



**Universidad**  
Zaragoza



**CIENCIAS**  
ZARAGOZA

# **Introducción de compuestos organometálicos en dispositivos electrónicos**

**Autor:** Rubén Ezquerro Gros

**Director:** Dr. Santiago Martín Soláns

**GRADO EN QUÍMICA**

2014-2015



**Título:** Introducción de compuestos organometálicos en dispositivos electrónicos

**Autor:** Rubén Ezquerra Gros

**Director:** Dr. Santiago Martín Soláns

**Departamento:** Química Física

**Lugar de realización:** Laboratorio del grupo de investigación Platón (E54)

**Fecha de deposición:** 16-09-2015



## Índice

1. Resumen.....	i
a) Abstract .....	ii
2. Objetivos .....	1
• Objetivos generales .....	1
• Objetivos del TFG.....	1
3. Introducción .....	2
4. Parte Experimental.....	7
Técnica de auto-ensamblaje (SAM).....	7
Técnicas de caracterización.....	7
Materiales .....	9
5. Resultados y discusión .....	12
6. Conclusiones.....	21
7. Bibliografía .....	22



# 1. Resumen

Los avances de la industria electrónica conseguidos por los procesos actuales de miniaturización están llegando a su cenit debido a la constante miniaturización de los elementos y componentes utilizados y a la necesidad de obtener dispositivos más potentes y eficaces. Por ello, se están investigando alternativas a la industria actual. Entre estas alternativas la electrónica molecular ha surgido como clara candidata a sustituir a la tecnología del Si debido a la posibilidad de obtener grandes propiedades en dimensiones muy reducidas, aunque a día de hoy aun no es una realidad. Dentro de la electrónica molecular, la incorporación de compuestos organometálicos en estructuras tipo sándwich metal-monocapa-metal se ha convertido en objeto de estudio debido a que la presencia de estos metales permiten la accesibilidad a distintos estados redox así como el desplazamiento de los orbitales moleculares hacia el nivel de Fermi de los electrodos mejorando los mecanismos de transferencia de carga.

En este trabajo fin de grado se ha estudiado la incorporación de un compuesto organometálico en estructuras metal-monocapa-metal así como la formación del electrodo metálico superior “*in situ*” mediante el método TIDOC (un tratamiento térmico) en el cual se rompe un enlace débil Au-P para generar nanopartículas de Au que actuarán a modo de electrodo superior.

El proceso de formación de la monocapa así como la generación de las nanopartículas se ha seguido haciendo uso de diversas técnicas de caracterización tales como QCM, XPS o AFM. Mientras que la determinación de las propiedades eléctricas de la estructura formada se llevó a cabo mediante un AFM conductor colocando el cantiléver encima de las NPs de Au y registrando curvas *I-V*.

## a) Abstract

The electronic industry is achieving its zenith due to the constant miniaturization of elements and components used and the necessity of getting smaller, quicker, and more efficient electronic devices. Therefore, alternatives to the current industry are being developed. Among these, molecular electronic has emerged as a clear candidate to replace the actual Si technology because of the possibility of getting large properties in very small areas. The incorporation of organometallic compounds in metal-monolayer-metal structures is a main challenge in molecular electronic since the presence of these redox centers into molecular wires allow accessibility to various redox states enhancing the localization of charge carriers within the molecular wire as well as the displacement of the molecular orbitals toward the Fermi level of the electrodes which improves the charge transfer mechanisms.

In this Final Project an organometallic compound has been incorporated in metal-monolayer-metal structures. The top contact electrode was formed by using the TIDOC method (thermally induced decomposition of an organometallic compound) resulting in cleavage of the Au-P bond and reduction of Au(I) to Au(0) as metallic gold nanoparticles (GNPs) and keeping the metal atom (Ru in this case) in the structure.

The monolayer formation process as well as the generation of the nanoparticles has been characterized by QCM, XPS and AFM. Meanwhile, the electrical properties were determined by using a conductive AFM locating the cantilever on top of the GNP and registering *I-V* curves.



## 2. Objetivos

- **Objetivos generales**

Los objetivos generales de cualquier TFG están orientados a la adquisición y consolidación de las competencias propias de un graduado en Química.

Entre estas competencias se pueden mencionar:

- Reunir e interpretar datos relevantes.
- Aplicar conocimientos teóricos y prácticos al trabajo en el laboratorio y a la interpretación de resultados.
- Iniciarse en el manejo de equipos y programas científicos especializados.
- Trabajo en equipo.
- Trabajar de forma segura y adecuada.
- Planificación de experimentos y toma de decisiones.

- **Objetivos del TFG**

Los objetivos que se persiguen con la realización de este TFG son:

- La introducción como grupo de anclaje del grupo tienil.
- Incorporación de un átomo metálico en el esqueleto de la molécula en uniones metal-molécula-metal.
- Comprobación de si el método TIDOC, descrito ya en la literatura, sirve para la rotura del enlace Au-P y la generación de nanopartículas de oro (GNP) para este tipo de compuestos.
- Formación de GNP para generar el electrodo metálico superior en uniones moleculares metal-molécula-metal sin la presencia de cortocircuitos en estas uniones moleculares.

### 3. Introducción

Desde el siglo XX hasta la actualidad se ha producido un crecimiento de la industria electrónica debido a la constante miniaturización de los elementos y componentes utilizados para fabricar los dispositivos electrónicos y la necesidad de obtener dispositivos más potentes y eficaces. El proceso de miniaturización que se ha seguido es de arriba a abajo, el cual se fundamenta en reducir poco a poco las dimensiones de los dispositivos mediante técnicas de litografía. Sin embargo, estas técnicas están llegando a su cenit como consecuencia de:

- Para la generación de nuevos chips es necesaria la construcción de nuevas líneas, lo que es muy costoso y son poco duraderas, con la consiguiente dificultad para amortizar la inversión.<sup>1,2</sup>
- Las capas de óxidos (especialmente del Si) con espesor muy reducido (por debajo de 1 nm) pierden las propiedades aislantes posibilitando cortocircuitos.
- Las técnicas litográficas utilizadas para fabricar los circuitos en las obleas de silicio están limitadas por la longitud de onda en la que trabajan y, por lo tanto, la creación del motivo a escala nanométrica se va haciendo más difícil.

El límite inminente<sup>3,4</sup> de la tecnología del silicio ha despertado tanto el interés de científicos como de empresas para la búsqueda de alternativas. De este modo, la electrónica molecular surge como una alternativa que puede proveer potencialmente un medio económico para fabricar dispositivos electrónicos moleculares accesibles mediante procedimientos de abajo a arriba (*bottom-up*), que consiste en partir de moléculas individuales que, adecuadamente ensambladas, puedan llegar a construir dispositivos electrónicos. De este modo, la electrónica molecular puede reducir significativamente el tamaño de los transistores, aumentar la velocidad y potencia de los dispositivos y disminuir su consumo.

Esta tecnología, hoy en día, aun no es una alternativa real para la industria electrónica ya que está todavía en una fase de investigación. No obstante, la ITRS<sup>5</sup> (International Technology Roadmap for Semiconductors) ha marcado una serie de objetivos para que la electrónica molecular pueda ser una realidad entre los que se destacan acorde con la temática de este trabajo:

- Conseguir contactos robustos y eficaces entre los metales y las moléculas.
- Fabricación del electrodo metálicos superior (top-contact) sin dañar la monocapa orgánica u organometálica.
- Incrementar la eficiencia del transporte de carga a través de las uniones metal-molécula-metal.

