



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados para la construcción de dispositivos basados en carbono

Trabajo de Fin de Grado **Grado en Química**

Curso Académico 2018 - 2019

Marta Fernández Buenestado

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física

Directora: Pilar Cea Mingueza

Índice

1. Introducción, antecedentes y plan de trabajo.....	1
2. Objetivos	4
3. Materiales y métodos	4
3.1 Reactivos y disolventes.....	4
3.2 Instrumentación	5
3.3 Sustratos.....	5
3.4 Electrodo.....	5
3.5 Sondas redox.....	5
3.6 Síntesis de la sal de diazonio	6
3.7 Proceso de <i>electrografting</i>	7
3.8 Deposición de carbono FEBID	7
3.9 Caracterización por microscopía de sonda local.....	8
4. Resultados y discusión.....	8
4.1 Caracterización electroquímica	9
4.2 Caracterización por microscopía de sonda local	15
4.3 Deposición de carbono FEBID	17
5. Resumen, conclusiones y perspectivas futuras	21
6. Bibliografía	22

Resumen

La creciente demanda de dispositivos electrónicos que cada vez sean más pequeños, potentes y eficaces ha llevado al desarrollo de la Electrónica Molecular y más recientemente al interés por la construcción de dispositivos electrónicos totalmente orgánicos y de grandes áreas. En este trabajo de fin de grado se han fabricado monocapas orgánicas mediante la formación de sales de diazonio *in situ* a partir de la correspondiente amina. Mediante la técnica de *electrografting* se han creado enlaces covalentes C-C entre la molécula que actúa a modo de hilo molecular y el electrodo inferior de naturaleza carbonosa (PEDOT:PSS), formándose películas de espesor monomolecular. Para la caracterización de estos dispositivos se ha empleado la voltametría cíclica, que ha permitido comprobar el grado de bloqueo del electrodo mediante una sonda redox - lo que permite evaluar la presencia de poros o huecos en la película - y mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para controlar la topografía y la rugosidad de la película. Como último paso en la construcción de dispositivos totalmente orgánicos se ha depositado un electrodo superior de carbono amorfo mediante la técnica FEBID (*Focused Electron Beam Induced Deposition*). Estos experimentos se han realizado usando un sustrato base flexible, pero se ha encontrado que los soportes poliméricos como el Mylar no son capaces de resistir el haz de electrones del FEBID, que resulta en un calentamiento de la muestra y debido a su baja conductividad térmica el dispositivo se deforma. Esto abre la búsqueda a utilizar sustratos flexibles pero con una mayor conductividad térmica.

The increasing demand of smaller, more powerful and more efficient electronic devices has led to the development of Molecular Electronics and, more recently, to the interest in the construction of large area carbon-based electronic devices. In this final year project, organic monolayers have been produced by electrographic with *in situ* formation of a diazonium salt from an aryl amine. Using this *electrografting* process, C-C covalent bonds have been formed between the molecule which acts as a molecular thread and a carbon-based electrode (PEDOT:PSS), forming films of monomolecular thickness. For the characterization of these devices, cyclic voltammetry has been employed, which has allowed to check the degree of blockage of the electrode by means of a redox probe - which allows to evaluate the presence of pores or holes in the film - and atomic force microscopy (AFM) to analyze the topography of the devices here fabricated. As a final step in the construction of these carbon-based molecular electronic devices, a top contact electrode has been deposited using the FEBID technique (*Focused Electron Beam Induced Deposition*). These experiments have been performed using a flexible base substrate, but it has been found that the polymeric supports such as Mylar are not able to resist the electron beam due of FEBID, resulting in a heating of the sample and due to their low thermal conductivity the device deforms. This opens the search to use flexible substrates but with greater thermal conductivity.

1. Introducción, antecedentes y plan de trabajo

La Electrónica Molecular investiga el comportamiento de las moléculas como elementos en circuitos electrónicos¹ que puedan utilizarse en aplicaciones tecnológicas ya que nuestra sociedad demanda cada día dispositivos más pequeños, eficientes y potentes. Este hecho, junto con las limitaciones económicas y tecnológicas que presenta la tecnología del silicio y los avances a nivel fundamental y aplicado en Electrónica Molecular hacen que este campo de investigación cobre cada día más fuerza en la comunidad científica.^{2,3}

El concepto de Electrónica Molecular nace en 1974 con los investigadores Arieh Aviram y Mark Ratner que sugirieron que una sola molécula podría funcionar como un rectificador⁴ y su trabajo llevó a que un gran número de científicos comenzara a hacer estudios teóricos sobre el transporte electrónico en moléculas y más adelante, con la invención del microscopio de efecto túnel, 1981, estudios a nivel experimental que permiten evaluar las propiedades eléctricas de moléculas individuales. Actualmente se ha demostrado experimentalmente que una sola molécula, o moléculas dispuestas en paralelo en forma de una monocapa, pueden funcionar como interruptores, cables moleculares o rectificadores.⁵ Por tanto, las posibilidades que abre la electrónica molecular son realmente prometedoras puesto que en un futuro podrían construirse dispositivos electrónicos formados por unidades moleculares, con funciones eléctricas perfectamente diseñadas, e interconectadas entre sí. Obviamente, los retos científicos y tecnológicos son enormes, y probablemente antes de que esta sea una tecnología madura se pase por algún tipo de tecnología híbrida entre la actual tecnología electrónica del silicio y la electrónica molecular.

