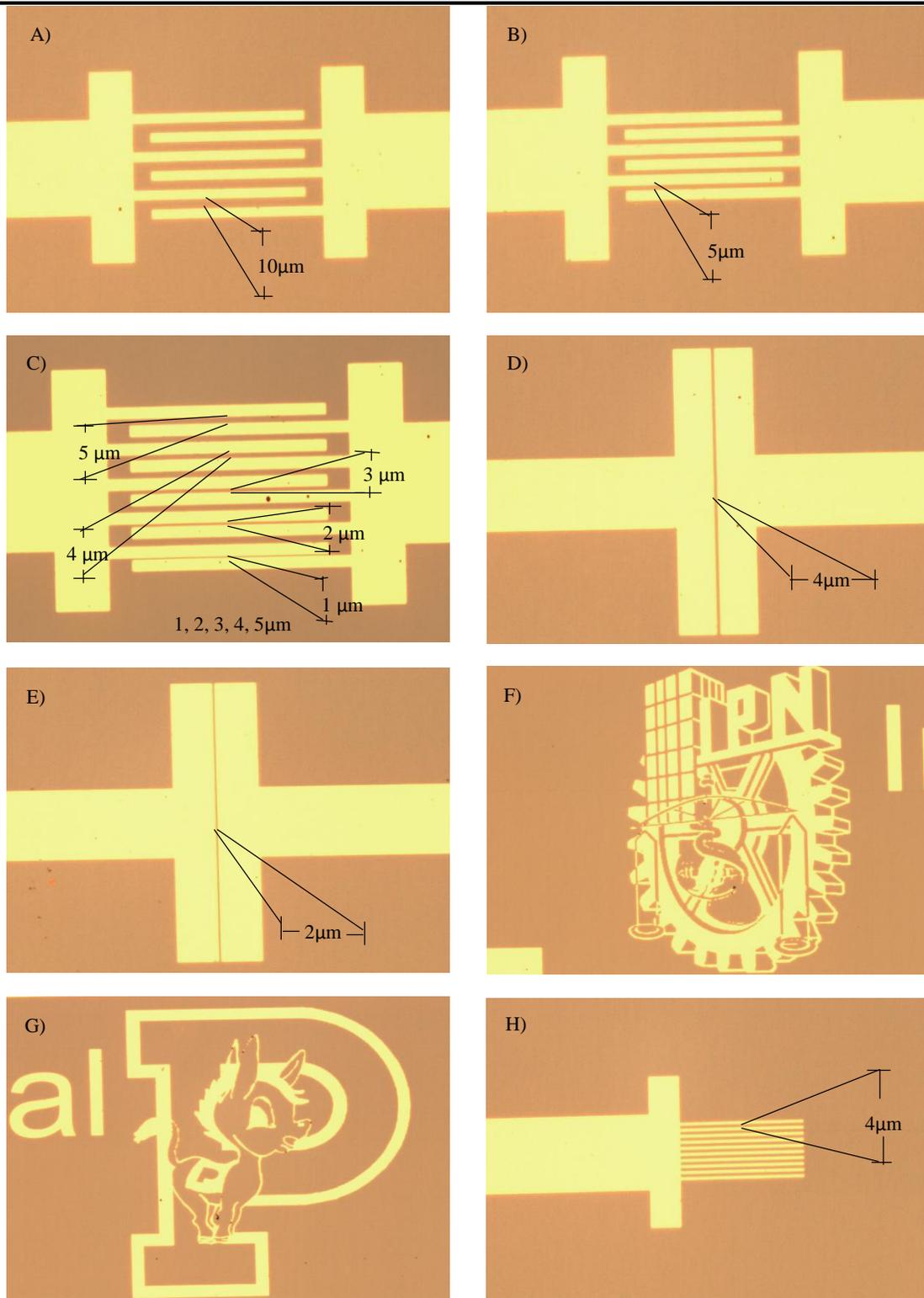
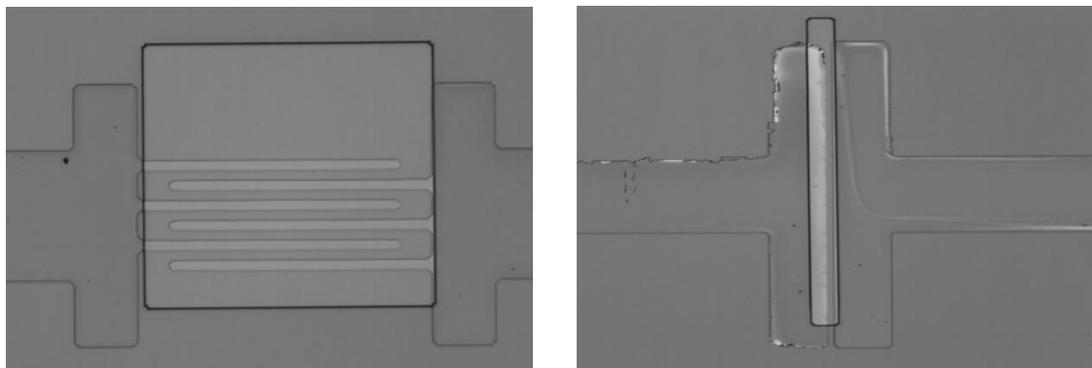


Figura 5—10 Depósito de oro espesor de 40 nm, objetivo 5x.

La segunda máscara tiene 2 objetivos, el primero es para tener un área para depositar nanomateriales de carbono antes del depósito de metales, pero también se pensó utilizarla sobre la primer máscara una vez hecho el depósito del metal y así, solo cubrir con grafeno el área abierta en la resina, es decir solo depositar en las ventanas de la segunda máscara.



*Figura 5—11 Segunda máscara sobre los electrodos de oro (20 nm).*

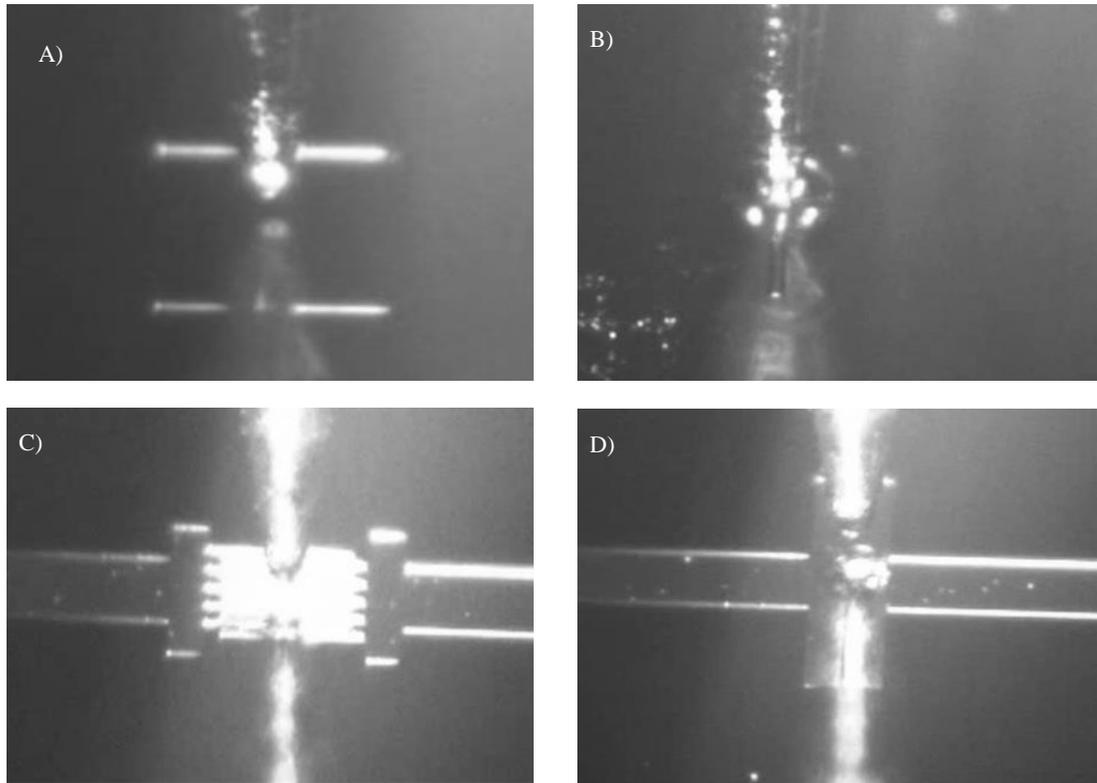
Pero el problema fue que la dimetilformamida (DMF) disuelve muy rápido la resina, por lo que esta opción quedó descartada.

### **5.3 Depósito de rGO y CNTs.**

Al no poder utilizar la máscara 2 de la manera en que se tenía pensado, se buscó otra alternativa, el equipo Sonoplot GIX Microplotter II fue utilizado para el depósito de los nanomateriales, este equipo con capacidad de depósito de picolitros resultó de gran ayuda, ya que al depositar cantidades pequeñas, los efectos del solvente en la resina son mínimos, ya que la dimetilformamida (DMF) seca relativamente rápido debido a la lámpara de la cámara del equipo. Lo primero fue funcionalizar la superficie de la oblea, para después depositar los nanomateriales de carbono y finalmente las biomoléculas.

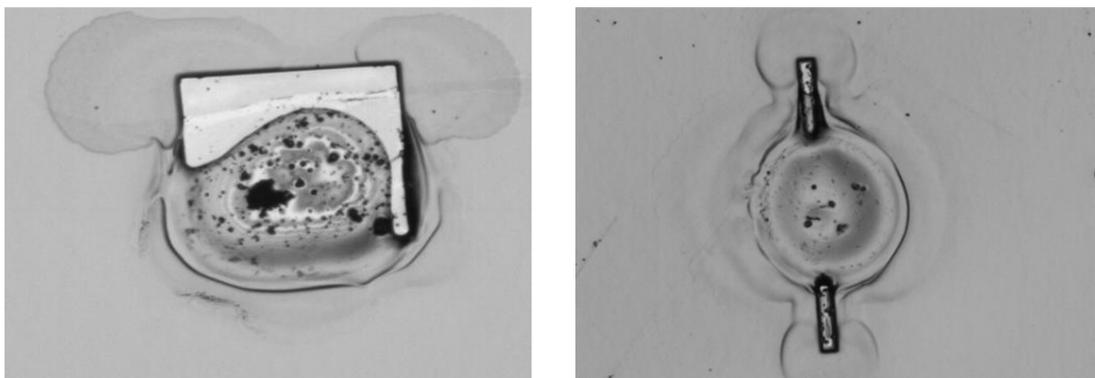
El Sonoplot es un robot, el cual se puede manipular por computadora, su precisión es micrométrica, por lo cual es bastante fácil moverse por toda la superficie de la oblea, los pozos en donde se depositan las soluciones tienen una capacidad máxima de aproximadamente 25  $\mu\text{l}$ , el depósito del material se realizó dejando una pequeña gota sobre los electrodos, tanto de la

solución APTES, como de la dispersión de nanomateriales, las puntas utilizadas fueron de 40  $\mu\text{m}$  de diámetro.



*Figura 5—12 Depósito de rGO, CNT y biomoléculas, antes del depósito de los microelectrodos y después.*

El resultado de dichos depósitos puede observarse en la siguiente figura.



*Figura 5—13 Depósitos realizados sobre la máscara 2, objetivo 5x.*

Es evidente que el solvente utilizado disuelve la resina, la ventaja aquí es que la cantidad es tan pequeña que no remueve la resina por completo.

Una vez que fueron realizados los depósitos, se procedió a efectuar la remoción de la resina (*lift-off*), para comprobar si la acetona no quitaba también el grafeno y los nanotubos. Se observa en la figura siguiente 5-14 (C y D) que al parecer el *lift-off* no afecta a la superficie funcionalizada, los nanomateriales siguen adheridos, pero en el caso de los depósitos realizados sin funcionalizar la superficie, figura 5-14 (A y B), el procedimiento de *lift-off* si remueve tanto el rGO como los CNTs.

