



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Fabricación y caracterización de materiales
nanoestructurados con aplicaciones en
nanoelectrónica

Autor:

Jorge Domingo Remón

Directora:

Pilar Cea Minguenza



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. Resumen/Abstract | 1 |
| 2. Introduccion y antecedentes | 2 |
| 3. Objetivos y planteamiento del trabajo | 4 |
| 4. Parte experimental | 5 |
| 4.1 Fabricación de monocapas | 5 |
| 4.1.1 Técnica de Langmuir-Blodgett | 5 |
| 4.1.2 Técnica de autoensamblaje | 5 |
| 4.2 Caracterización de las películas de Langmuir | 6 |
| 4.2.1 Isotermas presión superficial | 6 |
| 4.2.2 Potencial superficial | 7 |
| 4.2.3 Microscopía del ángulo de Brewster | 7 |
| 4.2.4 Reflexión | 8 |
| 4.2.5 Microscopía de fuerza atómica | 8 |
| 4.2.6 Voltametría cíclica | 9 |
| 4.2.7 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) | 9 |
| 5. Resultados y discusión | 10 |
| 5.1 Estudio de películas de Langmuir-Blodgett | 10 |
| 5.1.1 Optimización de la concentración de la disolución | 10 |
| 5.1.2 Isotermas de presión superficial | 11 |
| 5.1.3 Potencial superficial | 12 |
| 5.1.4 Microscopía ángulo de Brewster | 12 |
| 5.1.5 Reflexión | 13 |
| 5.1.6 Microscopía de fuerza atómica | 14 |
| 5.1.6.1 Películas LB | 14 |
| 5.1.6.2 Películas autoensambladas | 14 |
| 5.1.7 Voltametría cíclica LB | 14 |
| 5.1.8 Estudios QCM LB | 15 |
| 5.2 Estudios de películas autoensambladas | 15 |
| 5.2.1 Estudio QCM | 15 |
| 5.2.2 AFM de películas autoensambladas | 15 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| | 5.2.3 Voltametría cíclica de películas autoensambladas | 16 |
| 6. Conclusiones | | 17 |
| 7. Bibliografía | | 18 |

1. Resumen

La evolución actual de la electrónica molecular surge de la necesidad de desarrollar dispositivos electrónicos capaces de sustituir a los actuales basados en el uso del silicio, tecnología la cual parece estar llegando a su límite de desarrollo. La electrónica molecular se enmarca quizás en el “corazón” de la Nanociencia y a Nanotecnología ya que su idea fundamental se fundamenta en crear nuevos dispositivos electrónicos utilizando componentes tan pequeños como las propias moléculas.

Una de las dificultades de esta tecnología es encontrar un anclaje eficiente entre la molécula y el electrodo, anclaje que depende de las propiedades intrínsecas de la molécula ya que de este anclaje dependerán sus propiedades eléctricas. En este TFG se estudia la eficiencia de un grupo de anclaje bidentado, ensamblado mediante técnicas como la de Langmuir-Blodgett y caracterizado mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas y microscópica.

Abstract

The current evolution of molecular electronics emerge from the need to develop electronic devices capable of replacing actual ones base on the used of silicon, technology which seems to be reaching its development limits. Molecular electronics is at the “heart” of nanoscience and nanotechnology because it hinges on the fundamental idea that electronic devices can be created by using componets as small as the own molecules.

One of the main challenges of this technology is to find an efficient anchoring between the molecule and the electrode, it dependes on the intrinsic properties of the molecule. In this TFG the efficiency of bidentate anchor group is studied, assembled by techniques such as Langmuir-Blodgett and characterized by spectroscopic, electrochemical and microscopic techniques.

2. Introducción y antecedentes.

La relación existente entre el desarrollo de una sociedad y su tecnología es innegable. Así, a día de hoy, miles de dispositivos electrónicos son utilizados diariamente a nuestro alrededor, ya sean destinados al uso personal, o a actividades profesionales. Se han convertido en un artículo indispensable, y casi cualquier actividad está ligada a algún dispositivo electrónico ya sea más o menos complejo. Basta pensar en iniciar nuestro día consultando las noticias en el móvil, dirigirnos al trabajo en nuestro coche o transporte público que incorporan numerosos dispositivos electrónicos, llegar a la oficina y encender el ordenador, acudir a una consulta médica con nuestro historial incorporado en la red del sistema de seguridad social, hacernos diversas pruebas médicas (TAC, resonancia, etc.).

La evolución y el desarrollo de los dispositivos es constante, cada vez son más rápidos, más eficientes, consumen menos energía y tienen más prestaciones. En la actualidad el silicio es el componente fundamental de los circuitos integrados que constituyen los componentes electrónicos, que regulan el flujo de electrones para transmitir, generar o almacenar información en los distintos sistemas electrónicos (transistores, relés, sensores etc.). Los avances tecnológicos producidos son debidos principalmente a la miniaturización de los componentes electrónicos que conforman todos los aparatos electrónicos^[1] dado que al disminuir el tamaño de los transistores un mayor número de ellos puede localizarse en un mismo chip y en consecuencia se produce una mejora global en el rendimiento, es decir, son más rápidos y eficaces, contándose en estos momentos con microprocesadores (serie Core i7) que incorporan más de 700 millones de transistores. Además, una reducción del tamaño implica una disminución muy importante del consumo energético (lo que es fundamental de cara a la durabilidad de las baterías) así como de la densidad (menor tamaño y peso de los dispositivos).

Este proceso de miniaturización fue postulado por G. Moore en 1965, quien afirmó que el desarrollo de los microprocesadores supondría duplicar el número de transistores por unidad de superficie cada dos años.^[2,3,4] Esta tendencia por tanto se enmarca en los dispositivos electrónicos de silicio cuya miniaturización ronda actualmente los 10 nm. Sin embargo, el límite económico y tecnológico de la conocida como tecnología del silicio está próximo a alcanzarse. Así, la segunda ley de Moore^[5] indica que el coste para construir una planta de fabricación de chips se duplica cada 4 años lo que ha llevado ya a numerosas compañías del sector a abandonar la fabricación de semiconductores, pasando de unas veinte empresas hace unos años a tan solo cinco en la actualidad: Intel, Samsung, TSMC, IBM y GlobalFoundries. A modo de ejemplo, pasar de un dispositivo de 10 nm en tamaño a 7 nm supone un costo de más de 7 billones de dólares en la línea de producción y un gasto asociado al diseño del chip de unos 270 millones de dólares.^[6] Por otro lado, los problemas tecnológicos a los que hacíamos referencia anteriormente tienen su origen en el límite de las técnicas fotolitográficas y, al hecho de que una mayor miniaturización supone la pérdida de la naturaleza semiconductor debida a la estructura de bandas del estado sólido del silicio. Si bien es cierto que se continúa investigando en el desarrollo del silicio, actualmente se da por hecho la inminente finalización de la ley de Moore^[7,8] y por ello las investigaciones se orientan a la búsqueda de alternativas a la tecnología actual.^[9]