Los dispositivos moleculares por lo general, están formados por una molécula individual o por un conjunto de ellas ensambladas entre dos electrodos, denominadas uniones moleculares de dos-terminales o tipo sándwich. Uno de los dos electrodos es un sustrato metálico sobre el que son ensambladas las moléculas y seguidamente se cierra el circuito con un segundo electrodo. Un componente importante, aunque a menudo relegado en la fabricación de uniones moleculares, es la interfase entre las moléculas y los electrodos. Debido a la discrepancia en las dimensiones entre las moléculas (escala nanométrica) y los electrodos de contacto (escala macroscópica), así como a los inconvenientes en el método para el proceso de contactado, la naturaleza química de la interfase molécula-electrodo desempeña un papel importante en la determinación de las características del dispositivo, esto es, en el transporte de carga.<sup>6</sup> Otro de los componentes fundamentales en un dispositivo de dos terminales es la región molecular que puede contener desde una molécula individual hasta una monocapa molecular. Esta región puede estar formada por una gran variedad de moléculas, como son: alifáticas, aromáticas y/o complejos organometálicos. En la mayoría de estas moléculas se suelen distinguir tres partes:

- El grupo activo que enlaza la molécula al sustrato
- El esqueleto de la molécula
- El grupo funcional terminal que enlaza la molécula al electrodo superior

Las características electrónicas de las uniones moleculares dependen idealmente de las propiedades intrínsecas de la molécula que las constituyen, y están afectadas por la naturaleza cuántica de los orbitales moleculares y por la separación entre los niveles energéticos de la molécula, los cuales están influenciados a su vez, por la naturaleza de los enlaces a lo largo del esqueleto molecular. Existen varias metodologías para el ensamblaje de las moléculas sobre el electrodo inferior, comúnmente llamado sustrato.

A groso modo se pueden distinguir tres categorías de sistema sustrato-molécula dependiendo de la metodología usada y que son: películas auto-ensambladas (SAMs), enlazadas irreversiblemente por un enlace covalente sobre sustratos de carbono o de silicio, y películas de Langmuir-Blodgett (LB).

A continuación nos centraremos en SAM ya que ha sido la técnica utilizada en este TFG.

El SAM genera la asociación de moléculas sobre la superficie de un sustrato mediante quimisorción, según una serie de interacciones covalentes (derivados silanos con vidrio), covalentes polares (alcanotioles sobre Au) o iónicas (Ac. Carboxílico sobre Ag). La mayoría de las uniones moleculares han utilizado tioles sobre sustratos de Au como sistema modelo para el estudio de la transferencia de electrones a través de estos sistemas debido a la gran afinidad que presenta el azufre por el oro para adsorberse espontáneamente sobre este sustrato.<sup>7,8</sup> Además, se utiliza el Au como sustrato estándar para uniones moleculares fabricadas a partir de monocapas auto-ensambladas (SAM) debido a las siguientes características:

1. El Au es un metal inerte al aire y no forma fácilmente óxidos, a diferencia de otros metales reactivos como Ti, Al, Ag, Cu, etc.
2. El Au tiene gran afinidad por el azufre y esto proporciona monocapas auto-ensambladas de alta calidad y buena estabilidad.<sup>9</sup>
3. Las monocapas auto-ensambladas de tioles sobre Au constituyen un sistema históricamente bien estudiado y caracterizado en términos de la dinámica en la formación de las películas, la estructura, la orientación, las propiedades del transporte de electrones, etc.

Aunque también hay evidentes desventajas para la electrónica molecular inherentes a este sistema, como son el elevado coste de los sustratos y el reducido número de interfases metal-molécula que pueden ser estudiadas, de modo que cada vez se intentan explorar nuevas metodologías que puedan, además de proporcionar el conocimiento básico, ser llevadas a la industria. Además, aunque la fuerza del enlace Au-S es del orden de  $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y es un proceso de quimisorción donde las moléculas pueden ordenarse en un empaquetamiento compacto 2D, las moléculas pueden experimentar una difusión lateral y repetidos procesos de desorción-adsorción.<sup>10</sup> Durante estos procesos, inclusive a temperatura ambiente, se produce continuos cambios en la

interfase metal-molécula y estas modificaciones en la geometría del enlace pueden conducir a daños moleculares durante la fabricación y a una gran incertidumbre en la medida de las propiedades electrónicas.<sup>11</sup> Por otro lado, debido a la reactividad del grupo -SH existe otro inconveniente como es la posible degradación de las monocapas autoensambladas por la formación de sulfonatos<sup>12</sup> o de puentes disulfuro entre moléculas vecinas o con otras moléculas para formar multicapas,<sup>13,14</sup> dependiendo del tipo de solvente utilizado y el procedimiento de preparación.

Por estos motivos, se han realizado diversos estudios con otros grupos de anclaje como amina (-NH<sub>2</sub>), ácido carboxílico (-COOH), piridina (-py), nitrilo (-C≡N), isonitrilo (-N≡C), nitro (-NO<sub>2</sub>), seleniuro de metilo (-SeMe), dimetilfosfina (-PMe<sub>2</sub>), trimetilsilano (-SiMe<sub>3</sub>), etc. Sin embargo, la mayoría de estos contactos molécula-metal incluyen grupos funcionales fluxionales enlazados a la superficie lo que puede dar lugar a reordenamientos estructurales, múltiples tipos de contacto molécula-metal como consecuencia de la unión de la molécula en diferentes localizaciones de la superficie provocando múltiples y muy diferentes valores de conductancia, o alta resistencia de contacto.<sup>15</sup>

Por lo tanto, es necesario encontrar, tal y como indica la ITRS, un grupo de anclaje que evite o minimice todos los inconvenientes descritos anteriormente. Por otro lado, la mayoría de “hilos moleculares” estudiados hasta la fecha están constituidos por compuestos orgánicos altamente conjugados (OPEs, OPVs, tiofenos, etc...). Por desgracia, estos compuestos dan valores de conductividad de algunos órdenes de magnitud menor a lo predicho por la teoría. A este respecto, el uso de “hilos moleculares” que incorporan metales de transición en su estructura se han convertido en objeto de estudio en los últimos años dentro de la electrónica molecular debido a que la presencia de estos metales permiten la accesibilidad a distintos estados redox, el desplazamiento de los orbitales moleculares hacia el nivel de Fermi de los electrodos ya que los estados *d* del átomo metálico son más altos en energía que los orbitales  $\pi$ -enlazantes del sistema conjugado, por lo que el nivel molecular del sistema híbrido *d*- $\pi$  se encuentra más cerca del nivel de Fermi de los electrodos,<sup>17</sup> su uso como “*gate*” electroquímico,<sup>18</sup> interruptores moleculares,<sup>19</sup> en espintrónica<sup>20</sup> o su alta eficiencia termoeléctrica.

Finalmente, una vez se tiene ensamblada la monocapa sobre un sustrato metálico, para obtener una estructura metal-monocapa-metal es necesario la fabricación del electrodo metálico superior; lo cual es un problema aún sin resolver completamente. Se han usado diferentes métodos convencionales para la formación del electrodo superior pero todos presentan limitaciones. Así, la evaporación del metal sobre la monocapa da lugar en la mayoría de los casos a la formación de filamentos metálicos los cuales atraviesan la estructura produciendo cortocircuitos.<sup>21,22</sup> Para limitar este efecto se introducen deflectores que bloquean la formación de estos filamentos o se utiliza un gas inerte para reducir la energía de los átomos de metal.<sup>23,24</sup>