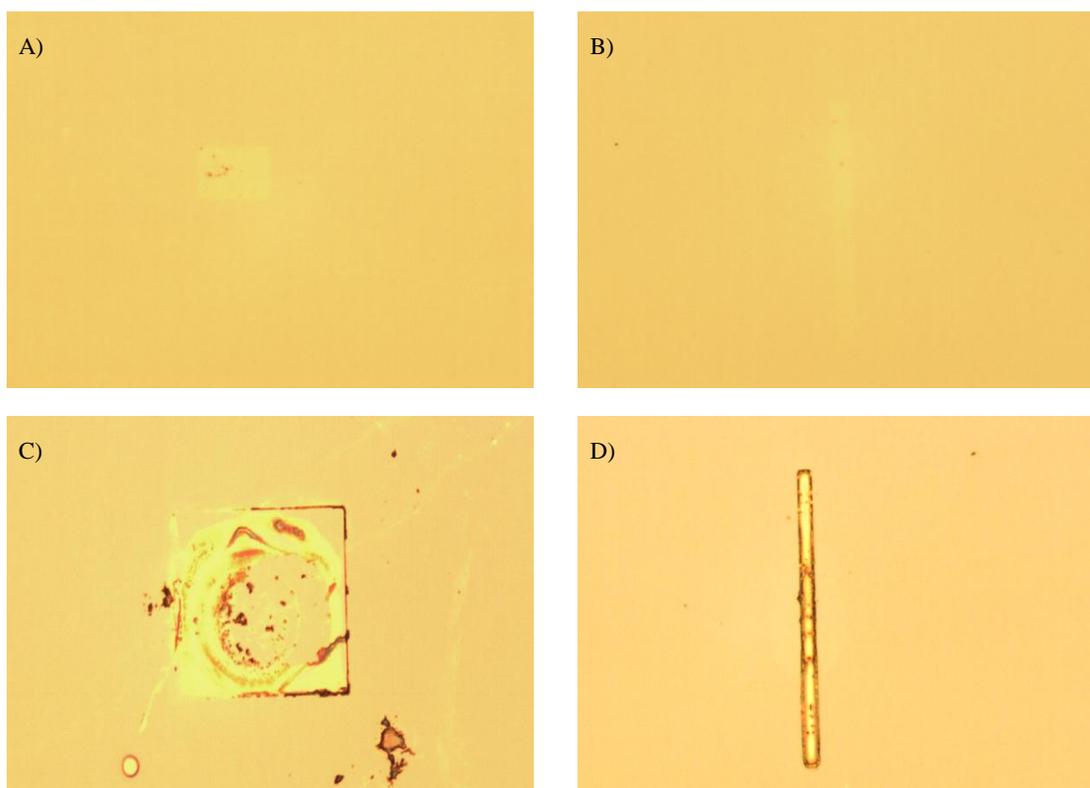


Figura 5—14 Imágenes después de *lift off*, A y B sin funcionalización. C y D funcionalizadas, objetivo 5x.

Es importante mencionar que en el caso de la máscara 2 solo se han depositado nanomateriales de carbono, las biomoléculas se depositan después de realizar el depósito de los electrodos.

Después de haber realizado el proceso de *lift off*, se procedió nuevamente a recubrir la oblea con resina y realizar el proceso de fotolitografía, pero en esta ocasión la máscara utilizada fue la primera, para poder así depositar los electrodos sobre la misma.

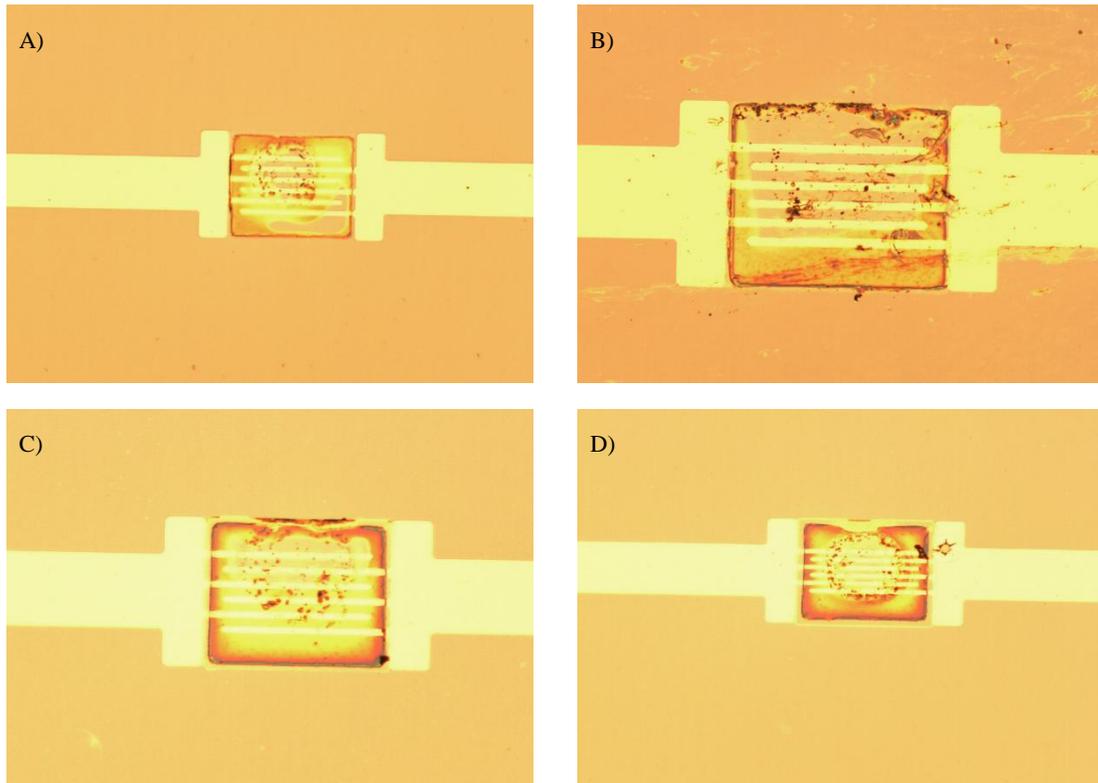
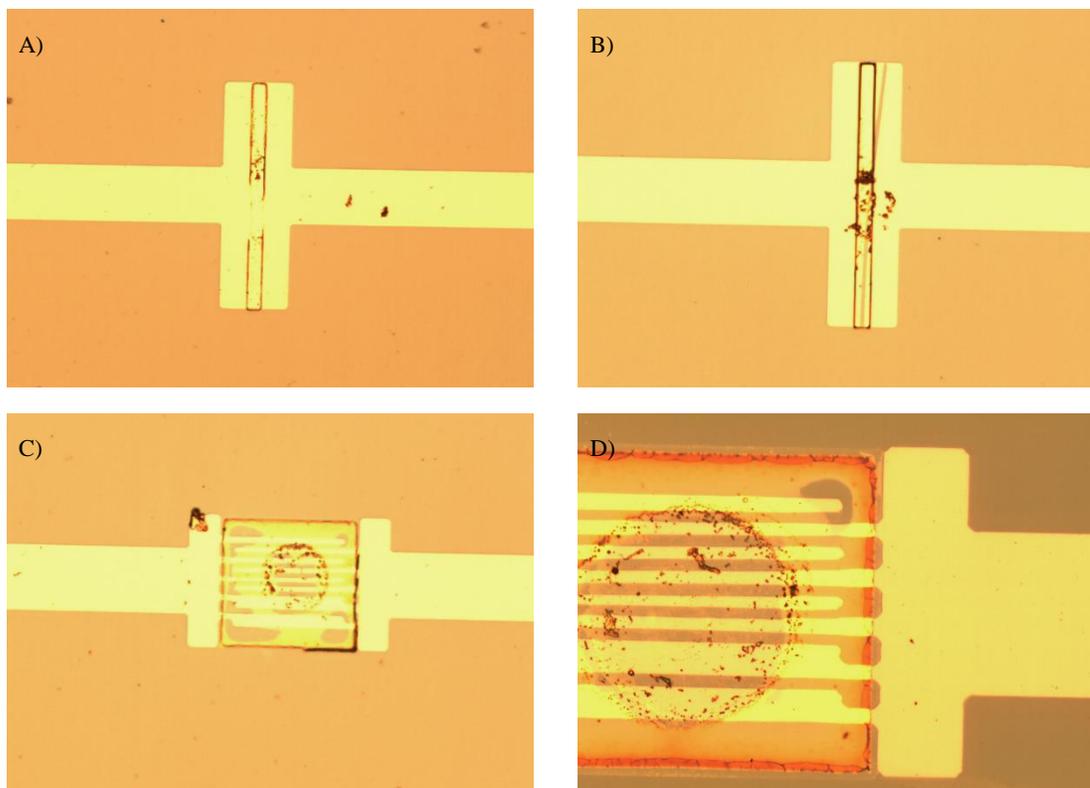


Figura 5—15 Imágenes de microscopía óptica electrodos de oro de 10  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ .

La figura 5-15 muestra las imágenes de los electrodos de separación de 10  $\mu\text{m}$  (incisos A, B y C) y de los electrodos de separación de 5  $\mu\text{m}$  (inciso D). Puede observarse el depósito de los nanomateriales después del proceso de evaporación, mediante el cual se fabricaron los electrodos, sin embargo, como puede observarse en la figura 5-16, que aun y cuando el depósito de grafeno se dejó secar, la resina es afectada por los restos de solvente en el cual está disperso el grafeno, debido a esto electrodos con distancias de separación menores como 4 o 2  $\mu\text{m}$  se unen de forma parcial (5-16 (B), electrodo de 4  $\mu\text{m}$ ) o por completo (5-16 (A), electrodo de 2  $\mu\text{m}$ ), además, de que como puede observarse en 5-16 (B) se producen deformaciones que comparándolo con la oblea donde el deposito se realiza sobre los electrodos, no ocurren, 5-16 (C y D) muestran en el electrodo con distancias varias (1, 2, 3, 4, 5) este problema, con lo cual

son ya 3 electrodos afectados de los 5 que se encuentran en el chip y puede decirse que el límite de resolución para este caso (grafeno bajo los electrodos) es de  $5\ \mu\text{m}$ .



*Figura 5—16 Electrodo sobre nanomateriales, imágenes con microscopio óptico.*

Después de ver estos resultados se llegó a la conclusión de que deben realizarse pruebas adicionales si es que se quiere utilizar electrodos con una separación menor a  $5\ \mu\text{m}$ , para este caso en particular. Es por esto que se opta en primer lugar por realizar un análisis eléctrico cuando el grafeno está encima de los electrodos.

La figura 5-17 muestra el resultado de los depósitos de óxido de grafeno reducido sobre los electrodos, A (500 aumentos) y B (5000 aumentos) muestran el electrodo con una separación de  $2\ \mu\text{m}$ , el cual fue funcionalizado con APTES, mientras que C (500 aumentos) y D (5000 aumentos), muestran el electrodo con separación de  $2\ \mu\text{m}$ , en el cual no se realizó la funcionalización de la superficie, los cristales más grandes corresponden al buffer utilizado para la proteína G, es en estas imágenes donde mejor se puede apreciar como el grafeno contacta los dos electrodos.

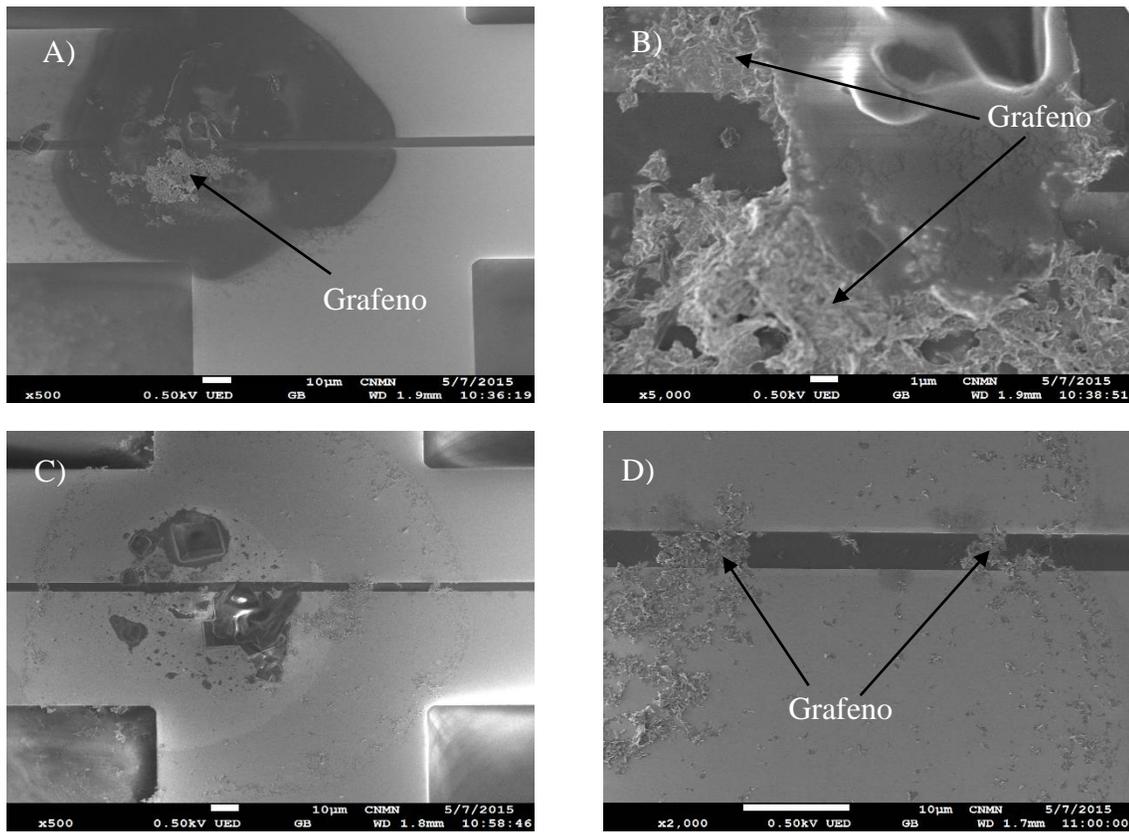


Figura 5—17 Imágenes MEB del depósito de los nanomateriales y proteína G.