Una alternativa a la tecnología del silicio o CMOS (acrónimo del inglés *complementary metal-oxide-semiconductor*) viene de la mano de la conocida como electrónica molecular cuya esencia reside en el uso de unidades moleculares funcionales a modo de hilos, enchufes,

rectificadores, etc. Las moléculas se colocan entre dos o tres electrodos, bien en forma de moléculas aisladas o bien en forma de monocapas. (Figura 1)

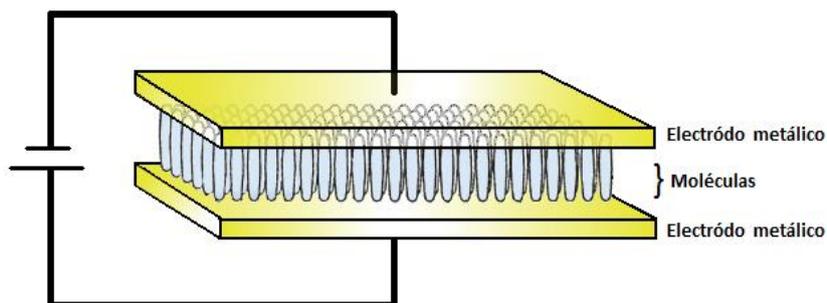


Figura 1: Esquema electrónica molecular

Sin embargo, la electrónica molecular es todavía una tecnología emergente en la que nos queda mucho por explorar desde un punto de vista fundamental antes de que pueda convertirse en una alternativa real a la tecnología basada en el silicio.^[10]

Uno de los principales retos en electrónica molecular es conseguir un buen enlace entre la molécula y el electrodo, consiguiendo uniones robustas y que permitan un buen flujo electrónico. Los principales grupos funcionales estudiados en electrónica molecular incluyen: tiol (-SH), amino (-NH₂), isociano (-NC), ciano (-CN), isotiocianato (-SeCH₃), metiltiol (-SCH₃), dimetilfosfina, ácido carboxílico (-COOH), ácido ditiocarboxílico (-CSSH), nitro (-NO₂).^[11,12] Sin embargo, la mayoría de estos grupos presentan problemas como geometrías de unión poco uniformes, reordenamientos estructurales o desacoplamiento de los sistemas electrónicos por lo que se tienen que seguir estudiando grupos funcionales buscando solventar estos problemas.

Precisamente en este punto – la búsqueda de nuevos grupos funcionales de anclaje - vamos a centrar este TFG, donde vamos a explorar la posibilidad de fabricar monocapas de un compuesto orgánico con un esqueleto altamente conjugado (apto para aplicaciones en este campo) y en el que incorporamos un grupo funcional terminal con un doble anclaje (Figura 2). Este material ha sido especialmente diseñado para este trabajo y sintetizado por el Dr. Ross Davidson de la Universidad de Durham en Reino Unido. Cabe esperar que un doble anclaje sea más robusto, y por ende, resulte en un aumento de la conductancia. Son pocos los ejemplos de materiales con doble anclaje estudiados hasta la fecha,^[13,14,15,16,17] pero los resultados son prometedores y bajo esta hipótesis y evidencias se asienta el planteamiento de este trabajo.

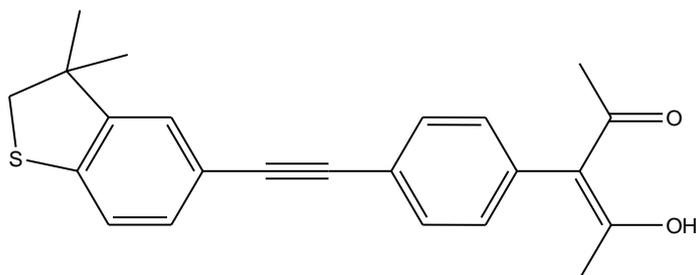


Figura 2: Estructura del compuesto usado

3. Objetivos y planteamiento del trabajo

El objetivo académico principal del trabajo fin de grado (TFG) es consolidar y demostrar las competencias adquiridas a lo largo de los años de estudio del grado, siendo capaz de:

- Saber interpretar los resultados obtenidos y defenderlos con argumentos científicos.
- Trabajar de manera adecuada y con soltura en el laboratorio, tanto en el manejo del instrumental como del equipamiento y su respectivo software.
- Búsqueda de bibliografía científica de forma crítica y rigurosa.

Además, el TFG propuesto permite la oportunidad de adentrarse en el mundo de la investigación científica desde una perspectiva experimental.

Este TFG incluye también objetivos científicos como son, desde las limitaciones de un investigador recién iniciado, el aporte de nuevos conocimientos y habilidades en el campo de la nanociencia, nanoestructuras, técnicas de caracterización y estudio de fenómenos superficiales.

En concreto en este TFG se ha centrado en el estudio del enlace metal-molécula para el compuesto utilizado (Figura 2). El procedimiento seguido ha consistido en:

- Preparar una monocapa de Langmuir del compuesto en la interfase aire-agua tratando de obtener monocapas homogéneas y ordenadas. Para ello se han optimizado la concentración de la disolución y el volumen dispersado.
- Después se han realizado las transferencias de la monocapa sobre distintos sustratos con objeto de comprobar que es posible depositar dichas monocapas sobre un electrodo y se han realizado algunas caracterizaciones básicas (microscopía de fuerza atómica y voltametría cíclica) que demuestran dicha transferencia y apuntan a la calidad de la misma.
- Preparar una monocapa del compuesto para la técnica de autoensamblaje determinando el recubrimiento superficial y la calidad de dicha película mediante su caracterización por AFM.
- Por último, se han interpretado los resultados obtenidos, se han plasmado en esta memoria y se plantean las perspectivas para una posible continuación de este trabajo.

4. Parte experimental

4.1 Fabricación de monocapas

4.1.1 Técnica de Langmuir-Blodgett

La fabricación de monocapas mediante esta técnica en la interfase aire-agua la desarrolló Langmuir en el siglo XX; ^[12] consiste en la deposición de las moléculas de interés desde una disolución, mediante el uso de una jeringuilla, sobre la superficie de un líquido (normalmente agua) de forma que estas no se disuelvan o penetren en el líquido y se mantengan dispersadas sobre la superficie líquida.

La molécula de interés deberá estar por tanto disuelta en un disolvente volátil, siendo el cloroformo uno de los más habituales; se permite la evaporación del disolvente una vez dispersado, dejando así las moléculas de interés en la superficie del agua.

Tras dispersar sobre la cubeta y esperar un tiempo de unos 20 minutos para permitir la evaporación completa del disolvente, se comienza la compresión de la superficie. Mediante la compresión de las barreras las moléculas se van compactando conforme se reduce la superficie de la cubeta (Figura 3).