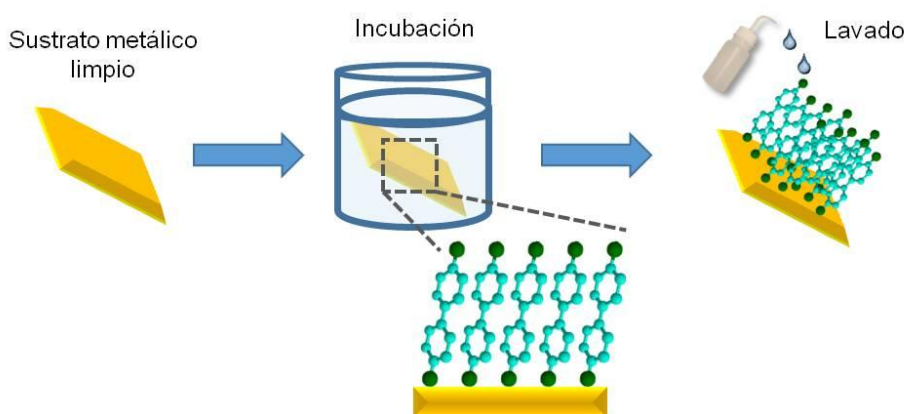
La impresión por nano transferencia<sup>25,26</sup> (nTP) es otra técnica empleada para la formación del electrodo superior. Esta técnica se basa en métodos litográficos para dibujar patrones con resolución de escala nanométrica en sólidos. Este método presenta la limitación de la necesidad de formación de un enlace entre el grupo terminal y el metal; aunque se disminuye la posibilidad de sufrir cortocircuitos. Otro método empleado es la electrodeposición aunque como en el caso de la evaporación también se observa la formación de filamentos metálicos, estructuras “*mushrooms*” que pueden conrtocircuitar el dispositivo. Ya por último, cabría mencionar la formación del electrodo superior mediante la incubación de monocapas en una disolución de nanopartículas (NPs) las cuales pueden adherirse a la monocapa a través del extremo terminal de las moléculas.

De este modo, podemos concluir esta introducción diciendo que para que la electrónica molecular pueda llegar a sustituir a la actual electrónica basada en el Si es necesario superar unos retos, indicados por la ITRS<sup>5</sup> y comentados a lo largo de esta introducción, entre los cuales esperamos que este trabajo pueda contribuir en su medida.

## 4. Parte Experimental

### Técnica de auto-ensamblaje (SAM)

La formación de una monocapa haciendo uso de la técnica de auto-ensamblaje consiste en la incubación de un sustrato metálico en una disolución del compuesto de interés durante un intervalo de tiempo suficiente para permitir que las moléculas se quimisorban espontáneamente sobre la superficie del sustrato, dando lugar a una estructura ordenada, orientada, homogénea y con un alto recubrimiento superficial (figura 1). La quimisorción se produce entre el grupo funcional de la molécula, parte de la molécula con mayor afinidad para interactuar con la superficie del sustrato. Posteriormente, el sustrato es lavado para eliminar el material que haya podido quedar fisisorbido y secado para eliminar los restos de disolvente.



**Figura 1.** Esquema del proceso de autoensamblaje para la deposición de una película orgánica sobre un sustrato metálico.

### Técnicas de caracterización

Microbalanza de cuarzo (QCM): La QCM es un sensor de masa que permite detectar variaciones de hasta  $10^{-9}$  gramos producidos al depositar un material sobre un sustrato de cuarzo especialmente diseñado para este equipo. Se basa en la aplicación de una diferencia de potencial entre los dos extremos, dos electrodos de oro, que induce una oscilación que se propaga a través del cuarzo con un movimiento de la superficie

del disco paralelo a la cara de este. El dispositivo es sensible a las perturbaciones que se producen en la superficie como puede ser la deposición de una capa fina. La variación de masa por unidad de área en el cristal de cuarzo se relaciona con la variación en la frecuencia de oscilación del cristal según la ecuación de Sauerbrey<sup>27</sup>:

donde  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia,  $S$  es el factor de sensibilidad del cristal (en este caso,  $S$  tiene un valor de  $56,6 \text{ Hz}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ ) y  $\Delta m$  es la variación de la masa por unidad de área. Esta técnica nos permite calcular el recubrimiento superficial del sustrato sobre el que se ha depositado el material. En este trabajo se ha usado una microbalanza de la marca Stanford Research Systems modelo QCM200 que utiliza un sensor QCM25, el cual es un disco fino de  $\alpha$ -cuarzo cortado en dirección AT ( $35^\circ 15'$ ) con electrodos de oro circulares en ambas caras, siendo su frecuencia fundamental de resonancia 5 MHz.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): Los espectros de XPS se originan al irradiar la muestra con rayos X al mismo tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que son arrancados de la superficie de la muestra. Los fotoelectrones inciden sobre la muestra con un ángulo determinado respecto del plano de la muestra (en nuestro caso a  $90^\circ$ ). Se obtienen espectros que representan la energía de los fotoelectrones y su intensidad nos aporta información sobre el estado de oxidación de los elementos que forman la molécula. Todas las energías de enlace se han referenciado al pico C1s de 84,6 eV, para proporcionar una calibración de la energía precisa. El equipo usado es un espectrofotómetro Kratos AXIS Ultra DLD perteneciente al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) y cuenta con una fuente monocromática de rayos X Al K $\alpha$  (1486,6 eV).

Microscopia de fuerza atómica (AFM): Esta técnica crea imágenes de la superficie de una muestra a partir de fuerzas de atracción y repulsión que existen entre la punta del microscopio y la muestra cuando la punta, situada en el cantilever hace un barrido (escaneo) de la muestra. Posteriormente, un software obtiene un gráfico de la superficie en función de las fuerzas resultantes durante el escaneo. De este modo, con esta técnica se obtiene información de la topografía de la muestra a nivel nanométrico<sup>28</sup>. El equipo utilizado ha sido un microscopio de fuerza atómica Multimode 8, de la casa comercial Veeco, perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) usando una punta de silicio de Bruker con una constante de fuerza de 40 mN y operando a una

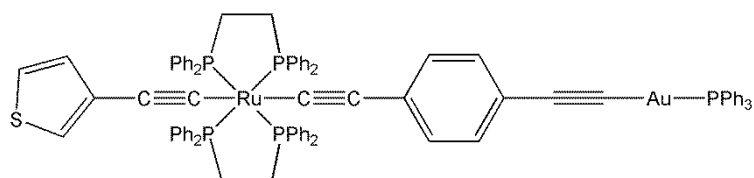


frecuencia de resonancia de 300 kHz. Las imágenes se registraron a una velocidad de barrido de 1 Hz, en condiciones ambiente y empleando el método “tapping”.<sup>29</sup>

*Microscopia de fuerza atómica de contacto (c-AFM):* Este modo de AFM permite estudiar las propiedades eléctricas cuando la punta del AFM está recubierta con un metal e incorpora un módulo que registra la corriente eléctrica que pasa por la punta. La determinación de las propiedades eléctricas se realiza mediante el registro de curvas corriente-voltaje,  $I-V$ , al aplicar una diferencia de potencial,  $V$ , entre la punta y el sustrato metálico. Las medidas se realizaron con un microscopio Bruker ICON bajo control de humedad (30%) con flujo de  $N_2$ , usando el modo “Peak Force Tunneling AFM” (PF-TUNA<sup>TM</sup>) y empleando un PF-TUNA<sup>TM</sup> cantiléver de Bruker (recubierto con Pt/Ir 20nm, 25nm de radio, una constante de resorte de  $0.4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  y una frecuencia de resonancia de 70 kHz)<sup>30</sup>. Este modo se basa en la combinación de modo de contacto intermitente de alta frecuencia con sondas de AFM de baja constante elástica y frecuencia de resonancia alta (modo peak force tunneling). De esta manera, durante la adquisición de imágenes los daños sufridos sobre la muestra por la punta debido a fuerzas de interacción se reducen drásticamente ya que la fuerza normal se controla con precisión y se evitan las fuerzas laterales. No obstante, antes de llevar a cabo el registro de las curvas  $I-V$ , es necesario realizar un estudio de la fuerza a aplicar por la punta sobre la superficie de la muestra ya que una fuerza excesiva podría dañar la muestra, mientras que una fuerza muy pequeña podría dar lugar a un pobre y no efectivo contacto entre la punta y la muestra.