La figura 5-18 muestra el resultado de los depósitos de rGO sobre los electrodos de 10 (incisos A y B), 5 (incisos C y D) y 1-2-3-4-5  $\mu\text{m}$  (incisos E y F) de separación, todos los electrodos que se muestran no fueron funcionalizados, aquí es evidente la conexión que se logra entre electrodos mediante el grafeno, en las imágenes podemos notar cristales bastante grandes, estos se asume que provienen de la solución reguladora (buffer) que se utilizó para disolver la proteína G, ya que al momento de obtener las imágenes en estos electrodos ya se había realizado el depósito de proteína G.

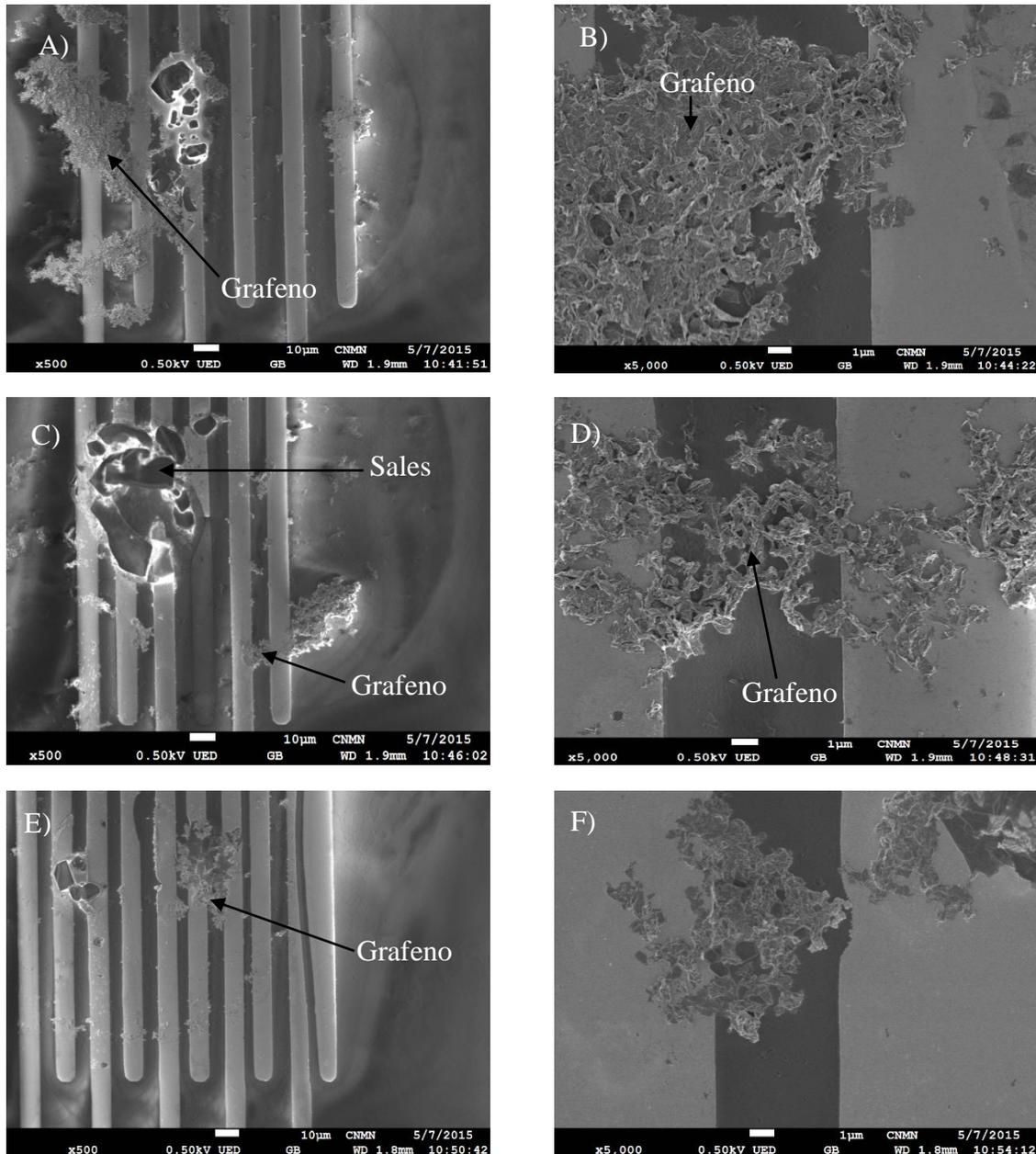


Figura 5—18 Imágenes MEB de los electrodos de oro con depósito de rGO y proteína G.

Al principio de este documento se señaló la intención de realizar una comparación entre un dispositivo con un canal grafeno y otro dispositivo pero con un canal de nanotubos de carbono (NTCs), ambos dispositivos son idénticos a excepción del canal, por lo cual los nanotubos fueron modificados de la misma manera que el grafeno (es decir decorarlos) sin embargo, conforme avanzó la investigación surgieron dos problemas, en primer lugar el aglomerado de nanotubos en la solución, y segundo, una vez que se resolvió y se consiguió hacer una dispersión con cantidades menores de NTCs, la escasez de los mismos para poder

contactar un electrodo con otro; por lo cual se realizaron distintas pruebas, sin embargo a la fecha en que se presenta este documento, aun no nos es posible determinar una cantidad idónea en la concentración de NTCs.

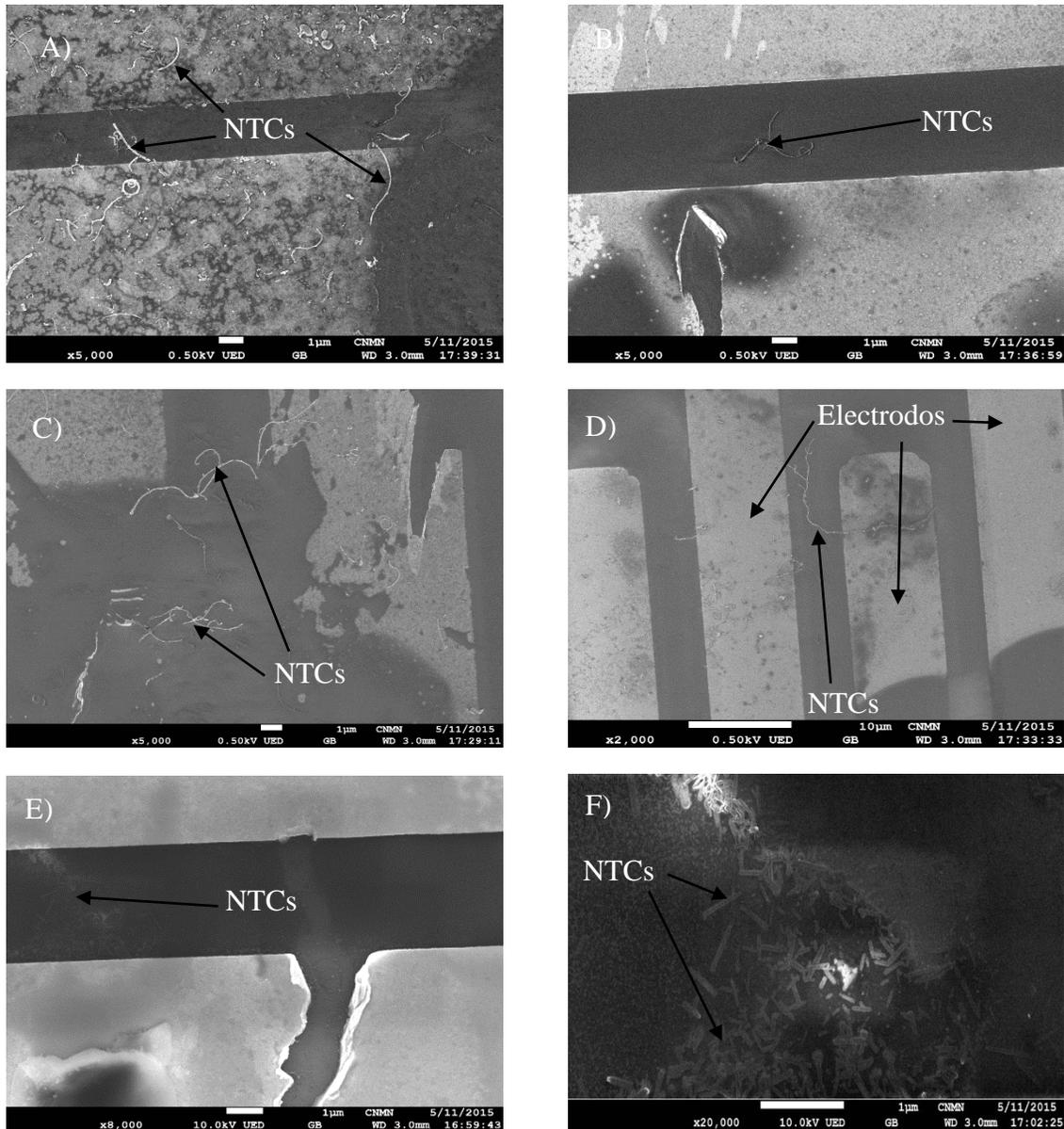


Figura 5—19 Imágenes MEB mostrando los nanomateriales depositados.

La figura 5-19 (A-D) son ejemplos del depósito de nanotubos decorados con platino, es visible que la dispersión contiene muy pocos nanotubos y que es difícil que alguno quede uniendo a los electrodos, en 5-19(D) se observa como un nanotubo sirve de puente entre ambos electrodos. Mientras que en 5-19 (E y F) se observa el depósito de nanotubos comerciales

(Nanointegris), los cuales poseen longitudes similares entre ellos, y aunque son bastantes no se crea una unión entre los electrodos.

#### 5.4 Mediciones eléctricas.

Estas se realizaron mediante un electrómetro marca Keithley 4200 SCS acoplado a una estación de pruebas (MS Tech 5000A), usando tres de las unidades de medición-fuente (SMU) de la estación de pruebas, como se puede ver en la figura 5-20.



*Figura 5—20 Estación de puntas de prueba.*



*Figura 5—21 Electrómetro Keithley 4200 SCS*



Este electrómetro es un equipo similar a un multímetro, puede ser utilizado para muchas de las funciones que realiza un multímetro convencional, sin embargo, el electrómetro posee una alta sensibilidad y alta impedancia de entrada, un electrómetro se debe utilizar cuando se tengan las siguientes condiciones<sup>13</sup>:

1. Cuando tratamos de medir corrientes menores a 10nA ( $10^{-8}$ A).
2. Resistencias superiores a 1GΩ.
3. Cuando se mide voltaje de una fuente cuya resistencia es de 100MΩ o más.
4. Cuando medimos señales próximas al ruido Johnson.

Lo primero fue medir la resistencia del grafeno depositado sobre los electrodos de oro, realizando un barrido de voltaje de -1V a 1V, se realizaron 5 pruebas, en cada una se hicieron 3 mediciones, dándonos como resultado lo siguiente:

Separación de los Electroodos	Resistencia (Ω)			
	Aptes+rGO	rGO	Aptes+rGO/Pt	rGO/Pt
10 μm	8.1494 TΩ	28.98 kΩ	0.1808 MΩ	24.913 kΩ
5 μm	18.41 GΩ	1.388 MΩ	1.1602 TΩ	2.198 kΩ
12345 μm	1.780 GΩ	1.680 MΩ	5.391 GΩ	0.6838 kΩ
4 μm	86.15 kΩ	27.51 MΩ	0.1718 GΩ	0.2593 TΩ
2 μm	58.72 kΩ	6.747 MΩ	3.141 GΩ	1.101 kΩ

Tabla 5.4-1 Valores de resistencia de los diferentes nanomateriales.

Como se puede apreciar, la resistencia sufre variaciones, yendo desde los giga (GΩ) hasta los tera ohms (TΩ), y en algunos casos llegando a ser de kilo ohms (kΩ), esto es debido a que el deposito no está optimizado, es decir no interesa de cuantas capas quede el grafeno depositado, por lo cual al variar el número de capas que se tienen encima de los electrodos, la misma resistencia varia. Además, de que debemos tomar en cuenta que el contacto entre el oro y el grafeno crea una resistencia de contacto. Se realizaron pruebas de resistencia al dispositivo sin utilizar la química de superficie, es decir sin depositar APTES antes del grafeno, y al realizar mediciones con algunos días de separación entre las mismas, el valor de la resistencia disminuye, por aproximadamente 50 %, lo cual no es útil, ya que se espera que el valor de resistencia no varíe de forma significativa con el paso del tiempo. En la tabla5.4-1 esta resaltada la columna rGO/Pt esto es debido a que la mayoría de las pruebas arrojaron mejores resultados, es decir una resistencia más baja, que los arrojados por la columna rGO, con lo cual se observa que el decorado mejora la conductividad del grafeno.

Para el caso del transistor, la forma en que se efectuaron las mediciones fue, realizar un barrido de voltaje en la compuerta ( $V_g$ ) e ir cambiando el voltaje de drenado ( $V_d$ ), y así ir midiendo los cambios en la corriente de drenado ( $I_d$ ).