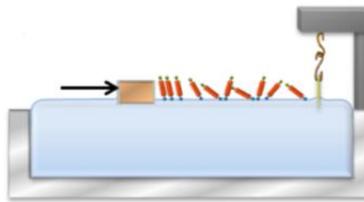


Figura 3: Proceso de compresión.

Tras la formación de la monocapa en la interfase aire-agua (también conocida como película de Langmuir), ésta puede ser transferida a un sustrato sólido ya sea por inmersión o emersión de éste, obteniendo así las películas de Langmuir-Blodgett (Figura 4).

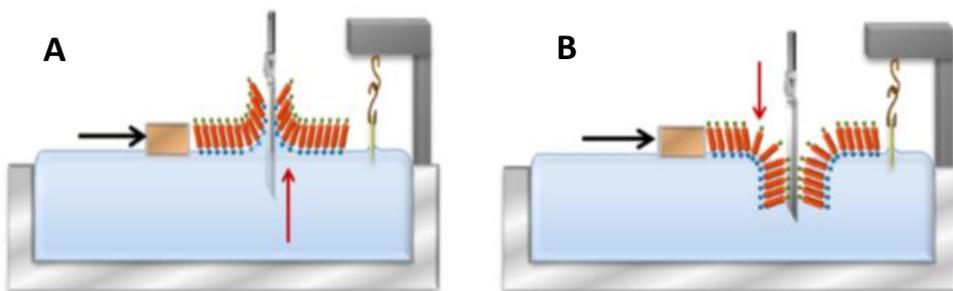


Figura 4: Transferencia de la monocapa; emersión (A), inmersión (B).

4.1.2 Técnica de autoensamblaje

En la técnica de autoensamblaje, SA (acrónimo del inglés *Self Assembly*), se coloca un sustrato en la disolución del compuesto de interés, permitiendo así el anclaje de las moléculas a su superficie de forma espontánea^[12] (Figura 5).

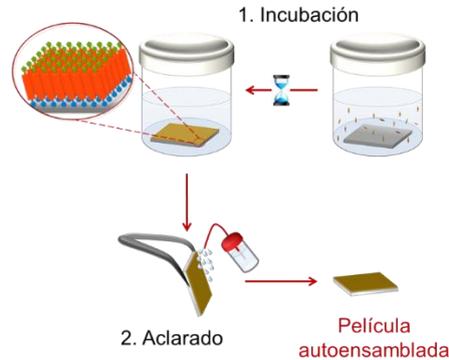


Figura 5: Proceso de autoensamblado

Este método es muy sencillo y económico dado que, apenas se necesita un vaso de precipitados y un frasco lavador. Requiere que la molécula presente interacciones con el sustrato, pero si se da esta condición es una técnica que permite el recubrimiento de grandes superficies, con una alta densidad superficial y de forma muy sencilla.

4.2 Caracterización de las películas de Langmuir

4.2.1 Isotermas de presión superficial-área por molécula

En el interior de un líquido las moléculas del seno de la disolución se atraen unas a otras en todas las direcciones, cada una ejerce fuerzas atractivas sobre las que tiene alrededor, esto provoca que la resultante de las fuerzas, por simetría, sea nula. Sin embargo, en la superficie del líquido no sucede así, apareciendo una fuerza neta dirigida perpendicularmente hacia la superficie (Figura 6). Esto provoca que las moléculas de la superficie posean más energía que las del interior de la disolución, hecho que explica porque los líquidos tienden a disminuir su superficie. La tensión superficial se define por tanto como la fuerza neta por unidad de longitud o bien como la energía que se requiere para incrementar la superficie de un líquido por unidad de área.

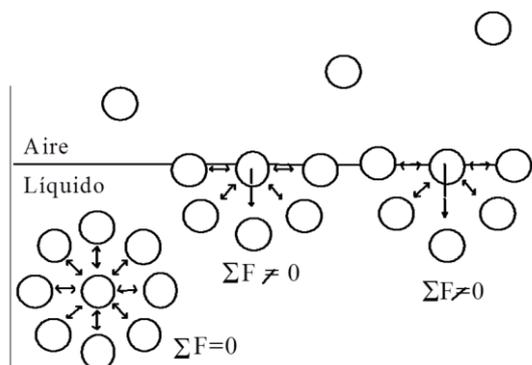


Figura 6: Esquema ilustrativo del concepto de tensión superficial de un líquido.

Al formarse una monocapa sobre la superficie de un líquido se genera una nueva interfase entre el aire y el agua, lo que disminuye la tensión superficial del agua; la diferencia entre la tensión superficial del agua sin moléculas y la tensión superficial conforme se forma la monocapa se denomina presión superficial. En este trabajo se ha utilizado el método de Wilhelmy para medir la tensión superficial, método que consiste en medir la fuerza que produce la interfase del líquido sobre una placa lisa (papel de filtro en nuestro caso) en contacto con dicha interfase. A mayor tensión superficial mayor es la atracción que sufre la placa hacia el interior del líquido.

Durante la formación de la monocapa disminuye la tensión superficial lo que provoca un aumento de la presión superficial. La representación de la presión superficial (π) frente al área por molécula (A) a lo largo del proceso de compresión es la conocida como isoterma $\pi - A$.

4.2.2 Isotermas de potencial superficial-área por molécula

En esta técnica de caracterización se registran los cambios en la diferencia de potencial, producida entre dos electrodos colocados a ambos lados de la interfase aire-agua, conforme se produce la formación de la monocapa. El momento dipolar perpendicular al plano de la monocapa que presentan las moléculas contribuye al aumento del potencial superficial, conforme se produce la compresión, las moléculas se van reorganizando formando la monocapa y por tanto aumentando el valor del potencial superficial.^[18] La diferencia de potencial obedece a la ecuación:

$$\Delta V = \frac{\mu}{A \epsilon \epsilon_0}$$

Ecuación (1)

donde μ es el momento dipolar de las moléculas que forman la monocapa, A es el área por molécula, y ϵ y ϵ_0 son las respectivas permeabilidades eléctricas tanto del medio como del vacío.

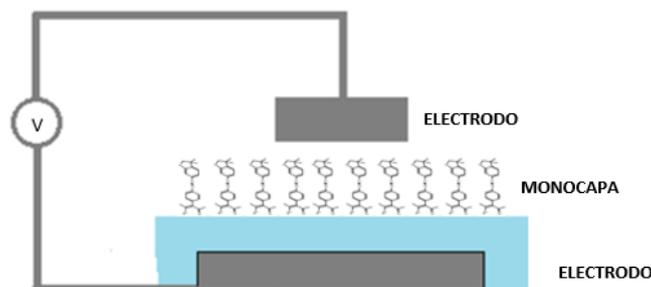


Figura 7: Ilustración del dispositivo experimental para la determinación del potencial superficial

4.2.3 Microscopía del ángulo de Brewster

Esta técnica de caracterización permite la visualización directa de la formación de monocapas en la interfase aire agua en tiempo real.^[19,20] Se fundamenta en la ley de Brewster, que establece que cuando un haz de luz incide sobre un plano que separa dos medios con diferentes índices de refracción parte de la radiación se refleja y el resto se refracta, si además el ángulo que forma la radiación refractada y reflejada es de 90°, el ángulo inicial de incidencia

es el ángulo de Brewster y el haz de luz reflejado se encuentra totalmente polarizado en la dirección del plano (Figura 8, izquierda).