## Materiales

El material utilizado para la realización de este trabajo ha sido el *trans*- $\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3)(\text{C}\equiv\text{C}-3-\text{C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{dppe})_2$ ; compuesto **1**, cuya estructura es mostrada en la figura 2. Este compuesto ha sido sintetizado en la Escuela de Química y Bioquímica de la Universidad de Western de Australia por el grupo dirigido por el Dr. Paul J. Low.



**Figura 2.** Estructura química del compuesto *trans*-Ru(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CAuPPh<sub>3</sub>)(C≡C-3-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)(dppe)<sub>2</sub>, compuesto **1**.

El grupo tiofenil permitirá el anclaje de la molécula sobre la superficie del sustrato durante el periodo de incubación ya que el átomo de azufre presenta una gran afinidad por el oro formándose un enlace S-Au. Además, esta molécula presenta como novedad la introducción de un átomo metálico, un átomo de Ru, en el esqueleto orgánico de la molécula. La incorporación de metales es de interés dentro del campo de la electrónica molecular, tal y como se ha indicado en la introducción, ya que ofrecen múltiples estados redox que pueden aumentar la localización de transportadores de carga dentro del hilo molecular y de este modo, dar lugar a características inusuales de las curvas corriente voltaje (*I-V*) así como un transporte de carga más eficiente. Finalmente, esta molécula posee el grupo Ph<sub>3</sub>P-Au-C≡ por lo que la presencia de este grupo y, más concretamente, el átomo de Au en el esqueleto de la molécula hace posible la formación del electrodo metálico superior “in situ” mediante un tratamiento térmico adecuado de la película autoensamblada que rompa el enlace lábil Au-P generando la formación de nanopartículas (NP) de Au y, de este modo, la fabricación de un dispositivo metal-compuesto organometálico-metal tal y como ya ha sido observado recientemente por Ballesteros y col.<sup>30</sup>

En la tabla I se muestran los reactivos empleados para la realización de este TFG, así como la calidad de los disolventes y productos químicos utilizados.

**Tabla 1.** Disolventes y reactivos utilizados en el TFG

Reactivos y disolventes	Casa comercial	Utilidad
Cloroformo	LabScan, HPLC, 99,8%	Limpeza Preparación disolución del compuesto <b>1</b>
Etanol	Panreac, HPLC, 99,5%	Limpeza
Nitrógeno	Linde, 99,999%	Secado de los sustratos

En la tabla II se muestran los distintos sustratos que se han utilizado en este trabajo, la técnica de caracterización para la que resultan apropiados y la secuencia de limpieza realizada antes de ser utilizado.

**Tabla 2.** Tipos de sustratos utilizados en el TFG

<b>Sustrato</b>	<b>Tipo de caracterización</b>	<b>Método de limpieza</b>
Cuarzo y Oro (Stanford Research Systems)	Microbalanza de Cuarzo, QCM	Un único uso o con disolución piraña <sup>a</sup>
Oro (Arrandee®)	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS  Microscopia de fuerza atómica, AFM  Determinación de las propiedades eléctricas, c- AFM Peak Force-TUNA	Etanol y secado con N <sub>2</sub>
Plata (Arrandee®)	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X XPS	Etanol y secado con N <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Disolución piraña: mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico en una proporción 1:3. Primero se pone el ácido y luego se añade sobre este el peróxido. Mezcla muy corrosiva que reacciona con la materia orgánica, por lo que tiene que manejarse con las medidas de protección adecuadas.

## 5. Resultados y discusión

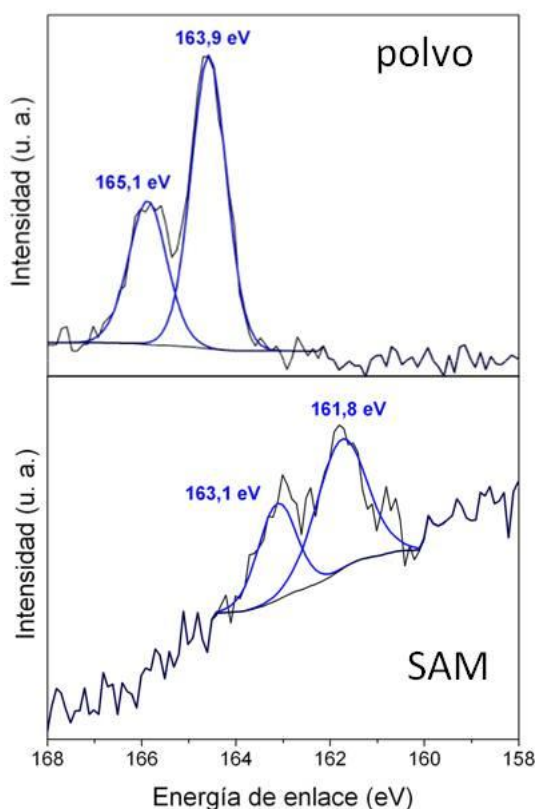
En primer lugar y paso fundamental para la realización de este trabajo fue comprobar la formación de una monocapa del compuesto **1** sobre un sustrato. Para ello, se hizo uso de la microbalanza de cuarzo (QCM) incubando un sustrato de ésta en una disolución  $10^{-4}$  M en cloroformo del compuesto **1** durante un periodo tal que la frecuencia de oscilación del sustrato QCM no cambiase con el tiempo; lo que ocurrió a las 24 horas. Una vez realizados los procesos de lavado y secado del sustrato, se determinó la variación de frecuencia obtenida para el sustrato limpio y después del tiempo de incubación y se aplicó la ecuación de Sauerbrey para determinar el recubrimiento superficial obtenido tal y como se muestra a continuación:

$\Delta f$ (Hz)	$C_f$ (Hz· $\mu\text{g}^{-1}$ cm <sup>2</sup> )	$\Delta m$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$\tau$ (moléculas·cm <sup>-2</sup> )	$\tau$ (moles·cm <sup>-2</sup> )
-30	-56,6	0,265	$1 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{10}$

El recubrimiento superficial obtenido ( $1 \cdot 10^{14}$  moléculas·cm<sup>-2</sup>) indica la formación de una monocapa monomolecular bastante compacta ya que este recubrimiento es similar al obtenido teóricamente para el compuesto **1** haciendo uso del programa de modulación molecular Spartan'08 ( $\tau=1,5 \cdot 10^{14}$  moléculas·cm<sup>-2</sup>). Esta diferencia entre los valores teóricos y experimentales se debe a que el programa de modulación considera la molécula en una posición totalmente vertical respecto al sustrato mientras que experimentalmente se sabe que las moléculas, sobre todo en un SAM, presentan cierta inclinación respecto al sustrato de ahí que se obtenga un recubrimiento menor para el SAM.

Una vez comprobado la formación de una monocapa sobre un sustrato, es necesario determinar acorde con lo expuesto en la introducción que el compuesto **1** interacciona con el sustrato a través del grupo tienil. Esto se llevó a cabo por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para demostrar que se ha producido la interacción se han realizado espectros de XPS en la región del S2p en el polvo y en el SAM, figura 3.