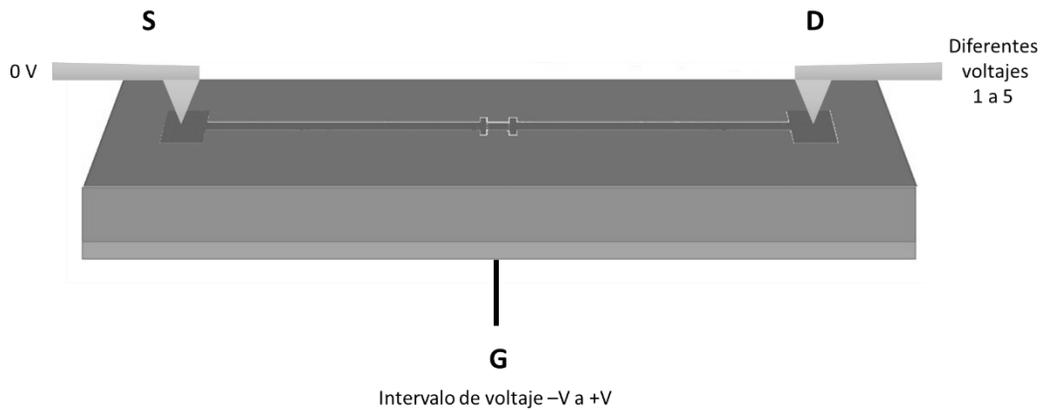


Figura 5—22 Diagrama de conexión para la prueba del transistor.

En la figura 5-22 se muestra como fueron realizadas las conexiones, para el caso de la compuerta, en la figura se ilustra como una línea negra, pero la conexión del voltaje de compuerta se realizó mediante la platina del equipo MS Tech 5000A.

Voltaje	Intervalo [V]		Incrementos [V]
	Superior	Inferior	
$V_g$	5	-5	0.5
$V_d$	5	1	1

Tabla 5.4-2 Parámetros con los que se configuró el electrómetro.

La figura 5-23 es el resultado de la prueba de transistor en el dispositivo GFET, muestra en su conjunto y a detalle los resultados al variar tanto el voltaje de compuerta  $V_g$ , como el voltaje de drenado-fuente  $V_d$ .

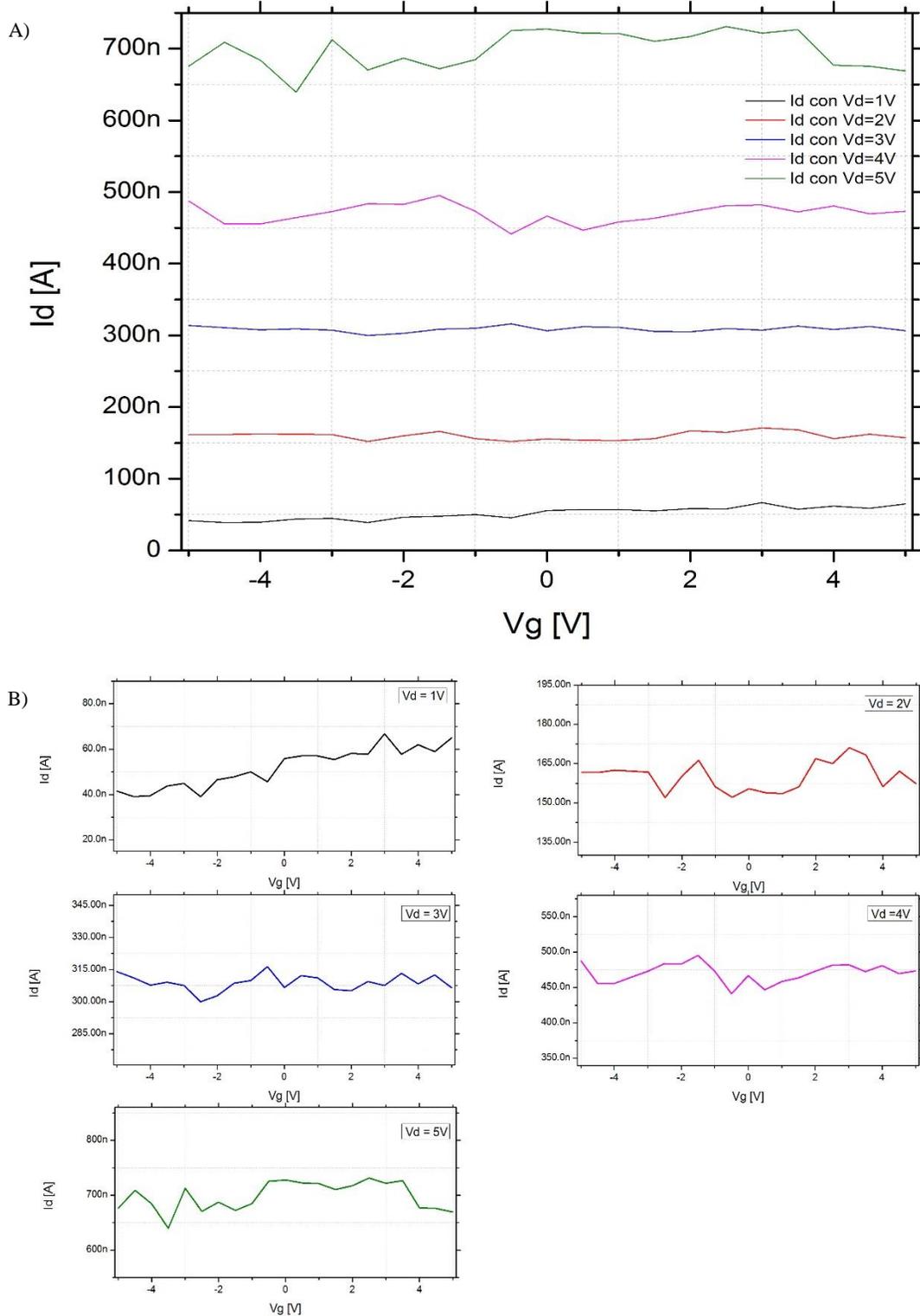


Figura 5—23 Graficas Vg-Id para distintos valores de Vd, electrodo con separación de 10  $\mu\text{m}$  APTES+rGO.

En 5-23 se observan los resultados para el barrido de voltaje en la compuerta, en 5-23 (B) se indica con más detalle cómo se ven en realidad cada una de las curvas en 5-23 (A), la

resistencia que presentó el grafeno, para este electrodo como se puede observar en la tabla 5.4-1 es de  $8.149E+12$  (i.e.  $8.149 \text{ T}\Omega$ ).

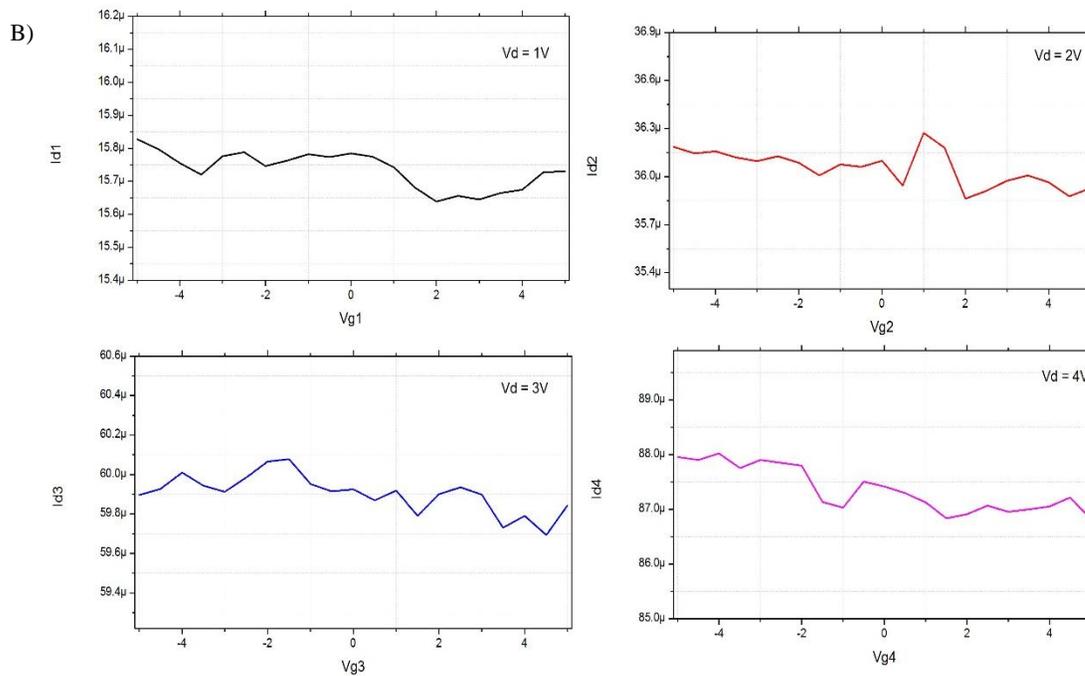
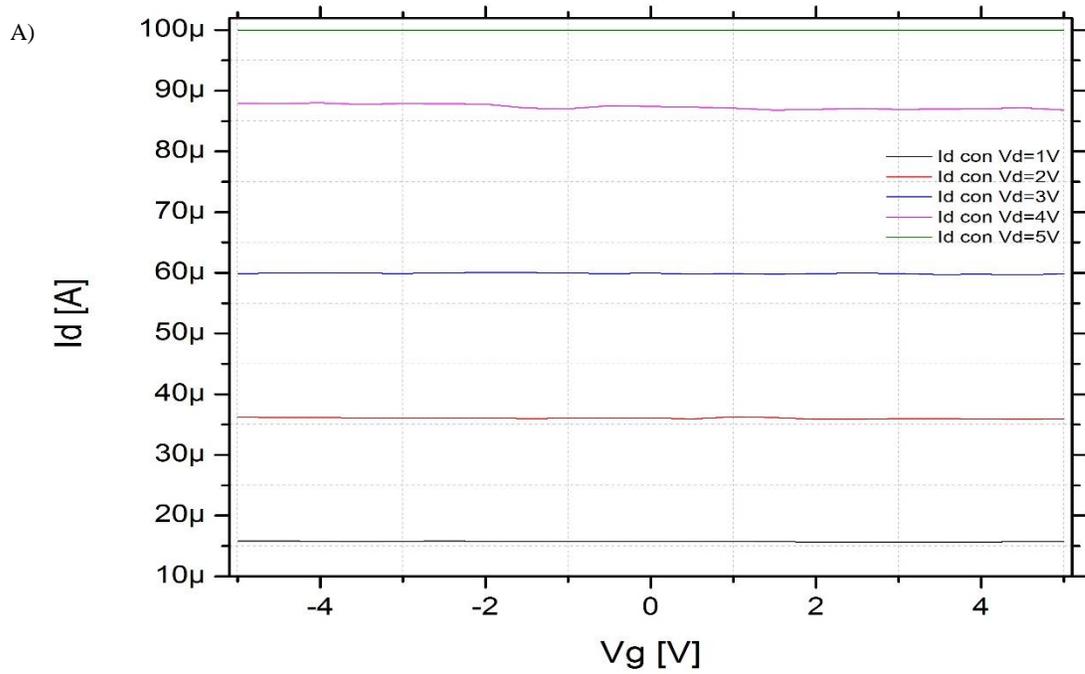


Figura 5—24 Gráficas Vg-Id, para distintos valores en Vd, electrodo con separación de  $4\mu$  APTES+rGO.



La figura 5-24 muestra el comportamiento de las gráficas de corriente de drenado-voltaje de compuerta, es evidente que en primer lugar el punto más bajo de conducción o punto mínimo de conducción está en los 5V, conocido normalmente como  $V_{gmin}$ , esta tendencia es igual para los 4 valores de  $V_d$ , es decir de  $V_d=1V$  a  $V_d=4V$ , ahora para cuando  $V_d=5V$  hay que considerar que el electrómetro fue configurado con un tope máximo de corriente (en inglés *compliance*) de  $100 \mu A$ , y al tomar este valor  $V_d$ , la corriente  $I_d$  sobrepasa este tope, por lo cual al graficar la corriente da una línea recta que se puede observar en la parte superior de 5-24 (A), es por esto que no se incluye en las gráficas de 5-24 (B). Este comportamiento, es observable en los otros dispositivos GFET con una separación de electrodos distinta, por lo que el valor de 1V para el  $V_d$  fue el elegido, ya que todos los GFET tienen una buena respuesta en este voltaje, es decir no alcanzan el tope de corriente.

Asimismo se puede ver en 5-24 (B) que la inclinación de las gráficas de corriente corresponden a un dopado tipo p, como lo dice la literatura, quiere decir que el punto de mínima conducción ( $V_{gmin}$ ) se mueve más a la derecha, en este caso debido a que hay muchas partículas de oxígeno y agua en el ambiente donde se depositaron los nanomateriales el grafeno está dopado en tipo p. Al realizar el depósito de soluciones o biomoléculas se espera que también el  $V_{gmin}$  se mueva hacia abajo, como se puede observar en la figura 2-12 (A y C).