Así, si hacemos incidir un haz de luz *p*-polarizado con el ángulo de Brewster no se producirá reflexión, ya que no habrá componente polarizada en la dirección del plano en la radiación reflejada. Sin embargo, al irse formando la monocapa estamos generando una nueva interfase entre el aire y el agua con un índice de refracción diferente, lo que provoca una reflexión de luz polarizada ya que para esta nueva interfase aire-monocapa el ángulo de Brewster es diferente (Figura 8, derecha).

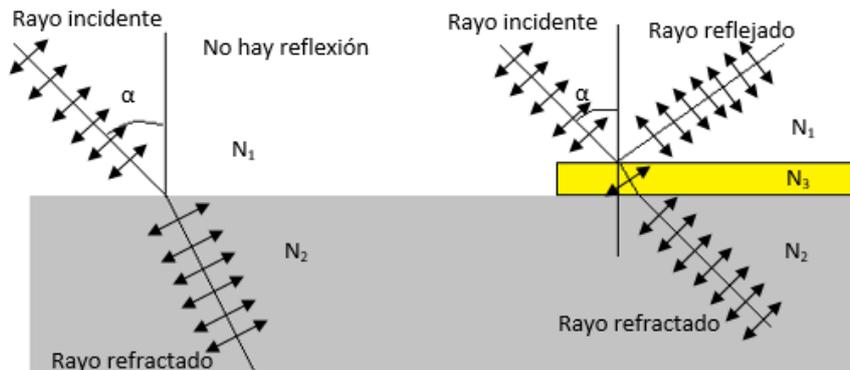


Figura 8: Ilustración que muestra el fundamento microscópico del ángulo de Brewster

4.2.4 Espectroscopia de reflexión ultravioleta-visible

En esta técnica se hace incidir un haz de luz no polarizada de manera perpendicular sobre la interfase de estudio, la mayor parte de la radiación será refractada hacia la subfase donde será recolectada en una trampa de luz para evitar que sea reflejada por el fondo de la cuba y por tanto llegue al detector y el resto será reflejada. La pequeña parte del haz de luz reflejada se analiza por medio de un espectrofotómetro.

Al irse formando la monocapa, la fracción de luz reflejada será algo diferente de la que se reflejaba sin ella, de manera que el detector mide esta variación obteniendo los distintos espectros de absorción de la monocapa.

4.2.5 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica nos permite obtener imágenes de la superficie de una muestra a escala nanoscópica, por lo que resulta de gran utilidad para la caracterización de las monocapas. Mediante el uso de una micropalanca (cantilever) que se desplaza sobre la superficie a analizar, se van obteniendo imágenes de la superficie de la muestra. Para determinar la posición de dicha micropalanca se hace incidir sobre ella una luz láser que se refleja sobre unos fotodiodos. La micropalanca se va desplazando sobre la superficie y transmitiendo esa información, al llegar a lugares irregulares en la superficie la micropalanca ascenderá o descenderá modificando el ángulo sobre el que incide el láser (Figura 9).

Este cambio en el ángulo de reflexión es el utilizado por el detector para mapear la superficie estudiada.

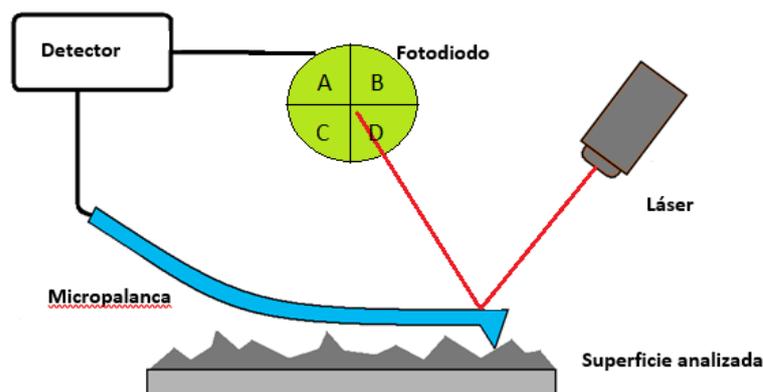


Figura 9: Esquema que muestra el funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

4.2.6 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica nos permite la caracterización indirecta de una monocapa utilizando una sonda redox que proporciona información sobre la existencia de poros o huecos en la monocapa o por el contrario de la presencia de una monocapa homogénea y compacta.

Para ello se utiliza un sistema de tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar). Este sistema es introducido en una celda que contiene un electrolito que permite el paso de corriente a través de la disolución y para mantener constante el potencial iónico. En la disolución es necesario que haya una especie capaz de oxidarse y reducirse en el rango de valores de potencial a estudiar, que es lo que usaremos a modo de sonda redox.

La monocapa se deposita sobre un sustrato conductor que actuará a modo de electrodo de trabajo. La especie redox utilizada en este trabajo es $K_3[Fe(CN)_6]$. Esta especie presenta un proceso redox sobre el electrodo de oro (trabajo) generándose así un voltamperograma característico. Si colocamos una monocapa ya sea mediante SA o LB sobre el electrodo de trabajo, esta especie redox se encontrará con un impedimento para llegar a las moléculas de oro impidiendo que se dé el proceso redox.

Como consecuencia, el recubrimiento genera una modificación del voltamperograma reduciendo la intensidad de los picos, reducción proporcional al grado de recubrimiento alcanzado.

4.2.7 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

El cuarzo es un material piezoeléctrico, puede convertir la tensión mecánica en electricidad, y la electricidad en vibraciones mecánicas. Es decir, presentará polarización de cargas al ser comprimido o estirado, y por el contrario al ser sometido a un campo eléctrico sufrirá un alargamiento o acortamiento dependiendo del signo del campo aplicado.

La microbalanza de cuarzo (QCM) ^[21,22] se fundamenta en el principio piezoeléctrico antes explicado siendo por tanto un sensor de masa que permite detectar variaciones del orden de hasta 10^{-15} gramos al depositar un material sobre un sustrato de cuarzo. Así, se aplica un campo eléctrico oscilante que produce una vibración con una determinada frecuencia (frecuencia fundamental de resonancia del cristal). Esta frecuencia es muy sensible a la deposición de

material sobre el cristal y está relacionada con la cantidad de masa depositada en el sustrato mediante la ecuación de Sauerbrey (Ecuación 2):

$$\Delta f = - C_f \cdot \Delta m \quad \text{Ecuación (2)}$$

Obteniendo la masa depositada y conocida el área del electrodo sobre el que se ha realizado la transferencia, se puede calcular la cantidad de moléculas (o de moles) por unidad de superficie, es decir el recubrimiento superficial.