En el espectro del polvo se observa un doblete a 165,1 y 163,9 eV debido al efecto de acoplamiento spin-orbital,<sup>31</sup> con una relación de área de 1:2 y una separación de picos de 1,2 eV correspondientes a los picos ( $2p_{1/2}$ ) y ( $2p_{3/2}$ ). Mientras que en el caso del espectro del SAM aunque también aparece un doblete manteniéndose la relación de áreas 1:2 y la separación de picos de 1,2 eV, ambos se encuentran desplazados respecto al doblete del polvo a menores energías de enlace, a 163,1 y 161,8. Este desplazamiento se debe a la interacción del grupo tienil con el sustrato de Au.<sup>33</sup>



**Figura 3.** Espectros XPS en la región del S2p para el polvo (arriba) y el SAM (abajo).

Como ya hemos comentado, el objetivo primordial de este trabajo es comprobar si el compuesto **1** puede romperse adecuadamente una vez ha sido formado el SAM y generar las NPs de Au que actúen a modo de electrodo metálico superior sin la presencia de cortocircuitos en el sistema tal y como ha sido observado previamente para compuestos orgánicos similares.<sup>30</sup> De este modo, se usaron las mismas condiciones establecidas por Ballesteros y col.<sup>30</sup> para llevar a cabo el tratamiento térmico (a 150°C durante 2 horas) ya que a priori, es el mismo enlace C-Au-P el que tiene que romperse

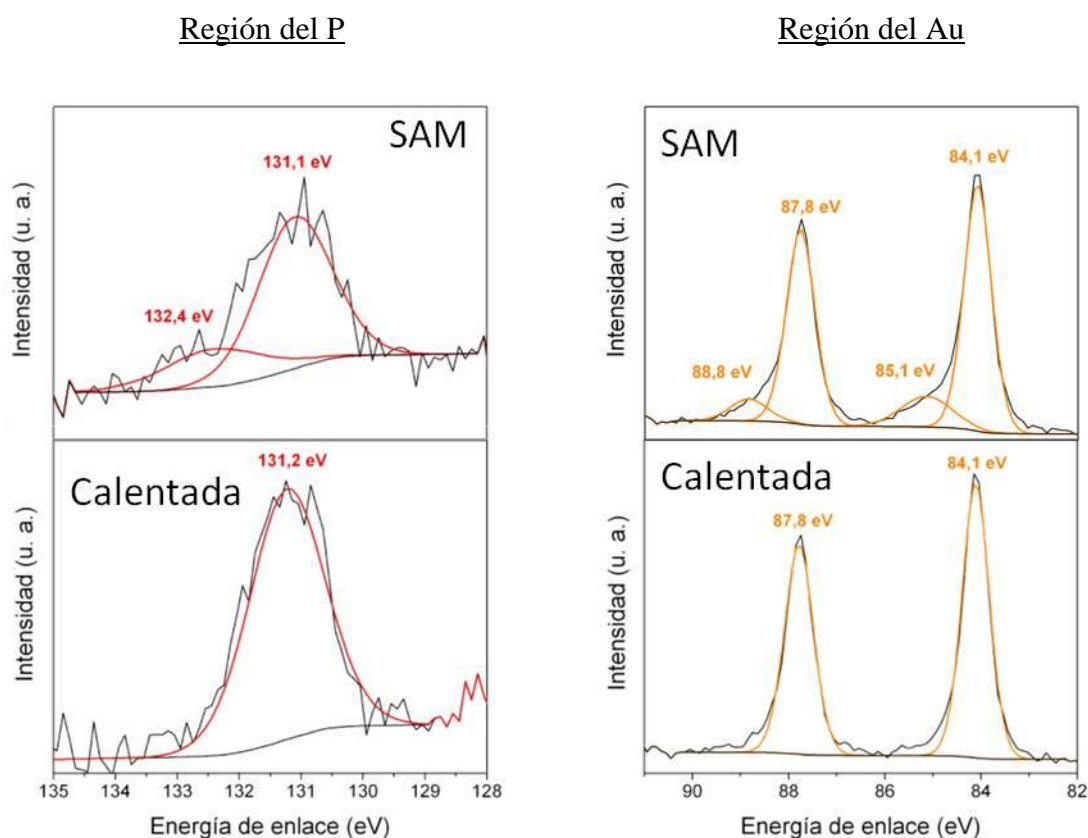
en el compuesto **1** para generar Au(0) y formar así el electrodo superior. Nuevamente, se hizo uso de la microbalanza de cuarzo (QCM) para comprobar la eficacia del tratamiento térmico para romper el SAM del compuesto **1** y así formar el electrodo metálico superior. Así, en primer lugar se tomó un sustrato de QCM y se determinó su frecuencia de oscilación antes y después del proceso de incubación en una solución  $10^{-4}$  M en cloroformo del compuesto **1** durante un periodo de 24 horas, obteniéndose una variación de frecuencia respecto al sustrato desnudo de  $-30$  Hz tal y como se ha indicado ya con anterioridad. Seguidamente, el sustrato se introdujo en un horno a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, el sustrato conteniendo la película se lavó con etanol, se secó con nitrógeno y se volvió a medir la frecuencia. Se obtuvo una variación de frecuencia de 6 Hz lo que indica, si se asume que el recubrimiento superficial de la monocapa organometálica es mantenido durante el tratamiento térmico y los procesos de lavado y secado, que esta variación de frecuencia de 6 Hz está en perfecto acuerdo con la pérdida de 262 uma, el peso molecular del ligando trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ). De esto modo, la QCM parece indicar que después del tratamiento térmico a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas se produce la pérdida del ligando  $\text{PPh}_3$ .

A partir de lo observado por los experimentos con la QCM, cabe demostrar ahora de forma inequívoca que se está perdiendo el grupo  $\text{PPh}_3$  y que se está generando Au(0). Para ello se han realizado experimentos con espectroscopia fotoelectrónica de rayos X con el objetivo de observar si antes y después de calentar el SAM se observan cambios en los espectros de los distintos átomos constituyentes de la molécula del compuesto **1**, prestando especial atención al P y al Au.

Para realizar los experimentos de XPS del Au ha sido necesaria la utilización de sustratos de plata ya que de esta forma no se produce ninguna interferencia del sustrato respecto al átomo de Au de la molécula. El procedimiento de generación de las monocapas ha sido igual que para los experimentos de QCM.

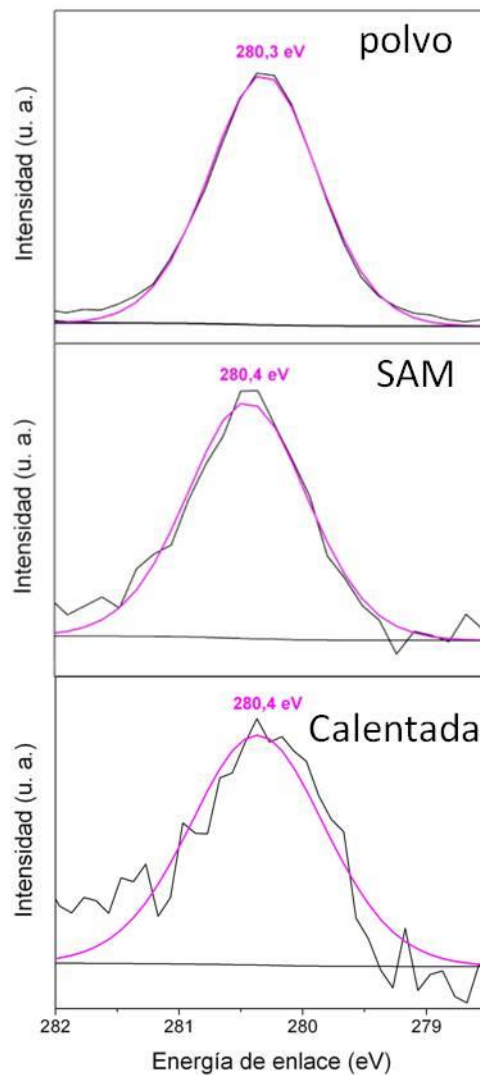
Como se muestra en la figura 4, en el XPS del P2p del SAM se observa la aparición de un doblete a 132,4 y 131,1 eV aproximadamente en una proporción 1:4, esta proporción concuerda con la diferencia en el número de P coordinados con el Ru y el P del grupo  $\text{PPh}_3$ . En cambio, en el espectro del P2p de la muestra calentada solo aparece un pico a 131,2 eV, indicando que después del tratamiento térmico (método TIDOC) la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) se elimina.