En los apartados 2.3 y 3.4 se habla de la interacción del grafeno y las biomoléculas, mostrando las curvas de voltaje que se pueden obtener cuando se construye un nanobiosensor tipo FET, ahora bien cuando el dispositivo FET no está optimizado, es decir no hay un control de cuantas capas es el grafeno depositado, obtener las curvas como en la sección 2.3 es algo bastante difícil puesto que se requiere de mucho voltaje, 100 V o más, por lo que para esta investigación el interés fue en el cambio en la curva de corriente ( $I_d$ ), normalmente, al agregar una biomolécula lo que se hace es incrementar los centros de dispersión en el grafeno,<sup>22</sup> con lo cual disminuye su conductividad, por lo cual lo que se espera es una disminución de la corriente.

En primer lugar hay que depositar PBS, que es en lo que están disueltas las biomoléculas a utilizar, esto con el objetivo de ver cómo repercute este compuesto en la conductividad. La figura 5-25 muestra dichos resultados.

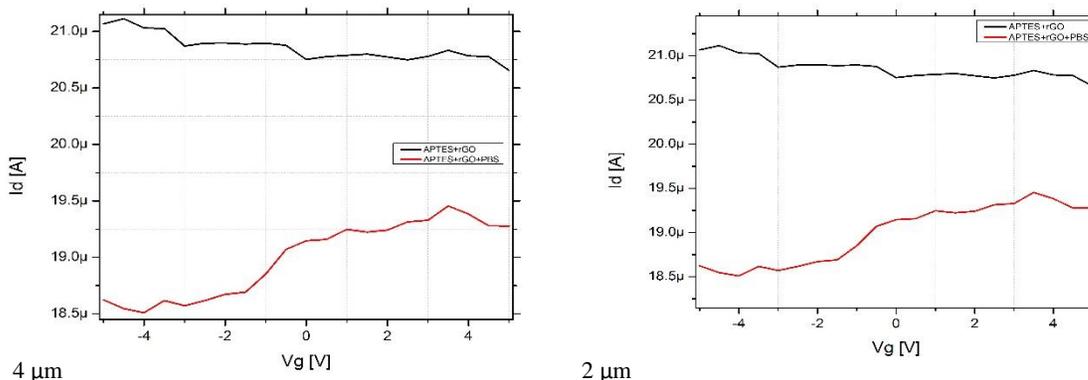


Figura 5—25 Gráficas  $V_g$ - $I_d$  cuando se deposita PBS 1X sobre los electrodos con rGO y que han sido previamente funcionalizados con APTES,  $V_d=1V$ .

Se puede observar que el depositar PBS (figura 5-25) tiene un efecto en la conductividad del grafeno, además, de que la distancia entre los electrodos parece también afectar los cambios en la corriente cuando se agrega PBS. Estos cambios van del 15.11% al 8.95% para rGO con APTES, y de 6.11% al 30.23% para rGO/Pt con APTES.

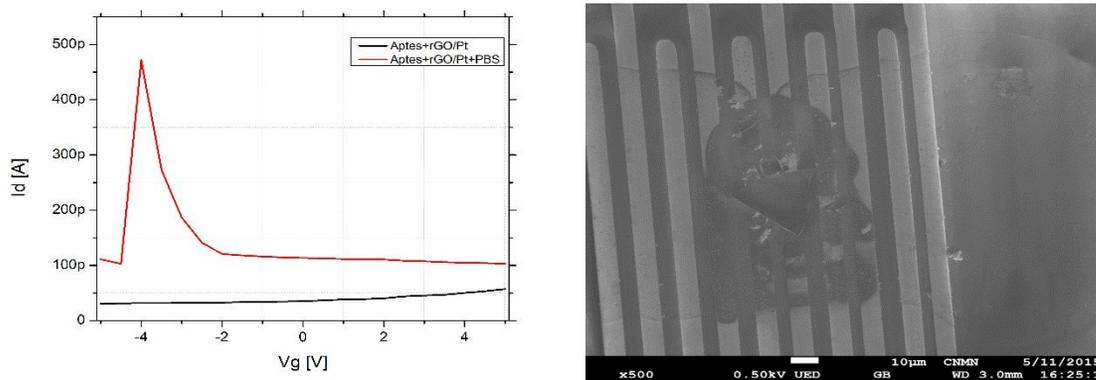


Figura 5—26 Imagen del depósito de rGO/Pt (derecha), curva I-V cuando se deposita PBS encima (Izquierda).

Es notable en 5-26 el cambio en el comportamiento del electrodo 1-2-3-4-5, si se observa la imagen de la derecha se nota que no existe un puente visible de grafeno, lo que lleva a pensar que el grafeno está debajo de los cristales de sales que se ven en la figura y es probable que estos contribuyan al aumento en la corriente,<sup>e8</sup> como se puede ver en 5-26 izquierda.

Ocurre un fenómeno importante cuando se omite la funcionalización del sustrato y se deposita el rGO, como hemos visto en la tabla 5.4-1, el valor de resistencia es muy bajo, pero al interactuar con el PBS la caída en la corriente es mucha, superior al 99%, para el electrodo de 10  $\mu\text{m}$ , esto puede apreciarse en la figura 5-27, los resultados no arrojan graficas lineales, la causa más probable es que, como se observó en las imágenes MEB, no existe un único camino entre los electrodos, es decir se forma más de un enlace de grafeno entre los electrodos, además, al ser el deposito no optimizado no hay un control sobre el número de capas de grafeno que hay en dichos enlaces, lo que lleva a que los mismos tengan distinto valor de resistencia.

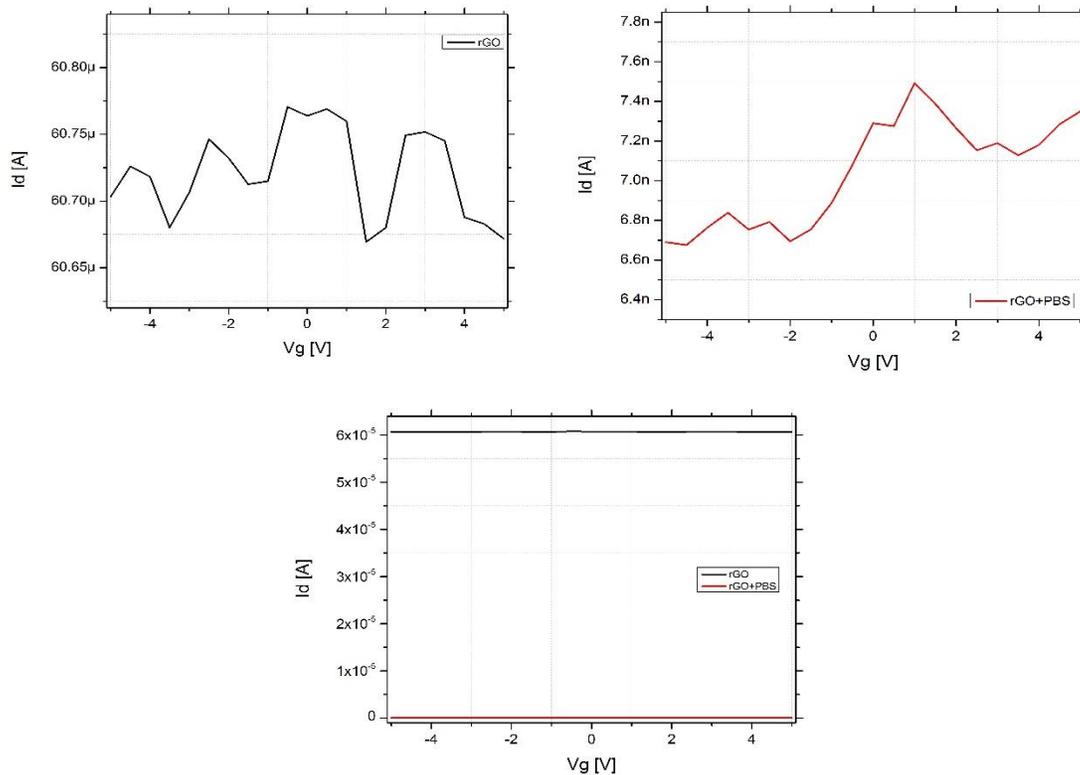


Figura 5—27 Electrodo con separación de 10 $\mu\text{m}$ , cuando se le pone PBS 1X,  $V_d=1V$ .

Conforme disminuye la separación de los electrodos, se obtiene un aumento de corriente ( $I_d$ ) para los electrodos con una separación de 4 y 2  $\mu\text{m}$ , nuestra hipótesis es que al parecer solo está cambiando el punto de mínima conducción.

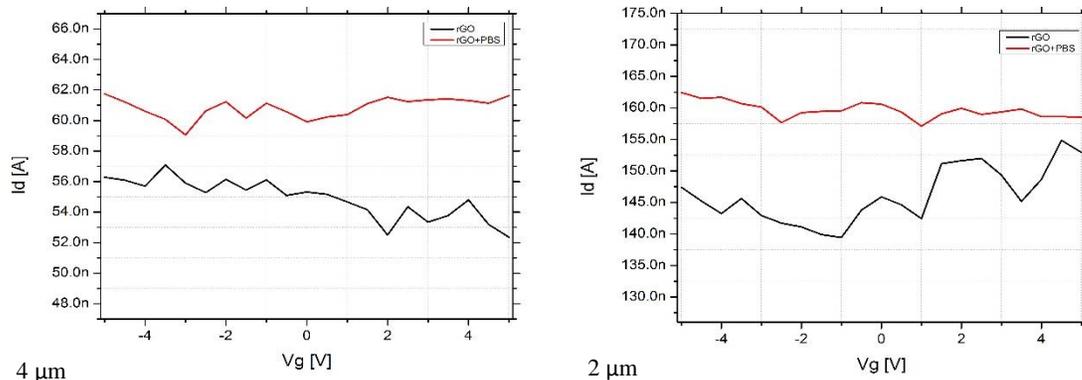


Figura 5—28 Curvas  $V_g$ - $I_d$  para los electrodos con separación de 4 y 2  $\mu\text{m}$  con rGO.  $V_d=1V$ .

La proteína a utilizar es la proteína G (Sigma Aldrich), la cual posee un grupo amino ( $\text{NH}_2$ ), en este caso, se utiliza disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), que al reaccionar con el grupo amino de la proteína forma grupos ditiocarbamato,<sup>37</sup> los cuales se unirán a las nanopartículas de platino, este es el motivo por el cual el grafeno se decoró con este metal, esperando una adsorción específica en las nanopartículas de platino.

La molaridad a la cual se utilizó el disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) fue de 0.1M y la concentración de proteína G (PG) fue de 20 $\mu\text{g/ml}$  para nuestras primeras pruebas.

Al realizar el depósito de la proteína G (PG), ocurre un cambio muy evidente en el comportamiento de la corriente. La caída es de 16.80% en comparación con el 15.11% del PBS, esto quiere decir que la caída de corriente es mayor a lo que se presenta con el búfer, una caída del 1.68%, estas mediciones fueron hechas inmediatamente después de depositar la proteína, o sea sin considerar el tiempo de incubación. Una vez pasadas las 2 h del tiempo de incubación, se realizan las mediciones nuevamente, y en este caso el cambio paso a ser de 19.62%, una caída del 4.51% a partir del PBS.

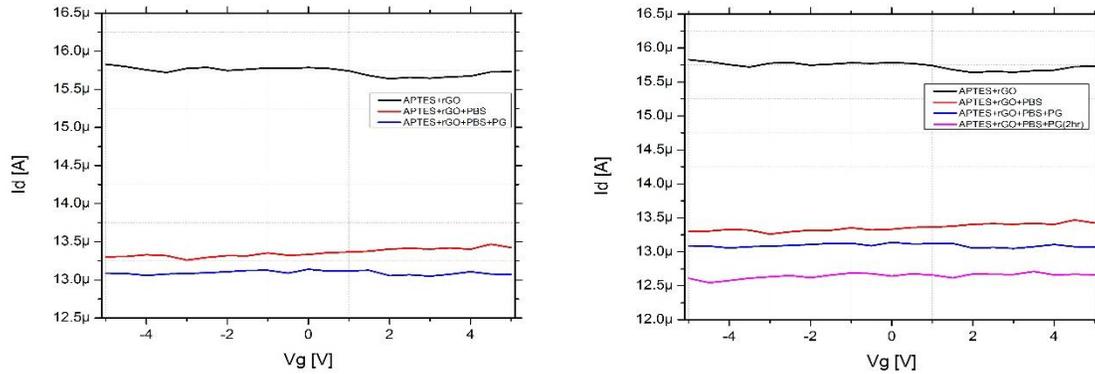


Figura 5—29 Características I-V electrodo con separación de  $4\mu\text{m}$  y el subsecuente depósito de PBS y biomoléculas,  $V_d=1V$ .