5. Resultados y discusión

5.1 Estudio de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett

5.1.1. Optimización de la concentración de la disolución

Para poder trabajar de forma óptima y adecuada, las monocapas LB han de ser preparadas con disoluciones que no presenten agregados tridimensionales que puedan afectar a la construcción de estas. La presencia de agregados se relaciona con la no linealidad de la ley de Lambert-Beer. Para asegurarnos de evitar la presencia de agregados tridimensionales se realizaron espectros de absorbancia a distintas concentraciones del compuesto de interés (Figura 10).

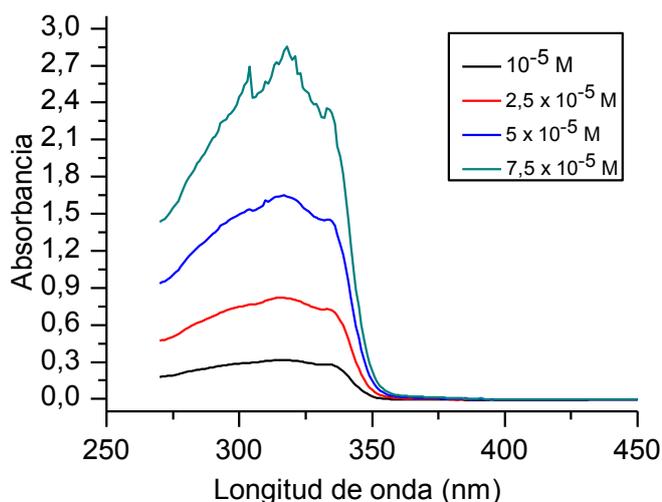


Figura 10: Espectros de absorción a distintas concentraciones

Observándose un máximo de absorbancia en torno a los 320 nm, absorbancia debida a las transiciones electrónicas π - π^* de los grupos aromáticos y triples enlaces que confieren una alta conjugación a la molécula.

Representando la absorbancia a 320 nm frente a la concentración se obtiene una relación lineal hasta una concentración de 5×10^{-5} M (Figura 11, izquierda) tal y como nos dice la ley de Lambert-Beer. En cambio, a concentraciones más altas se pierde esa linealidad (Figura 11, derecha).

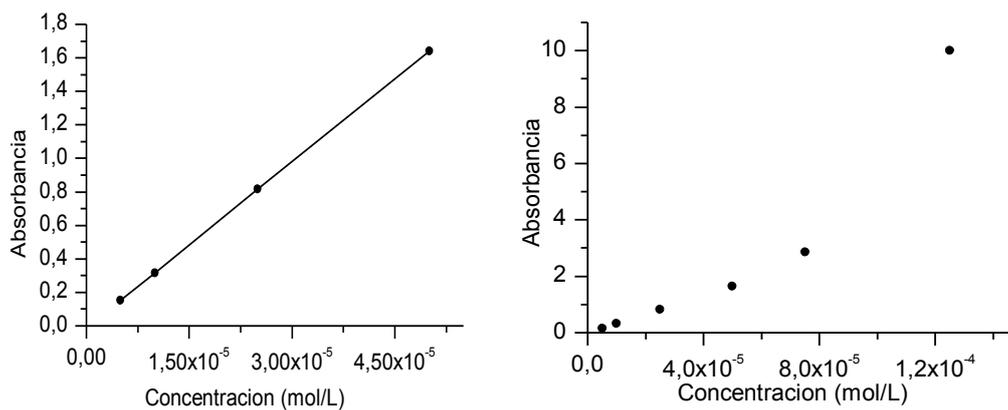


Figura 11: Representaciones absorbancia frente a concentración.

Por ello en este trabajo se han utilizado disoluciones $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ para asegurar la no existencia de agregados tridimensionales.

5.1.2 Isotermas de presión superficial

Se realizaron diferentes isotermas dispersando 3,5 mL de una disolución $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ para observar su reproducibilidad. La Figura 12 muestra una isoterma representativa del compuesto en la interfase aire-agua registrada a 20 °C.

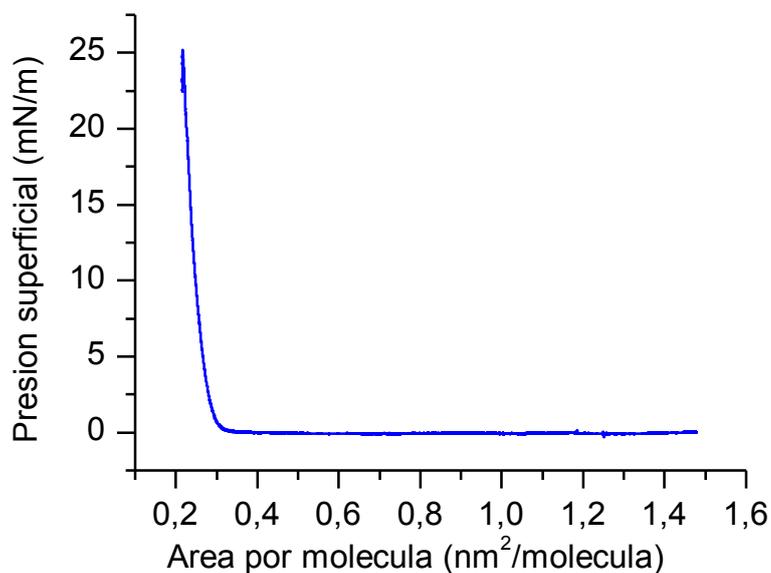


Figura 12: Isooterma presión superficial frente a área por molécula.

Al comenzar el proceso de compresión, las moléculas se encuentran muy dispersadas, sin apenas interaccionar entre ellas. Sin embargo, cuando llegamos aproximadamente a un área por molécula de $0,25 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ se produce un despegue muy rápido de la presión superficial de forma continuada. Las moléculas ya se encuentran muy próximas entre sí, permitiendo su interacción.

5.1.3 Isotermas de potencial superficial-área por molécula

Ya que el valor del potencial superficial está directamente relacionado con el ordenamiento de las moléculas en las monocapas, y es más sensible que la isoterma presión superficial frente a área por molécula a la hora de detectar cambios de fase, podremos estudiar de modo complementario el proceso de compresión que tiene lugar en la cuba mediante esta técnica.

Se registraron isotermas de potencial superficial frente a área por molécula observándose como el valor de potencial superficial aumenta antes de que la presión superficial comience a subir, hecho debido a la mayor sensibilidad del potencial superficial a la orientación de las moléculas en la monocapa. Además, el colapso de la monocapa es detectado antes en el potencial superficial que en la presión superficial, debido otra vez a la mayor sensibilidad del potencial superficial (Figura 13).