La mayoría de los estudios realizados hasta el momento en el marco de la Electrónica Molecular se han basado en el uso de electrodos metálicos (oro fundamentalmente) en el que se quimisorben moléculas orgánicas. Sin embargo, la fabricación de dispositivos con electrodos basados en carbono ha ido cogiendo peso debido a las ventajas que presentan en lo referente a su economía, la posibilidad de construir dispositivos transparentes y flexibles, de bajo costo, y con materias primas mucho más económicas que los caros (y en algunos casos tóxicos) elementos utilizados actualmente.^{6,7} Otras ventajas incluyen su actividad electrocatalítica para una variedad de reacciones redox, lo que extiende las aplicaciones de este campo de investigación hacia la catálisis, medio ambiente, etc.⁸ Por otro lado, aunque los estudios a nivel fundamental para una mejor comprensión del transporte de carga en moléculas individuales son de gran trascendencia,⁹ desde el punto de vista práctico está tomando cada día más relevancia el estudio de dispositivos de gran área, es decir, monocapas embebidas entre dos electrodos y con tamaños que oscilan entre varios nm², μm² e incluso cm².¹⁰

Para depositar una monocapa orgánica sobre el electrodo y conseguir películas delgadas existen diferentes técnicas, siendo los principales métodos utilizados los de Langmuir-Blodgett, autoensamblaje o métodos electroquímicos¹¹ por el exhaustivo

control del espesor de la película y del grado de orden de la misma que éstos permiten. Dentro de los procedimientos electroquímicos se encuentra la técnica de *electrografting*, que ha sido la utilizada en este trabajo. El *electrografting* implica la formación de enlaces covalentes C-C entre la molécula de la película y el sustrato orgánico utilizado como electrodo; esta unión química favorecerá el transporte de carga frente a una simple fisisorción.¹² El proceso de *electrografting* se basa en un proceso de electro-reducción de una sal de diazonio mediante el que se consigue el enlace entre la molécula y el electrodo. En la Figura 1 se muestra un esquema ilustrativo del proceso de *electrografting*.

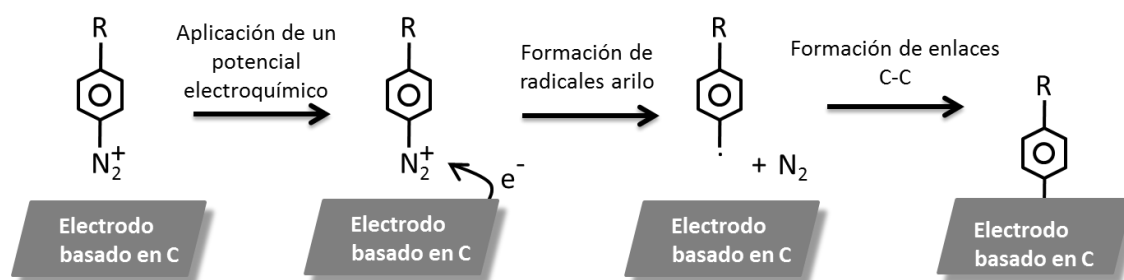


Figura 1. Proceso de formación de una película orgánica sobre un electrodo carbonoso mediante *electrografting* a partir de una sal de diazonio.

En nuestro caso, el electrodo inferior va a estar constituido por un polímero conductor, el PEDOT:PSS o poli(3,4-etilen-dioxitiofeno):poli(estirensulfonato), depositado a su vez sobre un sustrato transparente y flexible. El siguiente paso tras la deposición de la película es el cierre del circuito electrodo/monocapa/electrodo mediante la formación del electrodo superior. Aunque existen en la bibliografía numerosos métodos para la incorporación del electrodo superior, este es un tema no bien resuelto a día de hoy por el alto grado de cortocircuitos obtenidos ya que frecuentemente se produce una penetración del electrodo superior a través de la monocapa llegando a tocar el electrodo inferior, arruinando el dispositivo.¹³ La técnica FEBID, *Focused Electron Beam Induced Deposition*, consiste en el uso de un precursor en fase gaseosa (naftaleno por ejemplo si se quiere depositar carbono) que se descompone por acción de un haz de electrones permitiendo la deposición de una capa de tamaño y espesor controlado sobre el sustrato en cuestión.¹⁴ El método de FEBID permite un exhaustivo control en la forma, tamaño y espesor del depósito formado, lo que idealmente permite crear dispositivos del tamaño deseado y, si la capa de carbono es suficientemente delgada, se obtienen dispositivos transparentes. Si el carbono se deposita sobre una monocapa suficientemente densa, en nuestro caso obtenida por *electrografting*, sería posible obtener un alto número de dispositivos sin cortocircuitos. Esta metodología se ha ensayado con éxito previamente en el grupo¹⁵, habiéndose preparado dispositivos de HOPG/monocapa de Langmuir-Blodgett/C-FEBID, donde HOPG es un electrodo de grafito pirolítico altamente orientado (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), la monocapa se depositó por la técnica de Langmuir-Blodgett (fisisorción) y el electrodo