Además, la región del Au4f de la película después del tratamiento térmico muestra dos picos a 84,1 and 87,8 eV, atribuibles a Au(0)<sup>33</sup> mientras que el SAM muestra dos picos menos intensos a 85,1 and 88,8 eV, atribuibles a Au(I)<sup>34</sup> y los cuales coinciden con el espectro del polvo (a 85,2 y 88,8 eV), y dos picos más intensos a 84,1 y 87,8 eV atribuibles también a Au(0) que se ha formado probablemente durante el proceso de irradiación para obtener el espectro XPS. Estos resultados muestran claramente que después del tratamiento térmico y el proceso de lavado del SAM, el grupo PPh<sub>3</sub> es eliminando y Au(0) es obtenido.



**Figura 4.** Espectros XPS en la región del P2p (izquierda) y del Au4f (derecha) para un SAM del compuesto **1** (arriba) y calentada durante 2 horas a 150°C (abajo).

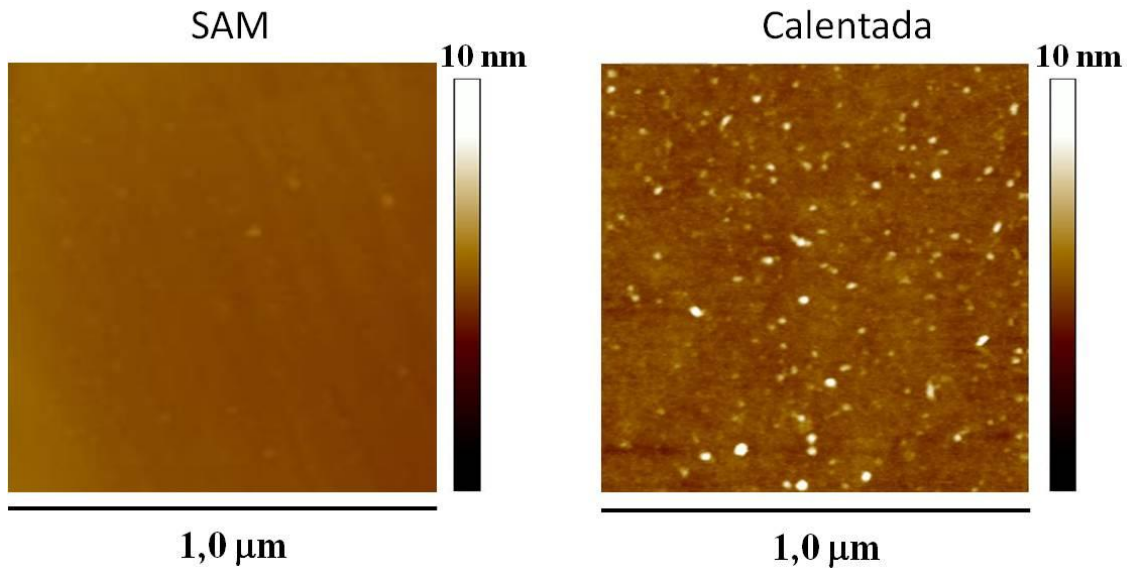
Por último, hay que mencionar que el átomo de Ru no se ve alterado durante todo el proceso de formación del SAM y posterior tratamiento térmico como se puede observar en los espectros de XPS del Ru3d del polvo, SAM y calentada, figura 5.



**Figura 5.** Espectros en la región del Ru3d en polvo, SAM y calentada.

Asimismo, se han realizado experimentos complementarios con la microscopia de fuerza atómica a fin de observar la morfología de la superficie de la monocapa antes y después del tratamiento ya que el tratamiento térmico modifica considerablemente tanto la apariencia como las características físicas y composición de la película. Así, en la figura 6 se puede observar imágenes de AFM de SAM antes y después del tratamiento térmico. En la imagen del SAM una vez sometida al tratamiento térmico se observa un aumento de la rugosidad (RMS, “root mean square”) desde 0,3 a 1,13 nm junto con la aparición de *spots* brillantes distribidos por todo el sustrato indicativos de la formación y presencia de las nanopartículas de Au.





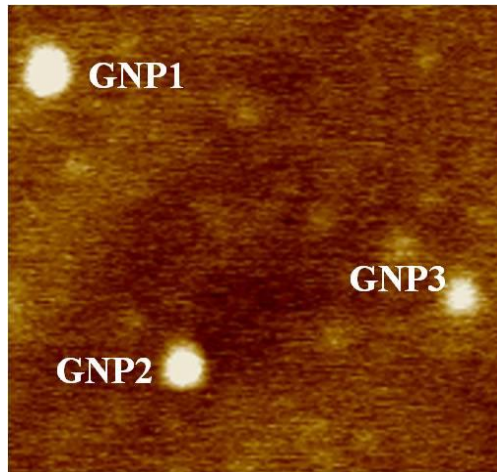
**Figura 6.** Imágenes de AFM del SAM antes y después del tratamiento térmico.

Un tema importante en relación a la fiabilidad de este método para la fabricación de uniones moleculares metal-molécula-GNP y su posible uso como estructuras en dispositivos electrónicos es la difusión y penetración de las nanopartículas de oro a través de la película causando cortocircuitos en el sistema.

Para responder a esta pregunta, se han determinado las propiedades eléctricas de las uniones moleculares formadas, metal-monocapa-GNP. Para ello, se registraron curvas  $I-V$  con un microscopio AFM conductor (Bruker ICON), utilizando el modo Peak Force Tunneling AFM (PF-TUNA), descrito en la parte experimental de esta memoria. Se eligió este modo ya que permite el mapeo de conductividad de muestras blandas o frágiles ya que la fuerza normal se controla con precisión y se evitan las fuerzas laterales.

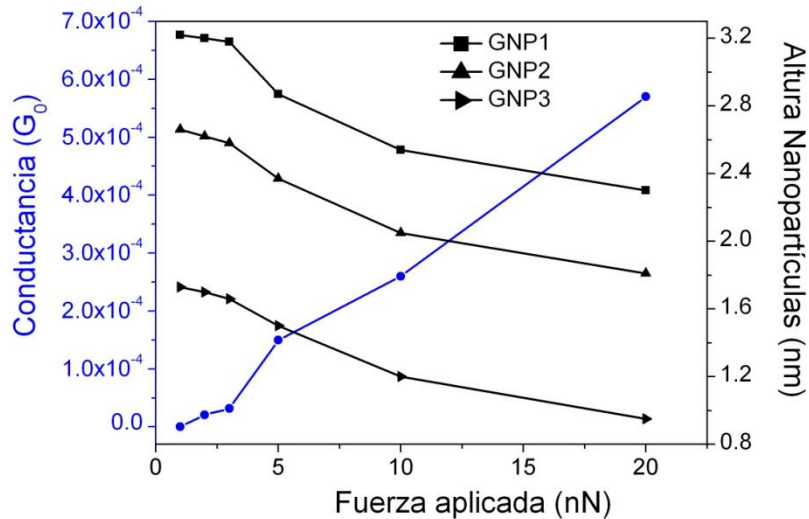
Para llevar a cabo el registro de las curvas  $I-V$  se coloca la punta del AFM sobre una NP, se detiene el escaneo y el contacto se hace entre la punta y la NP con la fuerza de repulsión y el voltaje cantilever-sustrato adecuados. De este modo, un estudio de la fuerza a aplicar sobre la nanopartícula tiene que ser llevado a cabo antes de registrar las curvas  $I-V$  ya que si se aplica una fuerza muy grande se corre el riesgo de deformar considerablemente la película mientras que si esta fuerza es baja, posiblemente no habrá un buen contacto entre la punta del AFM y la nanopartícula. La deformación de la película como una función de la fuerza aplicada ha sido investigada y los resultados se

muestran en la figura 7. En esta figura, tres NPs son claramente observables al aplicar una fuerza para el escaneo de 2,5 nN y las cuales se han etiquetado como GNP1, GNP2 y GNP3.