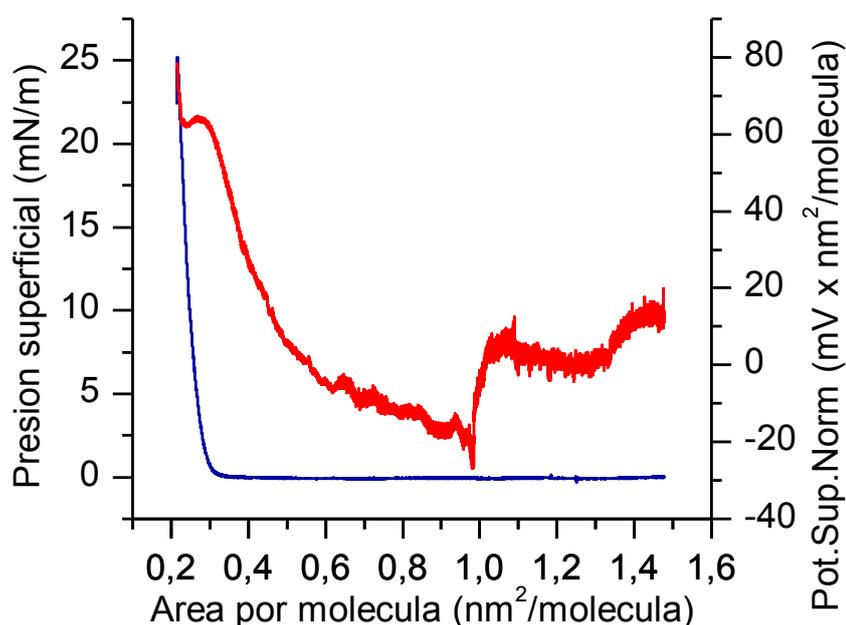


Figura 13: Isoterma presión superficial y potencial superficial normalizado frente a área por molécula.

5.1.4 Microscopía ángulo de Brewster

Con este tipo de microscopía hemos observado la formación de la monocapa durante el proceso de compresión en la interfase agua-aire. La Figura 14 muestra imágenes representativas obtenidas a lo largo del proceso de compresión.

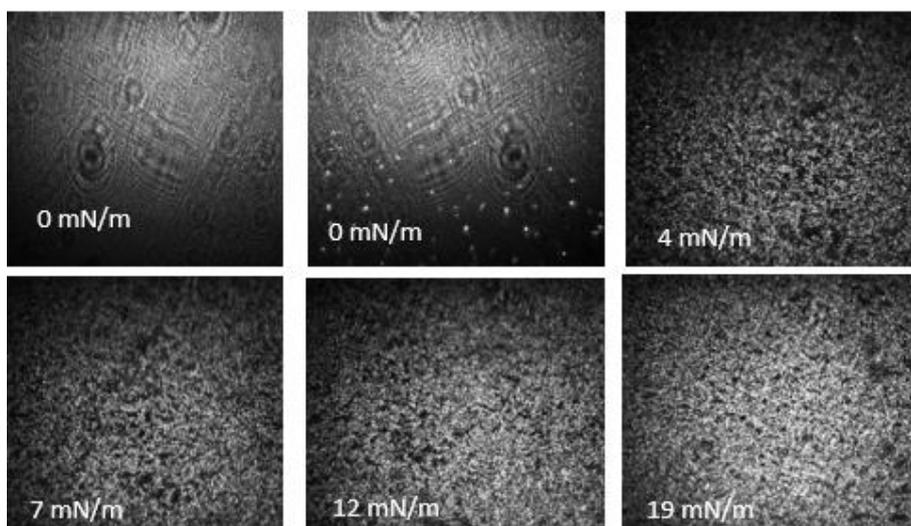


Figura 14: Imágenes BAM tomadas durante el proceso de compresión a las presiones indicadas

En estas imágenes se observa claramente la formación de la monocapa; al comienzo de la compresión apenas se observan grupos de moléculas, están libres por la interfase, pero conforme se produce la compresión las moléculas se van compactando produciendo el despegue de la presión superficial. Observándose a la presión de 19 mN/m una monocapa bastante uniforme.

5.1.5 Reflexión

Para seguir estudiando la interfase aire-agua se utilizó la espectroscopía de reflexión durante el proceso de compresión y se comparó con el respectivo espectro en disolución, obteniéndose los siguientes espectros de la Figura 15.

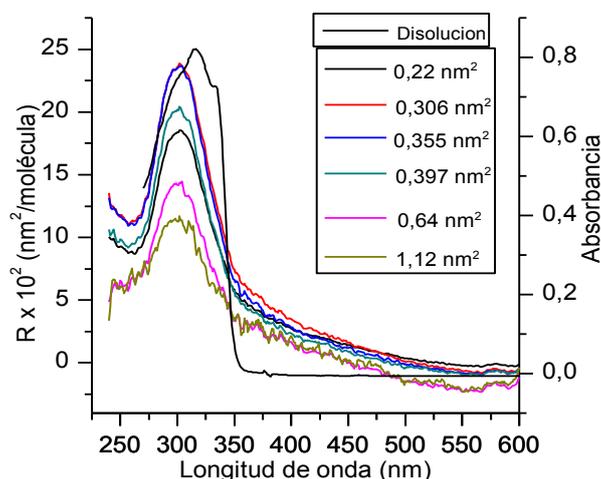


Figura 15: Espectros de reflexión UV-vis y de absorción UV-vis de la disolución.

Se observa un desplazamiento hipsocrómico, hacia el azul, del máximo de la banda en la película de Langmuir respecto a la disolución. Este desplazamiento, de unos 20 nm es atribuible a la formación de agregados de tipo H, donde las moléculas se orientan paralelas unas a otras,

de modo que el ángulo formado por sus vectores momento dipolar y la línea que une los centros de las moléculas tiende a un ángulo de 90° .^[23]

5.1.6 Microscopía de fuerza atómica

Con la microscopía de fuerza atómica se estudió la morfología de las monocapas formadas y transferidas sobre sustratos de mica, transferencias realizadas a diferentes presiones superficiales obteniéndose las imágenes de la Figura 16.

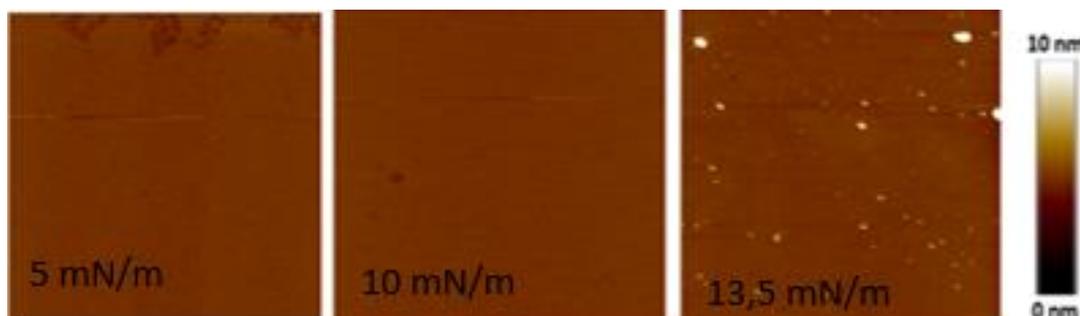


Figura 16: Imágenes AFM de $1 \times 1 \text{ nm}^2$ de películas de Langmuir-Blodgett sobre mica a las presiones de transferencia indicadas.