La figura 5-29 muestra los resultados de las mediciones realizadas a un electrodo de  $4\mu\text{m}$  de separación, en el cual primero se depositó APTES y encima el grafeno reducido (rGO). La figura 5-30 nos muestra los resultados para un electrodo con la misma separación pero solo con rGO y sin el APTES. Se aprecia en la figura (5-30) que el comportamiento es el mismo, hay una disminución en la corriente, pero si no se hubiesen realizado pruebas con el PBS, el cambio en la corriente y el comportamiento en este electrodo se podría malinterpretar, asumiendo que el efecto del PBS es mínimo o inexistente, debido a la proximidad de las curvas de corriente cuando se van agregando biomoléculas a la superficie del grafeno. Una vez que pasaron las 2 horas en la imagen 5-30 (derecha) se observa la caída de corriente, este comportamiento no se esperaba, las 3 veces que se realizó la medición este electrodo se comportó de la misma forma, al principio el comportamiento se atribuyó a que quizá el circuito estaba abierto, es decir no existió un puente de grafeno que conectara los electrodos, pero es posible constatar que después de los 2 volts el circuito se comporta como un interruptor, esto es de gran ayuda ya que mediante esto se puede constatar que hay o no presencia de la proteína G después de 2 h.

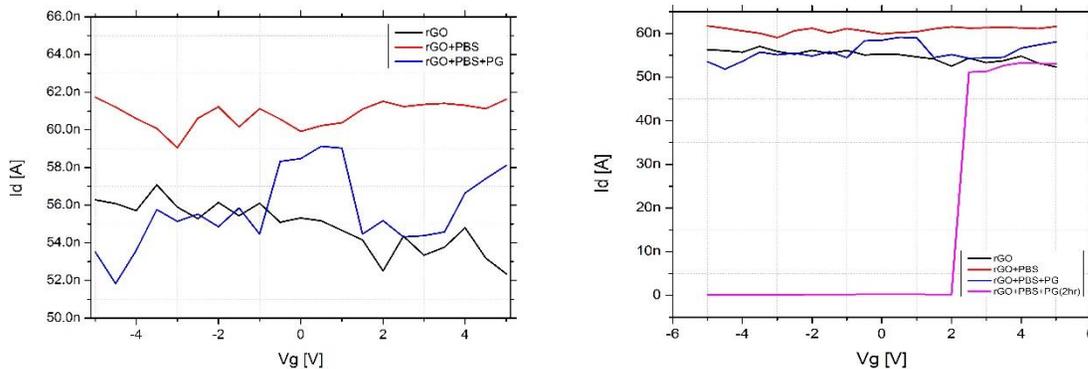


Figura 5—30 Características I-V electrodo con una separación de 4μm con rGO, sin APTES, Vd=1V.

El electrodo con separación variable 1-2-3-4-5 funcionalizado con APTES (figura 5-31) en cuya superficie se depositó grafeno decorado con nanopartículas de platino (rGO/Pt), posee un comportamiento similar al de la figura 5-30, se observa como la curva de corriente cambia abruptamente, solo que en este caso esto sucede cuando se realiza la medición inmediatamente después del depósito.

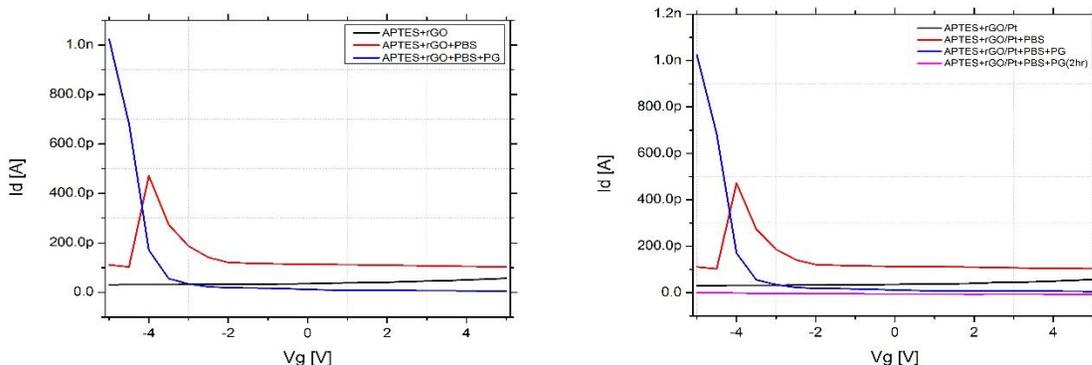


Figura 5—31 Características I-V electrodo de 1,2,3,4,5μm de separación con APTES+rGO/Pt, Vd=1V.

Para el caso de rGO/Pt sobre una superficie funcionalizada con APTES, en los electrodos con separación de 10 μm y 5 μm, se puede observar un comportamiento muy similar al del primer electrodo con separación de 4μm, en la figura 5-32 (izquierda) es posible ver una caída de 13.43 % en la corriente Id, sin embargo, en este caso al pasar las 2 h del depósito de la proteína G la corriente se incrementa. Mientras que para el electrodo con separación de 5μm (figura 5-33) la caída de corriente más significativa es cuando depositamos PBS. No obstante es evidente que una vez depositada la proteína G, se registra una caída en la corriente de en promedio 9.49%.

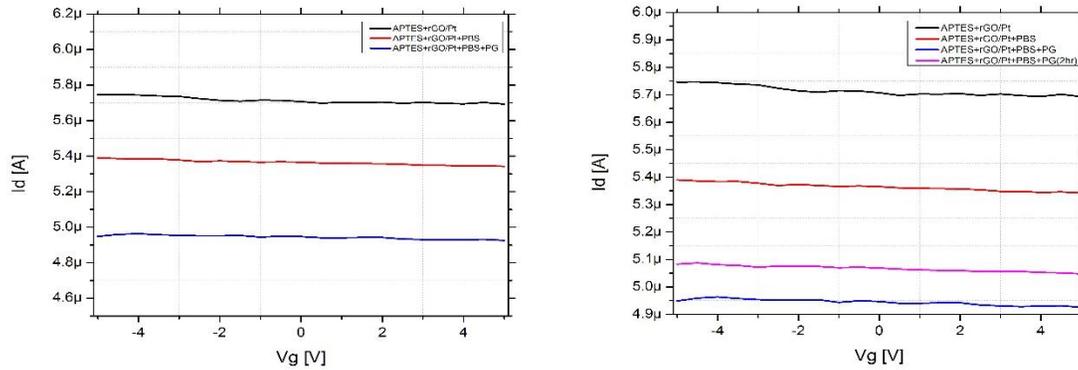


Figura 5—32 Características I-V electrodo de separación 10 μm con APTES+rGO, Vd=1V.

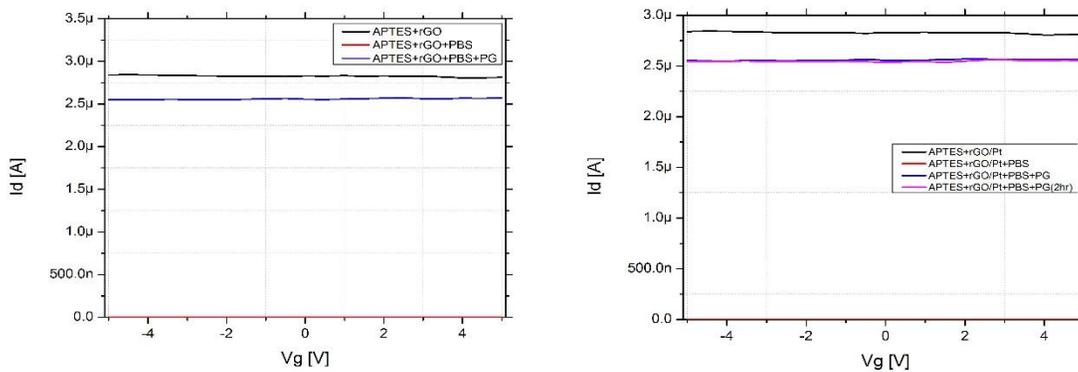


Figura 5—33 Características I-V electrodo de separación 5 μm con APTES+rGO, Vd=1V.

Realizando una comparación entre los diferentes depósitos realizados en los electrodos se decidió utilizar para dicha comparación el electrodo con una separación de 2 μm, esto se muestra en la figura 5-34. La primer característica que se observa es la diferencia en los niveles de corriente, de un depósito a otro la variación es muy marcada, en primer lugar es importante mencionar la comparación entre un depósito sobre una superficie limpia y una funcionalizada, 5-34 (A y B) muestran estos resultados, es conveniente recordar que el depósito realizado sobre la superficie sin funcionalizar varía en su resistencia conforme pasa el tiempo, por lo cual el resultado observado en 5-34(A y C) varía acorde a cuando se realice la medición (se mencionó al principio de este apartado), es por esto que este resultado solo es de utilidad para saber que tan bien se comporta el grafeno cuando se efectúa un deposito no optimizado y sin ningún tipo de funcionalización que ayude a adsorber las hojas de grafeno, 5-34(B) muestra los resultados cuando se funcionaliza la superficie (normalmente la corriente disminuye aunque para este caso no fue así). 5-34(C) es la gráfica de un depósito sobre una superficie sin funcionalizar, el deposito es de grafeno decorado con platino, en esta se puede observar que la corriente llega

casi hasta los 100  $\mu\text{A}$ , el electrómetro (Keithley 4200) fue configurado con un limitador de corriente de 100  $\mu\text{A}$ , es quizás este hecho lo que hace que las curvas de corriente tanto del depósito rGO/Pt como el de la proteína G estén tan próximas, el valor de resistencia para este depósito fue de 1.1  $\text{k}\Omega$  como puede verse en la tabla 5.4-1, para este caso en el que el grafeno está decorado, sin ningún tipo de funcionalización de la superficie, la corriente es mucho mayor que la que registra el grafeno solo en las mismas condiciones (5-34(A)). 5-34(D) muestra una corriente bastante menor, comparado contra el depósito de rGO sin decorar, para este caso se manejan dos teorías, la primera es que la química de superficie utilizada afecta de una manera significativa el desempeño del grafeno decorado, la segunda es que, como el depósito no está optimizado, no se tiene la certeza de que el mismo número de hojas de grafeno exista entre los electrodos, inclusive no hay la certeza de que un similar o igual número de enlaces (debidos a las sabanas moleculares que forma el grafeno y que enlazan los electrodos) estén enlazando los electrodos; debido a esto puede ser que la variación se deba en si al número de enlaces entre los electrodos y a la variación en el número de capas de grafeno que posee dicha unión.

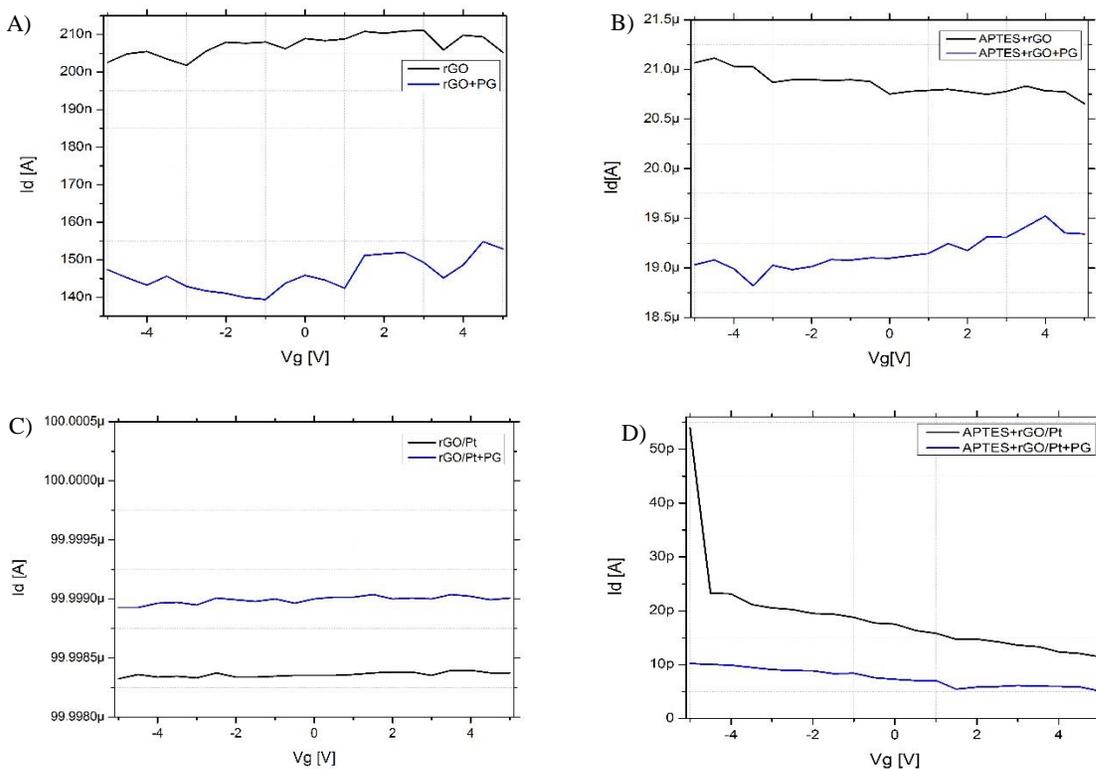


Figura 5—34 Características I-V de depósitos realizados sobre los electrodos de separación 2 $\mu\text{m}$ .  $V_d=1V$ .



Observando los resultados de los depósitos de grafeno decorado sobre cada uno de los electrodos es cierto que mientras más se reduce la separación entre los electrodos la corriente es más pequeña, los valores de corriente obtenidos para el electrodo de 10  $\mu\text{m}$  de separación entre peines van de 4.9  $\mu\text{A}$  a 5.8  $\mu\text{A}$ , mientras que para el electrodo con una separación de 2  $\mu\text{m}$  los valores de corriente van de 10 pA a 50 pA.