**Figura 7.** Imagen AFM  $300 \times 300 \text{ nm}^2$  de la película una vez realizado el tratamiento térmico en la cual se aprecian claramente tres nanopartículas de Au. Este tipo de imágenes fueron usadas para localizar la punta justo encima de la NP.

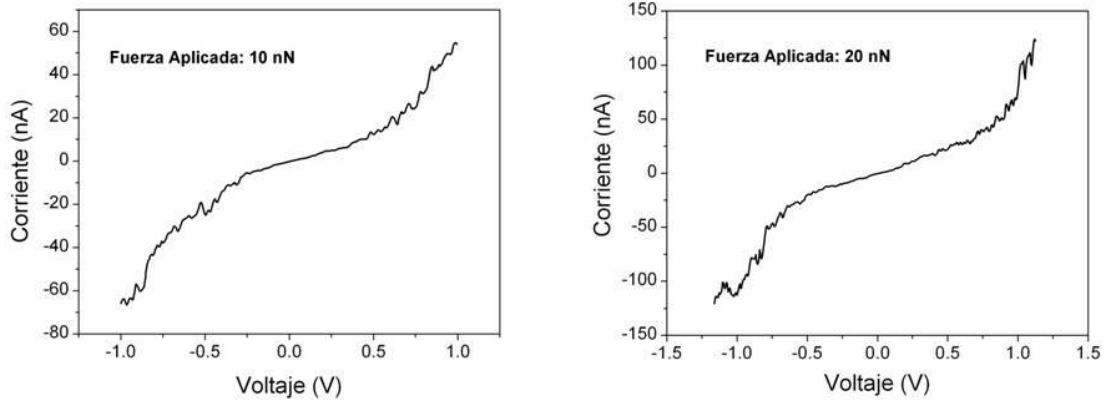
Mientras que la figura 8, muestra una grafica de la conductancia así como de la altura de las nanopartículas de Au mostradas en la figura 7 en función de la fuerza aplicada. Como puede observarse, cuando la fuerza aplicada es entre 1 y 3 nN, el análisis de la sección muestra alturas prácticamente constante de 3,2, 2,6 y 1,7 nm para GNP1, GNP2, y GNP3, respectivamente. Este resultado indica que en este rango de fuerzas ninguna deformación o daño de la monocapa es producido. Por el contrario, si la fuerza se incrementa hasta 10 nN, el análisis de la sección de las GNP da alturas de 2,5, 2,0 y 1,2 nm para GNP1, GNP2 y GNP3, respectivamente, revelando que cuando se aplica esta fuerza ya hay una deformación de la monocapa. Si la fuerza se aumenta hasta los 20 nN, la deformación de la monocapa aumenta ya que se obtienen alturas de 2,3, 1,8 y 0,9 nm para GNP1, GNP2 y GNP3, respectivamente. Sin embargo, si la fuerza se vuelve a ajustar a valores bajos, 3 nN, el análisis de la sección de estas GNP muestran alturas similares a las obtenidas a esta fuerza previamente (3,1, 2,4 y 1,6 nm para GNP1, GNP2 y GNP3, respectivamente) lo que indica que la deformación producida en la monocapa al aplicar una elevada fuerza (15 o 20 nN) es reversible y no induce ningún daño aparente en la monocapa.



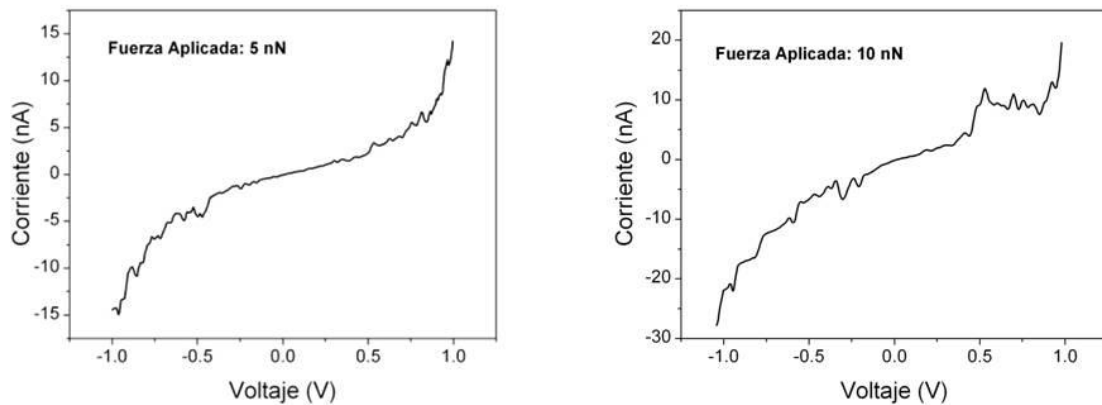
**Figura 8.** Altura de las GNPs mostradas en la figura 7 así como el valor de conductancia medio obtenido al localizar la puntal del AFM sobre estas NPs en función de la fuerza aplicada.

Una vez estudiado la influencia de la fuerza aplicada, se registraron las curvas *I-V*. Para grabar estas curvas corriente-tensión, la punta c-AFM se sitúa sobre la GNP y se aplica una polarización entre la muestra y la punta. Cuando se utilizó una fuerza menor a 1 nN no se detectó ninguna corriente, como se observa en la figura 8, mientras que para una fuerza entre 2 y 3 nN las curvas *I-V* mostraron valores bajos de conductancia. Estos resultados sugieren que cuando se utilizan fuerzas pequeñas para registrar las curvas *I-V* el contacto eléctrico entre la punta y la GNP es débil. Por el contrario, cuando la fuerza aplicada está entre 10 y 20 nN se observa un aumento considerable de la conductancia lo que sugiere que es necesario aplicar fuerzas entre estos valores para tener un buen contacto entre la puntal del AFM y la nanopartícula, figura 8.

En la figura 9, se muestran dos curvas *I-V* representativas registradas a 10 y 20 nN en las cuales se observa que ambas curvas muestran la forma típica para uniones metal-molécula-metal, con una sección lineal a voltajes bajos y el aumento de los gradientes de curva a voltajes altos. Es importante decir en este punto que únicamente curvas con este comportamiento han sido observadas tanto para las registradas sobre las NPs de Au como sobre la propia película orgánica (figura 10) y que curvas características de un contacto metal-metal no han sido observadas en un amplio rango de fuerzas aplicadas lo que revela la no presencia de cortocircuitos en la película.



**Figura 9.** Curva  $I-V$  representativa obtenida experimentalmente localizando la punta del AFM sobre una nanopartícula de Au al aplicar una fuerza de 10 nN (izquierda) y 20 nN (derecha).



**Figura 10.** Curva  $I-V$  representativa obtenida experimentalmente localizando la punta del AFM directamente sobre la película organometálica al aplicar una fuerza de 5 nN (izquierda) y 10 nN (derecha).

A la vista de los resultados obtenidos en estos experimentos podemos afirmar que el método TIDOC, o de la descomposición térmica inducida de un compuesto organometálico, es una ruta alternativa para la solución del problema del electrodo metálico superior sin dañar la capa orgánica o alteración/contaminación de las interfaces y sin la presencia de cortocircuitos en el sistema.