Las imágenes aquí obtenidas nos muestran que a la presión de 5 mN/m la uniformidad de la monocapa es bastante buena, aunque se observa algún hueco en la estructura. A 13,5mN/m sin embargo se observa la aparición de agregados lo que provoca irregularidades en la superficie de la monocapa. A 10 mN/m no se observa apenas la presencia de huecos o agregados moleculares, presentando la mayor homogeneidad de las 3 monocapas transferidas.

5.1.7 Voltametría cíclica LB

Para seguir obteniendo información de las monocapas formadas por LB se usó la voltametría cíclica, utilizando un electrodo de trabajo de oro sobre el que se depositó una película LB a 10 mN/m obteniéndose el siguiente voltagrama (Figura 17).

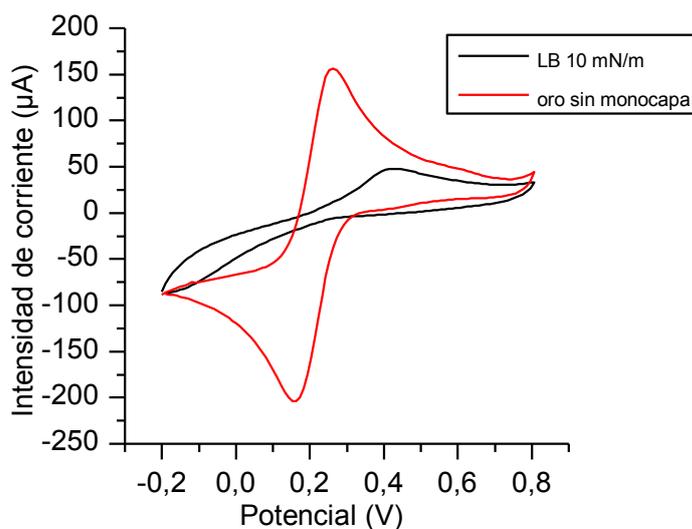


Figura 17 : Voltagrama oro desnudo y recubierto de película formada por LB

En este voltograma se observa como la película depositada sobre el electrodo de trabajo lo pasiva, impidiendo que la sonda redox alcance el electrodo, impidiendo la reacción electroquímica y por tanto un descenso de la intensidad de corriente. La monocapa pues se ha depositado de manera homogénea sin formar huecos ni defectos.

5.1.8 Estudios QCM de películas LB

Mediante esta técnica se determinó el recubrimiento superficial de una monocapa de Langmuir transferida a 10 mN/m. Para ello se utilizó la ecuación de Sauerbrey: $\Delta f = -C_f \cdot \Delta m$. El incremento de frecuencia del sustrato antes y después de la transferencia de una monocapa a 10 mN/m fue de -19 Hz obteniéndose así un recubrimiento de $4,63 \times 10^{-10}$ mol/cm², lo que es equivalente a un área de 0.25 nm²/molécula.

5.2 Estudio de películas autoensambladas

5.2.1 Estudio QCM

Se prepararon monocapas autoensambladas o películas SA por incubación de un sustrato de oro (o de un sustrato de cuarzo cubierto por oro) en una disolución de concentración $2,5 \times 10^{-5}$ M.

Se realizó un seguimiento del recubrimiento superficial en función del tiempo de incubación mediante la QCM. Los resultados se muestran en la Figura 18. Como puede observarse la gráfica corresponde a la típica forma de una isoterma de adsorción de Langmuir (una monocapa quimisorbida) con un recubrimiento final de $4,14 \times 10^{-10}$ mol/cm², es decir, algo inferior al obtenido mediante la técnica de LB.

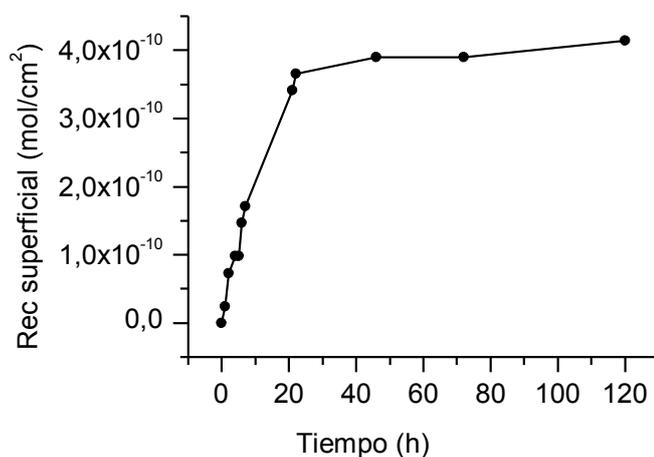


Figura 18: Recubrimiento superficial en función del tiempo en el proceso de formación de una monocapa autoensamblada.

5.2.2 AFM de películas autoensambladas

También se estudió la morfología de monocapas producidas por autoensamblaje sobre sustrato de oro/mica obteniéndose imágenes homogéneas de esta monocapa (Figura 19).

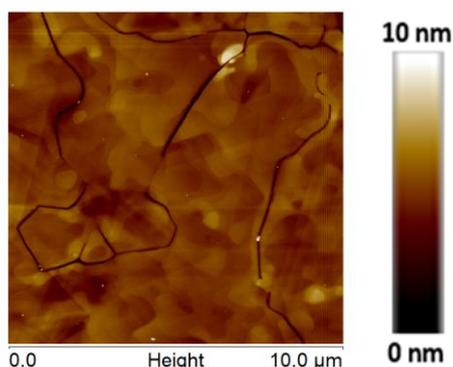


Figura 19: Imagen AFM de una monocapa autoensamblada sobre un sustrato de oro sobre mica.

Se observa una muy buena homogeneidad de la monocapa, sin presencia significativa de agregados ni huecos en su morfología.

5.2.3 Voltametría cíclica de películas autoensambladas

Se volvió a utilizar la voltametría cíclica, pero esta vez sobre película generada mediante autoensamblaje. Una lámina de oro se incubó durante 72 horas en una disolución del compuesto de interés de concentración $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$. Obteniéndose el siguiente voltagrama (Figura 20).