La tabla 5.4-3 muestra una comparación entre los voltajes de operación, corrientes de drenado obtenidas y espesor de la película de grafeno de nuestro dispositivo y algunos de los ejemplos reportados en la literatura.

Dispositivo	Espesor	$V_g$	$I_d$	Ref
Reportado por nosotros (rGO)	45 a 160 nm	-5V a 5V	4.9 $\mu\text{A}$ a 5.8 $\mu\text{A}$	-
Reportado por nosotros (rGO/Pt)	45 a 160 nm	-5V a 5V	100 $\mu\text{A}$	-
Sensor de proteínas	3 a 6 nm	-40V a 40V	0.2nA a 2.2nA	22
Sensor de hibridación ADN	0.3 a 4.5 nm	-0.5V a 1.5V	30mA a 50mA	5
Sensor de hibridación ADN	1.1 nm	0V a 150V	16 $\mu\text{A}$ a 22 $\mu\text{A}$	4
Sensor de hibridación ADN	1 nm	0V a 100V	28 $\mu\text{A}$ a 46 $\mu\text{A}$	8
Sensor de pH	1 nm	-0.8V a 0.8V	7.5 $\mu\text{A}$ a 9 $\mu\text{A}$	39
Sensor de hibridación ADN	1 nm	-0.4V a 1.2V	80 $\mu\text{A}$ a 160 $\mu\text{A}$	49

Tabla 5.4-3 Comparación entre algunos de los espesores reportados y niveles de voltaje y corriente en la literatura y nuestro dispositivo (electrodo con una separación de 10 $\mu\text{m}$ ).

Como podemos deducir de la tabla 5.4-3 nuestro dispositivo con grafeno decorado maneja corrientes de hasta 100  $\mu\text{A}$  o de 4.9 a 5.8  $\mu\text{A}$ , cuando se deposita sobre una superficie funcionalizada (en el electrodo con separación de 10  $\mu\text{m}$ ), la corriente dentro del intervalo de los micro-Amper no es inesperado si se compara contra los ejemplos dados en la literatura (en estos ejemplos el grafeno también ha sido modificado), pero es importante notar que en la literatura el espesor reportado es de 1 nm, mientras que en nuestro caso reportamos un espesor mucho mayor, en algunos de los ejemplos reportados en la tabla 5.4-3 utilizan altos voltajes esto para poder observar el cambio en el tipo de conducción (electrones o huecos) del grafeno, tres de los ejemplos presentados<sup>4, 8, 22</sup> manejan voltajes elevados debido a que o poseen resistencias muy elevadas, 2-20 M $\Omega$ , o se depositó resina sobre el grafeno y aun y cuando se le dio un tratamiento posterior para eliminar posibles partículas residuales de resina, el grafeno



---

sufre una modificación que repercute en la localización del punto de mínima conducción, por el contrario en los demás ejemplos, aun y cuando en algunos el grafeno es sintetizado por CVD y en otros mediante reducción de óxido de grafeno, nunca se deposita resina sobre el grafeno y el depósito de los electrodos se realiza de formas distintas, normalmente en estos ejemplos el grafeno va debajo de los electrodos.

## **Capítulo 6 Conclusiones, Trabajo Futuro y Productos de la Investigación.**

Una vez que hemos realizado los experimentos pertinentes y han sido analizados los datos resultantes, procederé a exponer las siguientes conclusiones.

### **6.1 Conclusiones.**

Hemos podido constatar, mediante imágenes de microscopia de fuerza atómica y microscopia electrónica de barrido, que la superficie funcionalizada con grupos silanos adsorbe un mayor número de hojuelas de grafeno y que además, con el paso del tiempo, su resistencia no varía, como sucede cuando solo se polariza la superficie con cargas o se limpia con soluciones dejando grupos silanol.

La funcionalización con grupos silanos permite una superposición de hojuelas entre sí, con lo cual se consigue contactar un electrodo con otro, sin necesidad de recurrir a fenómenos cuánticos como el tunelamiento en el canal de grafeno.

El mejor solvente para realizar una dispersión de óxido de grafeno reducido (rGO) es el dimetilformamida (DMF) comparado contra el dimetilsulfóxido (DMSO) ya que la dispersión permanece estable por 2 a 3 semanas más que con DMSO.

Conseguimos construir microelectrodos, los cuales poseen un ancho de 10  $\mu\text{m}$ , y un largo de 3140  $\mu\text{m}$ ; como pudo observarse en el capítulo anterior, las separación entre los electrodos fue de 10, 5, 4, 3, 2, 1  $\mu\text{m}$  y 500 nm, este último en realidad fue imposible de obtener debido a las limitantes de la técnica de fotolitografía, nuestra máxima resolución fue de 1  $\mu\text{m}$ . Para aumentar esta resolución se pretende utilizar litografía electrónica (EBL) en el centro de investigación en computación (CIC) del IPN.

Utilizar el microplotter Sonoplot para realizar el deposito tanto de APTES como de los nanomateriales nos permitió depositar una cantidad mínima de nuestras soluciones (picolitros), esto nos permite optimizar costos, ya que de por si es mínima la cantidad de grafeno que

dispersamos en DMF (0.1 mg) y que además podamos utilizar cantidades tan pequeñas es de gran ayuda. Otra gran ventaja es que pudimos utilizar compuestos que de no haber sido en cantidades tan reducidas, hubieran destruido los patrones en la resina, con lo cual hubiera sido imposible realizar la caracterización eléctrica.

Al realizar la caracterización eléctrica de los dispositivos nos dimos cuenta que necesitamos un voltaje muy alto en la compuerta si queremos obtener curvas parecidas a las que se presentan en el apartado 2.3, sin embargo, esto solo nos sirve para poder ver el cambio de comportamiento (de p a n y viceversa) en el grafeno, pero para nuestra investigación no es necesario.

Al comparar el grafeno decorado y sin decorar, existe realmente una mejora en la conductancia, en el caso del rGO/Pt.

Electrodo	rGO	rGO/Pt
10 $\mu\text{m}$	28.98 k $\Omega$	24.913 k $\Omega$
5 $\mu\text{m}$	1.388 M $\Omega$	2.198 k $\Omega$
12345 $\mu\text{m}$	1.680 M $\Omega$	60.83 k $\Omega$
4 $\mu\text{m}$	27.51 M $\Omega$	0.259 T $\Omega$
2 $\mu\text{m}$	6.747 M $\Omega$	1.101 k $\Omega$

El hecho de que la resistencia del rGO/Pt aumente cuando se funcionaliza la superficie con APTES, puede deberse o a la química de superficie o también al número de capas adsorbidas sobre el grafeno.

La conductancia si varia (16.80%) cuando se adhiere una biomolecula al grafeno decorado, o simplemente se depositan soluciones sobre este, es importante destacar que la detección de proteínas se consigue en cuanto se depositan estas sobre el grafeno, sin necesidad de esperar un tiempo de incubación. Pero también constatamos que después del tiempo de incubación la corriente cambia aún más.



## 6.2 Trabajo Futuro.

Es importante considerar que el método de depósito con el microplotter Sonoplot aun cuando posee ventajas, puede llegar a optimizarse más, por ejemplo utilizar dispensadores de otros materiales, ya que los de vidrio se rompen muy fácilmente. Otra alternativa puede ser utilizar una resina que sea resistente a los solventes utilizados y así poder sumergir por completo las obleas en los solventes.

Es importante optimizar el método de depósito, ya que en este caso el espesor de la película de grafeno depositada llega a ser de hasta 160 nm y varía en su espesor, sería conveniente ver cómo se comporta este dispositivo con un espesor menor.

El grafeno utilizado fue reducido por métodos químicos, es importante realizar una comparación con grafeno reducido por otros métodos, además, de realizar una comparación con grafeno puro.

Se usó para las dispersiones 0.1 mg/ml, pero es posible usar cantidades menores y probar cuanto se reduce el espesor de las capas de grafeno y con ello averiguar cuanto se reduce la resistencia de la película de grafeno si ese llegara a ser el caso.

Determinar una concentración adecuada de nanotubos de carbono de modo que sea posible, al depositarlos, unir los electrodos.

En este trabajo el depósito de rGO fue sobre los electrodos de oro, realizar el mismo dispositivo esta vez con el grafeno bajo los electrodos nos permitirá una comparación valiosa y quizás inclusive omitir la optimización del depósito.



---

Considerar otros metales aparte de el oro, es importante para poder llegar a un dispositivo que trabaje mejor, al no tener una comparación de este tipo no podemos asegurar que nuestro sensor es óptimo.

Utilizar otros tipos de biomoléculas, como es ADN y otros tipos de proteínas, esto para poder validar otras aplicaciones de nuestro dispositivo, por ejemplo, que nuestro sensor sea capaz de detectar la hibridación de una cadena de ADN o la detección oportuna de cáncer al detectar biomarcadores de cáncer.

## **Referencias Electrónicas.**

- e1. <https://www.fairchildsemi.com/datasheets/2N/2N7000.pdf>
- e2. <http://www.lenntech.es/tabla-peiodica/abundancia.htm>
- e3. <http://www.saberia.com/2014/04/cual-es-el-elemento-quimico-mas-abundante-en-la-tierra/>
- e4. [http://bvs.sld.cu/revistas/hih/vol20\\_3\\_04/hih02304.htm](http://bvs.sld.cu/revistas/hih/vol20_3_04/hih02304.htm)
- e5. <http://elementos.org.es/oro>
- e6. <http://www.graphenea.com/products/reduced-graphene-oxide-1-gram>
- e7. [http://bama.ua.edu/~mweaver/courses/MTE271/19\\_MTE%20271\\_Electrical%20Properties.pdf](http://bama.ua.edu/~mweaver/courses/MTE271/19_MTE%20271_Electrical%20Properties.pdf)
- e8. <http://arturobola.tripod.com/conducti.htm>



## Referencias Bibliográficas.

- 1 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, 'Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene', *Solid State Communications*, 146 (2008), 351-55.
- 2 Wonbong Choi, and Jo-won Lee, *Graphene : Synthesis and Applications, Nanomaterials and Their Applications* (Boca Raton: CRC Press, 2012), pp. xv, 370 p.
- 3 Supriyo Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems, Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering* (Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1995), pp. xv, 377 p.
- 4 X. Dong, W. Huang, and P. Chen, 'In Situ Synthesis of Reduced Graphene Oxide and Gold Nanocomposites for Nanoelectronics and Biosensing', *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011), 1-6.
- 5 X. Dong, Y. Shi, W. Huang, P. Chen, and L. J. Li, 'Electrical Detection of DNA Hybridization with Single-Base Specificity Using Transistors Based on Cvd-Grown Graphene Sheets', *Advanced Materials*, 22 (2010), 1649-53.
- 6 C. Dupas, P. Houdy, and M. Lahmani, 'Nanoscience. Nanotechnologies and Nanophysics', (Berlin ; New York: Springer., 2007), pp. xxxiii, 823 p.
- 7 Herbert J. Fromm, and Mark Hargrove, *Essentials of Biochemistry* (Berlin ; New York: Springer, 2012), pp. xviii, 364 p.
- 8 S. R. Guo, J. Lin, M. Penchev, E. Yengel, M. Ghazinejad, C. S. Ozkan, and M. Ozkan, 'Label Free DNA Detection Using Large Area Graphene Based Field Effect Transistor Biosensors', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2011), 5258-63.
- 9 Y. Guo, Y. Guo, and C. Dong, 'Ultrasensitive and Label-Free Electrochemical DNA Biosensor Based on Water-Soluble Electroactive Dye Azophloxine-Functionalized Graphene Nanosheets', *Electrochimica Acta*, 113 (2013), 69-76.
- 10 C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics: Second Edition, Basic Semiconductor Physics: Second Edition* (2010), pp. 1-570.
- 11 X. Han, X. Fang, A. Shi, J. Wang, and Y. Zhang, 'An Electrochemical DNA Biosensor Based on Gold Nanorods Decorated Graphene Oxide Sheets for Sensing Platform', *Analytical Biochemistry*, 443 (2013), 117-23.
- 12 M. I. Katsnel'son, *Graphene : Carbon in Two Dimensions* (Cambridge: Cambridge University Press, 2012), pp. xiv, 351 pages.
- 13 Joseph F. Keithley, and Keithley Instruments Inc., *Low Level Measurements Handbook Precision Dc Current, Voltage, and Resistance Measurements*. 6. ed edn (Cleveland, Ohio [u.a.]: Keithley Instruments, 2004), p. Getr. Zählung [ca. 240 S.].
- 14 T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, 'Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications', *Progress in Materials Science*, 57 (2012), 1061-105.
- 15 M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, 'A Graphene Field-Effect Device', *IEEE Electron Device Letters*, 28 (2007), 282-84.