## 6. Conclusiones

Mediante la elaboración de este TFG se ha estudiado y se ha conseguido demostrar:

- El uso como grupo de anclaje del tienil en uniones moleculares metal-monocapa-metal, como ha sido demostrado mediante la realización de los experimentos y obtención de los resultados anteriormente mencionados.
- La posibilidad de usar el tratamiento térmico TIDOC en compuestos organometálicos con las ventajas que conlleva la presencia del átomo de Ru en el esqueleto molecular ya que favorece las propiedades eléctricas de las uniones moleculares formadas.
- La utilización del método TIDOC para generar el electrodo metálico superior mediante la formación “*in situ*” de nanopartículas de Au en este tipo de compuestos no genera la formación de cortocircuitos en el sistema.

## 7. Bibliografía

1. Frank, D. J.; Dennard, R. H.; Nowak, E.; Salomon, P. M.; Taur, Y.; Wong, H. S. P.; *Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies* Proceedings of the IEEE, 89, 259-288, **2001**.
2. Likharev, K.K.; *Nano and giga challenges in microelectronics*. Elsevier: Amsterdam, **2003**.
3. Packan, P.; *Pushing the Limits* Science, 285, 2079-2081, **1999**.
4. Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V.; Vuillaume, D.; *Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics* Analytical Chimica Acta, 568, 84-108, **2006**.
5. Maruccio, G.; Cingolani, R.; Rinaldi, R.; *Projecting the nanoworld: Concepts, results and perspectives of molecular electronics* Journal of Materials Chemistry, 14, 542-554, **2004**.
6. Hersam, M.; Reifengerger, R.; *Charge transport through molecular junctions* Materials Research Society Bulletin 29, 385-390, **2004**.
7. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Ewall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold* Journal of the American Chemical Society 111, 321-335, **1989**.
8. Cygan, M.; Dunbar, T.; Arnold, J.; Bumm, L.; Shedlock, N.; Burgin, T.; Jones II, L.; Allara, D.; Tour, J.; Weiss, P.; *Insertion, conductivity, and structures of conjugated organic oligomers in self-assembled alkanethiol monolayers on Au (111)* Journal of the American Chemical Society 120, 2721-2732, **1998**.
9. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces* Journal of the American Chemical Society 105, 4481-4483, **1983**.
10. Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H.; *Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers* Journal of the American Chemical Society 117, 12528-12536, **1995**.
11. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G.; *Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold* Journal of the American Chemical Society 113, 7152-7167, **1991**.

12. Aqua, T.; Cohen, H.; Vilan, A.; Naaman, R.; *Long-range substrate effects on the stability and reactivity of thiolated self-assembled monolayers* The Journal of Physical Chemistry C 111, 16313-16318, **2007**.
13. Carot, M. L.; Esplandiu, M. J.; Cometto, F. P.; Patrino, E. M.; Macagno, V. A.; *Reactivity of 1, 8-octanedithiol monolayers on Au (111): experimental and theoretical investigation* Journal of Electroanalytical Chemistry 579, 13-23, **2005**.
14. Esplandiu, M. J.; Carot, M. L.; Cometto, F. P.; Macagno, V. A.; Patrino, E. M.; *Electrochemical STM investigation of 1,8-octanedithiol monolayers on Au (111): experimental and theoretical study* Surface Science 600, 155-172, **2006**
15. Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S.; *Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films* Journal of materials Chemistry C, 2, 7348-7355, **2014**.
16. Albrecht, T.; Guckian, A.; Kuznetsov, A. M.; Vos, J. G.; Ulstrup, J.; *Mechanism of electrochemical charge transport in individual transition metal complexes* Journal of the American Chemical Society 128, 17132–17138, **2006**.
17. Zhaoyue, Ng.; Loh, K. P.; Li, L.; Ho, P.; Bai, P.; Yip, J. H. K.; *Synthesis and electrical characterization of oligo(phenylene ethynylene) molecular wires coordinated to transition metal complexes.* ACS Nano 3, 2103-2114, **2009**.
18. Kastlunger, G.; Stadler, R.; *Charge localization on a redox-active single-molecule junction and its influence on coherent electron transport* Physical Review B 88, 035418–035428, **2013**.
19. Meng, F.; Hervault, Y.-M.; Shao, Q.; Hu, B.; Norel, L.; Rigaut, S.; Chen, X.; *Orthogonally modulated molecular transport junctions for resettable electronic logic gates* Nature Communication 5, 3023–3032, **2014**.
20. Osorio, E. A.; Moth-Poulsen, K.; van der Zant, H. S. J.; Paaske, J.; Hedegard, P.; Flensberg, K.; Bendix, J.; Bjørnholm, T.; *Electrical manipulation of spin states in a single electrostatically gated transition-metal complex* Nano Letters. 10, 105–110, **2009**.
21. Silien, C.; Buck, M.; *On the role of extrinsic and intrinsic defects in the underpotential deposition of Cu on thiol-modified Au(111) electrodes* Journal of Physical Chemistry C, 112, 3881-3890, **2008**.

22. Masato, M. M.; Allara D. L.; *Issues and challenges in vapor-deposited top metal contacts for molecule-based electronic devices* Topics in Current Chemistry, 312, 239-274, **2012**.
23. Xu, T.; Peterson, I. R.; Lakshmikantham, M. V.; Metzger, R. M.; *Rectification by a monolayer of hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide between gold electrodes* Angewandte Chemie International Edition, 40, 1749-1752, **2001**.
24. Metzger, R. M.; Xu, T.; Peterson, I. R.; *Electrical rectification by a monolayer of hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide measured between macroscopic gold electrodes* Journal of Physical Chemistry B, 105, 7280-7290, **2001**.
25. Loo, Y.L.; Lang, D. V.; Rogers, J. A.; Hsu, J. W. P.; *Electrical contacts to molecular layers by nanotransfer printing* Nano Letters, 3, 913-917, **2003**.
26. Hsu, C. C.; Chao, R. M.; Liu, C W.; Liang, S. Y.; *Evaluation of the gauge factor for single-walled carbon nanonets on the flexible plastic substrates by nanotransfer-printing* Journal of Micromechanics and Microengineering, 21, 075012 (10pp), **2011**.
27. G. Sauerbrey; *Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung* Zeitschrift für Physik 155, 206-222, **1959**.
28. Haro, M.; Giner, B.; Lafuente, C. Royo, F. M.; López, M. C.; Cea, P.; *Proton sponge and fatty acid interactions at the air–water interface. Thermodynamic, spectroscopic, and microscopic study* Langmuir 21, 2796-2803, **2005**.
29. Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; *Spontaneously organized molecular assemblies. 1. formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface* Langmuir 1, 45-52, **1985**.
30. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortes, J.; Marques-Gonzalez, S.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P.; *From an organometallic monolayer to an organic monolayer covered by metal nanoislands: a simple thermal protocol for the fabrication of the top contact electrode in molecular electronic devices* Advanced Materials Interfaces 1, 1400128, **2014**.
31. Ishida, T.; Hara, M.; Kojima, I.; Tsuneda, S.; Nishida, N.; Sasabe, H.; Knoll, W.; *High resolution X-ray photoelectron spectroscopy measurements of octadecanethiols self-assembled monolayers on Au(111)* Langmuir 14, 2092–2096, **1998**.



32. Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G.; *Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces* Annual Review of Physical Chemistry 43, 437–463, **1992**.
33. Liu, G.; Luais, E.; Gooding, J. J.; *The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry* Langmuir 27, 4176-4183, **2011**.
34. Fratoddi, I.; Venditti, I.; Battocchio, C.; Polzonetti, G.; Cametti, C.; Russo, M. V.; *Core shell hybrids based on noble metal nanoparticles and conjugated polymers: synthesis and characterization* Nanoscale Research Letters 6, 98, **2011**.