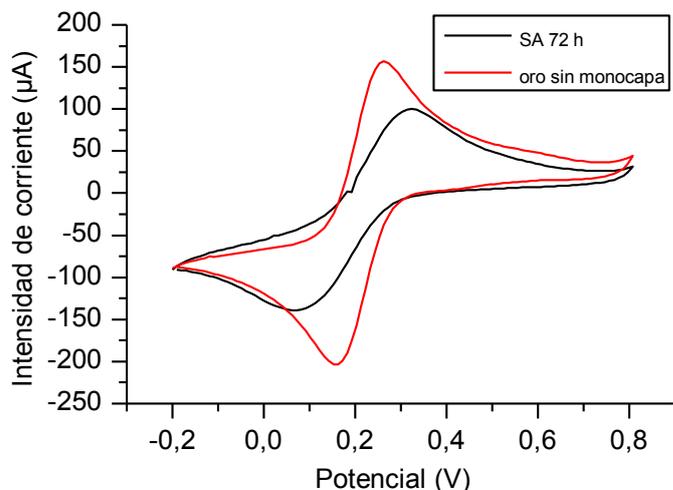


Figura 20: Voltagrama electrodo desnudo y recubierto por película SA

A diferencia de las monocapas LB que producen un buen bloqueo del electrodo, los monocapas SA presentan una menor pasivación del electrodo indicando – de acuerdo a los resultados del recubrimiento superficial – una estructura menos empaquetada en la que existirán huecos y defectos superficiales.

Mientras que en las monocapas LB se observa un buen efecto de bloqueo del electrodo por parte de las películas, en el caso de las monocapas SA dicho bloqueo es significativamente menor lo que indica – en buena consonancia con los resultados del recubrimiento superficial – que las películas SA están menos empaquetadas existiendo huecos en su estructura. Si bien, estos huecos son pequeños ya que se observa un desplazamiento de la posición de los picos de la sonda redox respecto al electrodo desnudo.

6. Conclusiones

La molécula estudiada es capaz de formar tanto monocapas de Langmuir-Blodgett como películas autoensambladas (SA) generándose películas muy homogéneas y altamente empaquetadas. En este trabajo se han determinado las condiciones experimentales (concentración de la disolución, volumen a dispersar y presión de transferencia en películas LB; concentración de la disolución y tiempo de incubación en películas SA) necesarias para obtener monocapas homogéneas. Se ha demostrado que las películas LB son algo más empaquetadas que las SA lo que, con vistas a una aplicación en el campo de la electrónica molecular, hace a las primeras más interesantes.

El trabajo aquí presentado abre por tanto la puerta al estudio de este material en la fabricación de dispositivos electrónicos. Para comprobar las propiedades eléctricas de estas moléculas ensambladas en forma de monocapas deberá utilizarse un microscopio STM que permitirá determinar la conductancia molecular. Será interesante comprobar si las películas preparadas por la técnica LB o de SA resultan en propiedades idénticas o, por el contrario, se observan diferencias significativas en función de la técnica de preparación.

Desde el punto de vista académico este TFG ha contribuido a consolidar las competencias que debe poseer un graduado en química. He podido familiarizarme con dos técnicas de nanofabricación así como un número significativo de técnicas de caracterización. He tenido la oportunidad de integrarme en un grupo de investigación, trabajando en un laboratorio, respetando las normas de seguridad, colaborando en el marco de un equipo multidisciplinar, así como de preparar una memoria y una presentación para defenderlas ante un tribunal.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Haselman, M., Hauck, S., The Future of Integrated Circuits: A Survey of Nanoelectronics. *Proceedings of the IEEE*, 98(1), 11-38, **2010**.
2. Moore, G. E. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proceedings of the IEEE*, 86(1), 82-85, **1998**.
3. Theis, T. N., Wong, H. -S. The End of Moore's Law: A New Beginning for Information Technology. *Computing in Science & Engineering*, 19(2), 41-50, **2017**.
4. Waldrop, M. Mitchell. More Than Moore. *Nature*, 530, 144-147, **2016**.
5. Ross, P. E. Moore's second law. *Forbes*, 157, 166-117, **1996**.
6. Sicard, E. Introducing 7-nm FinFET technology in Microwind. HAL-01558775 **2017**.
7. Williams, R. S. What's Next? *Computing in Science & Eng.* 2, 7-13, **2017**.
8. Theis, T. N., Wong, H.-S. P. The End of Moore's Law: A New Beginning for Information Technology. *Computing in Science & Engineering* 19(2), 41-50, **2017**.
9. Iannaccone, G., Bonaccorso, F., Colombo, L., & Fiori, G. Quantum engineering of transistors based on 2D materials heterostructures. *Nature Nanotechnology*, 13(3), 183-191, **2018**.
10. Bergren, A. J., Zeer-Wanklyn, L., Semple, M., Pekas, N., Szeto, B., & McCreery, R. L. Musical molecules: the molecular junction as an active component in audio distortion circuits. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(9), **2016**.
11. Hong, W., Li, H., Liu, S., Fu, Y., Li, J., Kaliginedi, V., Decurtins, S., Wandlowski, T. Trimethylsilyl-Terminated Oligo(phenylene ethylene)s: An Approach to Single-Molecule Junctions with Covalent Au-C σ -Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 134(47), 19425-19431, **2012**.
12. Cea, P., Ballesteros, L. M., Martin, S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *Nanofabrication*, 1(1), **2014**.
13. Von Wrochem, F., Gao, D., Scholz, F., Nothofer, H.-G., Nelles, G., & Wessels, J. M. Efficient electronic coupling and improved stability with dithiocarbamate-based molecular junctions. *Nature Nanotechnology*, 5(8), 618-624, **2016**.
14. Valášek, M., Lindner, M., & Mayor, M. Rigid multipodal platforms for metal surfaces. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7, 374-405, **2016**.
15. Chinwangso, P., Jamison, A. C., & Lee, T. R. Multidentate Adsorbates for Self-Assembled Monolayer Films. *Accounts of Chemical Research*, 44(7), 511-519, **2011**.
16. Ditzler, L. R., Karunatilaka, C., Donuru, V. R., Liu, H. Y., & Tivanski, A. V. Electromechanical Properties of Self-Assembled Monolayers of Tetrathiafulvalene Derivatives Studied by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10), 4429-4435, **2010**.
17. Herrero, L. I., Ismael, A. K., Costa Milan, D., Vezzoli, A., Martín, S., González-Orive, A., Cea, P. Unconventional Single Molecular Conductance Behavior for a New Heterocyclic Anchoring Group: Pyrazolyl. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2018**.
18. Taylor, D. M., Bayes, G. F. The Surface potential of Langmuir monolayers. *Materials Science and Engineering*, 8-9, 65-71 **1999**.

19. Meunier, J. Why a Brewster angle microscope? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering ASpects*, 171(1-3), 33-40, **2000**.
20. Volhardt, D. Brewster angle microscopy: A preferential method for mesoscopic characterization of monolayers at the air/water interface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(3), 183-197, **2014**.
21. Zalazar, M., Guarnieri, F. A. Análisis y Evaluación del Comportamiento de Sensores Piezoeléctricos. *Mecánica Computacional*, XXIX, 67, 6665-6684, **2010**.
22. Marx, K. A. Quartz Crystal Microbalance: a Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface. *Biomacromolecules*, 4(5), 1099-1120, **2003**.
23. Ballesteros, L. M., Martín, S., Pera, G., Schauer, P. A., Kay, N. J., López, M. C., ... Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir*, 27(7), 3600–3610, **2011**