- 16 G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, 'Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite', *Physical Review Letters*, 102 (2009).
- 17 X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, 'Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils', *Science*, 324 (2009), 1312-4.
- 18 Z. J. Li, B. C. Yang, S. R. Zhang, and C. M. Zhao, 'Graphene Oxide with Improved Electrical Conductivity for Supercapacitor Electrodes', *Applied Surface Science*, 258 (2012), 3726-31.
- 19 Y. Lin, J. Jin, and M. Song, 'Preparation and Characterisation of Covalent Polymer Functionalized Graphene Oxide', *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011), 3455-61.
- 20 K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, and J. Yang, 'The Chemistry of Graphene', *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010), 2277-89.
- 21 H. Y. Mao, S. Laurent, W. Chen, O. Akhavan, M. Imani, A. A. Ashkarran, and M. Mahmoudi, 'Graphene: Promises, Facts, Opportunities, and Challenges in Nanomedicine', *Chemical Reviews*, 113 (2013), 3407-24.
- 22 S. Mao, G. Lu, K. Yu, Z. Bo, and J. Chen, 'Specific Protein Detection Using Thermally Reduced Graphene Oxide Sheet Decorated with Gold Nanoparticle-Antibody Conjugates', *Advanced Materials*, 22 (2010), 3521-26.
- 23 Y. Mulyana, M. Horita, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, and S. Koh, 'Characterization of Graphene Based Field Effect Transistors Using Nano Probing Microscopy', (2012), pp. 136-37.
- 24 Raghu Murali, 'Graphene Nanoelectronics from Materials to Circuits', (New York: Springer,, 2012), pp. 1 online resource (xii, 265 p.).
- 25 K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, 'Electrical Transport Properties of Graphene on Sio<sub>2</sub> with Specific Surface Structures', *Journal of Applied Physics*, 110 (2011).
- 26 R. S. Nezlin, 'The Immunoglobulins Structure and Function', (San Diego: Academic Press,, 1998), pp. xiii, 269 p.
- 27 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, 'Electric Field in Atomically Thin Carbon Films', *Science*, 306 (2004), 666-69.
- 28 D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, C. Karuwan, T. Lomas, and A. Tuantranont, 'Characterization of Graphene Electrode on Nickel Thin Film for Electrochemical Sensing', (2012).
- 29 T. Ragheb, and Y. Massoud, 'On the Modeling of Resistance in Graphene Nanoribbon (Gnr) for Future Interconnect Applications', in *IEEE/ACM International Conference on Computer-Aided Design, Digest of Technical Papers, ICCAD* (2008), pp. 593-98.
- 30 C. N. R. Rao, and A. K. Sood, *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena* (2012).
- 31 Hassan Raza, 'Graphene Nanoelectronics Metrology, Synthesis, Properties and Applications', in *NanoScience and technology*, (Berlin ; New York: Springer,, 2012), pp. 1 online resource (xxiii, 598 p.).
- 32 Behzad Razavi, *Design of Analog Cmos Integrated Circuits* (Boston, MA: McGraw-Hill, 2001), pp. xx, 684 p.



- 33 S. Rodriguez, S. Vaziri, A. Smith, S. Fregonese, M. Ostling, M. C. Lemme, and A. Rusu, 'A Comprehensive Graphene Fet Model for Circuit Design', *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61 (2014), 1199-206.
- 34 S. Sagadevan, and M. Periasamy, 'Recent Trends in Nanobiosensors and Their Applications -a Review', *Reviews on Advanced Materials Science*, 36 (2014), 62-69.
- 35 Klaus D. Sattler, *Handbook of Nanophysics. Nanotubes and Nanowires* (Boca Raton: CRC Press, 2011), p. Pàg. var.
- 36 F. Schwierz, 'Graphene Transistors', *Nature Nanotechnology*, 5 (2010), 487-96.
- 37 J. Sharma, R. Chhabra, H. Yan, and Y. Liu, 'A Facile in Situ Generation of Dithiocarbamate Ligands for Stable Gold Nanoparticle-Oligonucleotide Conjugates', *Chemical Communications* (2008), 2140-42.
- 38 V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, 'Graphene Based Materials: Past, Present and Future', *Progress in Materials Science*, 56 (2011), 379-80.
- 39 I. Y. Sohn, D. J. Kim, J. H. Jung, O. J. Yoon, T. Nguyen Thanh, T. Tran Quang, and N. E. Lee, 'Ph Sensing Characteristics and Biosensing Application of Solution-Gated Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistors', *Biosensors and Bioelectronics*, 45 (2013), 70-76.
- 40 H. S. Song, S. L. Li, H. Miyazaki, S. Sato, K. Hayashi, A. Yamada, N. Yokoyama, and K. Tsukagoshi, 'Origin of the Relatively Low Transport Mobility of Graphene Grown through Chemical Vapor Deposition', *Scientific Reports*, 2 (2012).
- 41 A. M. Spiegel, and L. S. Weinstein, 'Inherited Diseases Involving G Proteins and G Protein-Coupled Receptors', *Annu Rev Med*, 55 (2004), 27-39.
- 42 Rory Stine, Jeremy T. Robinson, Paul E. Sheehan, and Cy R. Tamanaha, 'Real-Time DNA Detection Using Reduced Graphene Oxide Field Effect Transistors', *Advanced Materials*, 22 (2010), 5297-300.
- 43 P. Subramanian, A. Lesniewski, I. Kaminska, A. Vlandas, A. Vasilescu, J. Niedziolka-Jonsson, E. Pichonat, H. Happy, R. Boukherroub, and S. Szunerits, 'Lysozyme Detection on Aptamer Functionalized Graphene-Coated Spr Interfaces', *Biosensors and Bioelectronics*, 50 (2013), 239-43.
- 44 C. Wang, J. Kim, J. Zhu, R. Pei, G. Liu, J. Hone, M. Stojanovic, and Q. Lin, 'A Graphene Nanosensor for Detection of Small Molecules', in *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* (2014), pp. 1075-78.
- 45 H. Wang, Y. Zhang, H. Li, B. Du, H. Ma, D. Wu, and Q. Wei, 'A Silver-Palladium Alloy Nanoparticle-Based Electrochemical Biosensor for Simultaneous Detection of Ractopamine, Clenbuterol and Salbutamol', *Biosensors and Bioelectronics*, 49 (2013), 14-19.
- 46 E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience* (2008), pp. 1-293.
- 47 C. J. Yang, S. J. Huang, and C. L. Kuo, 'The Electronic Property of Graphene Adsorbed on the Siloxane and Silanol Surface Structures of Sio<sub>2</sub>: A Theoretical Prediction', *Applied Physics Letters*, 101 (2012).
- 48 W. Yang, K. R. Ratinac, S. R. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, and F. Braet, 'Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene', *Angewandte Chemie - International Edition*, 49 (2010), 2114-38.



- 49 Z. Yin, Q. He, X. Huang, J. Zhang, S. Wu, P. Chen, G. Lu, Q. Zhang, Q. Yan, and H. Zhang, 'Real-Time DNA Detection Using Pt Nanoparticle-Decorated Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistors', *Nanoscale*, 4 (2012), 293-97.
- 50 H. Zhang, G. Grüner, and Y. Zhao, 'Recent Advancements of Graphene in Biomedicine', *Journal of Materials Chemistry B*, 1 (2013), 2542-67.
- 51 Y. Zhang, Y. Zhu, G. Lin, R. S. Ruoff, N. Hu, D. W. Schaefer, and J. E. Mark, 'What Factors Control the Mechanical Properties of Poly (Dimethylsiloxane) Reinforced with Nanosheets of 3-Aminopropyltriethoxysilane Modified Graphene Oxide?', *Polymer (United Kingdom)*, 54 (2013), 3605-11.
- 52 D. Zheng, S. K. Vashist, M. M. Dykas, S. Saha, K. Al-Rubeaan, E. Lam, J. H. T. Luong, and F. S. Sheu, 'Graphene Versus Multi-Walled Carbon Nanotubes for Electrochemical Glucose Biosensing', *Materials*, 6 (2013), 1011-27.

## Glosario

### A

adenosina mono fosfato: Nucleótido formado por un radical de ácido fosfórico que va unido al nucleósido de adenosina, 34

afinidad electrónica: La energía obtenida de mover un electrón desde el vacío, afuera del semiconductor, hacia el fondo de la banda de conducción, dentro del semiconductor, 22

agentes patógenos: Elementos o medios capaces de producir algún tipo de enfermedad o daño en el cuerpo de un animal, un ser humano o un vegetal, 1

análisis in vivo: Experimentos que se llevan a cabo en un organismo vivo, 16

analito: Sustancia que posee un interés en nuestra muestra. Dicha especie química puede conocerse y ser cuantificada en un proceso químico determinado, i, 1

### B

bioelectrónicos: También llamados electroceuticals, son dispositivos electrónicos diseñados para afectar sistemas biológicos de modo que mitigan o alivian sintomatologías o patologías, 4

biomarcadores: Término utilizado para medir una interacción entre un sistema biológico y un agente de tipo químico, físico o biológico, la cual es evaluada como una respuesta funcional o fisiológica que ocurre a nivel celular o molecular y además está asociada con la probabilidad del desarrollo de una enfermedad, 6, 80

biomedicina: Término que aplica todos los principios de las ciencias naturales en la práctica clínica mediante el estudio e investigación de los procesos fisiopatológicos considerando desde las interacciones moleculares hasta el funcionamiento dinámico del organismo, 3, 5, 6

biomoléculas: Moléculas orgánicas producidas por organismos vivos, vi, x, xi, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 13, 17, 20, 30, 33, 49, 54, 55, 56, 67, 68, 71, 80

biosensores: Dispositivos que censan y transmiten información acerca de un proceso biológico, 1, 3, 12, 16, 17, 20, 21, 25, 29

biotecnología: Se refiere a toda aplicación tecnológica que utilice sistemas biológicos y organismos vivos o sus derivados para la creación o modificación de productos o procesos para usos específicos, 3

buffer: Es una mezcla de un ácido débil y una base débil, la cual se puede obtener mezclando un ácido débil con una de sus sales correspondientes, 58, 59

### C

camino libre medio: Distancia promedio recorrida entre dos colisiones para un electrón, 29

conductividad: Propiedad que tienen los cuerpos de transmitir el calor o la electricidad, v, 2, 3, 7, 12, 13, 14, 25, 28, 30, 45, 63, 67, 68

CVD: Depósito químico en fase vapor. Se puede definir como el depósito de un sólido mediante una reacción química en fase vapor sobre una superficie. Pertenece al tipo de procesos de transferencia en fase vapor de naturaleza atómica ya que lo que se deposita sobre el



substrato son átomos o moléculas o una combinación de ambos, 5, 11, 12, 15, 16, 41, 76

### E

elipsometría: Técnica óptica no destructiva que permite la caracterización precisa de películas delgadas, superficie e interface, capaz de determinar espesores desde 0.01 nm hasta decimas de micrones, 51

enlaces  $sp^2$ : También conocido como hibridación trigonal, esta tiene lugar únicamente entre el orbital s y dos orbitales p quedando el tercer orbital p libre, 10

### F

funcionalizado: Que se añadieron grupos funcionales(O, OH, COOH, NH<sub>2</sub>) a un compuesto o a una superficie, i, viii, ix, 6, 12, 25, 33, 58, 72

### G

genes: Secuencia de ADN que constituye la unidad funcional para la transmisión de caracteres hereditarios, 1

grupos amino: Grupos funcionales derivados del amoniaco o alguno de sus derivados alquilados por eliminación de uno de sus átomos de hidrógeno, ix, 7, 13, 32

### H

HF-dipping: Método en el cual se usa una solución de ácido fluorhídrico para remover el óxido nativo del silicio, el tiempo de exposición del substrato a la solución es muy corto, 31

HOPG: Grafito pirolítico altamente orientado. Se caracteriza por tener el mayor grado de ordenamiento tridimensional, su nivel de impureza es de 10 ppm, 11

### I

inmunoglobulina: Proteína plasmática sintetizada por los linfocitos B maduros y las células plasmáticas, en respuesta a la estimulación por un antígeno y que actúa como anticuerpo para la defensa específica del organismo, 34

### L

límite de grano: Las interfaces internas que separan cristales vecinos orientados de forma diferente en un sólido policristalino, 16

### M

material inerte: Materia o sustancia que carece de la capacidad de provocar reacciones químicas, 17

módulo de Young: Relación entre la fatiga unitaria y la correspondiente deformación unitaria en un material sometido a un esfuerzo que está por debajo del límite de elasticidad del material, 3, 10

### P

perfilometría: Técnica de análisis superficial 2D. Consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra, 51

**Q**

química de superficie: Consiste fundamentalmente en el estudio físico-químico de las interfaces derivadas de los tres estados de la materia, i, 5, 7, 16, 48, 63, 74, 78

**S**

solución piraña: Solución utilizada para remover contaminantes metálicos y orgánicos de los substratos, normalmente utilizada en proporción 1 a 4 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 31, 32

**T**

transductor: Dispositivo que transforma el efecto de una causa física, como la presión, la temperatura, la humedad, etc., en otro tipo de señal, normalmente eléctrica, i, 1, 16

**V**

Van der Waals: Fuerzas de enlace típicamente del orden de 10 kJ/mol, estos existen virtualmente entre todos los átomos o moléculas, estas fuerzas se originan debido a dipolos moleculares o atómicos, 11, 31