superior se obtuvo por deposición de carbono amorfo mediante la técnica de FEBID. En este TFG se pretende expandir este trabajo obteniendo dispositivos similares, pero donde la monocapa (i) esté quimisorbida sobre el electrodo inferior y (ii) dicho electrodo inferior sea transparente y, a poder ser, flexible. En la [Figura 2](#) se muestra la molécula utilizada en la realización de este proyecto y que ha sido diseñada *ad hoc* para este trabajo. Cuenta con un esqueleto conjugado que permite la conducción eléctrica y posee un grupo terminal voluminoso, trimetilsilano abreviado como TMS, que permite apantallar/proteger las posiciones 3 y 5 del anillo bencénico impidiendo crecimientos tridimensionales de la película, favoreciendo así la formación de verdaderas monocapas. A su vez, el grupo TMS puede eliminarse químicamente mediante el uso de TEBAB. El otro grupo terminal es una amina, que será reducida *in situ* (es decir, en la celda electroquímica) por procedimientos químicos para generar la correspondiente sal de diazonio que permitirá su ensamblado por *electrografting* (Figura 1).

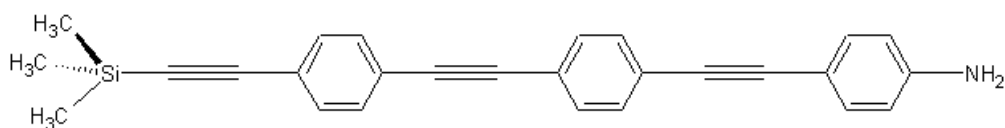


Figura 2. Estructura de la 4-(4-(4-(trimetilsililetinil)feniletinil)feniletinil) anilina, abreviada en este trabajo como TMS-OPE-NH₂.

La [Figura 3](#) muestra un esquema ilustrativo de los dispositivos preparados en este trabajo fin de grado.

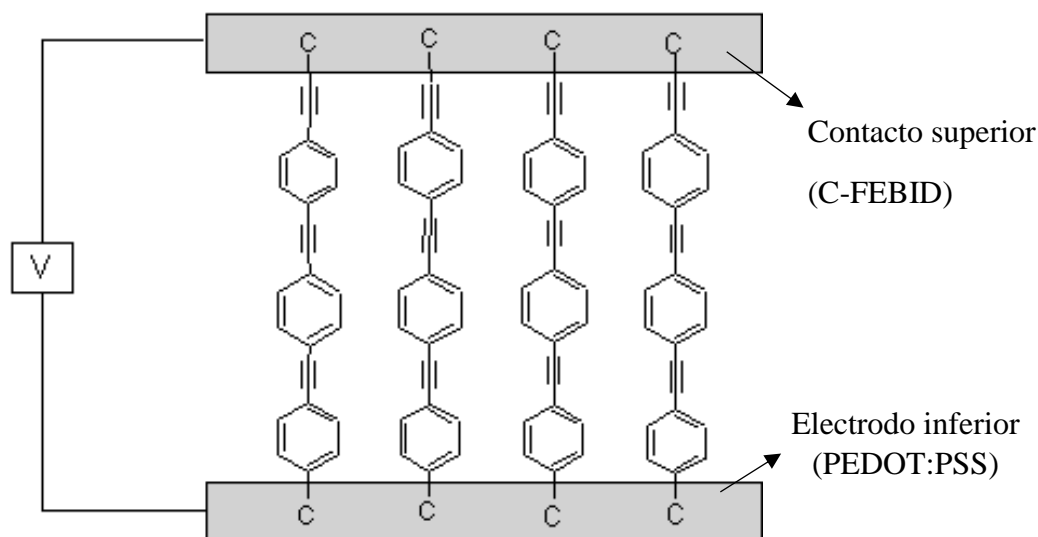


Figura 3. Esquema de un dispositivo basado en la Electrónica Molecularly construido enteramente con carbono. Adaptado de la referencia (16).

2. Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo principal la consolidación de las competencias adquiridas durante el grado en Química por parte de la estudiante que firma este proyecto. Para ello, se ha llevado a cabo un pequeño proyecto de investigación a lo largo del curso 2018-19. Este proyecto se ha realizado en el seno del grupo de investigación Platón donde se ha fomentado el trabajo en equipo y la instrucción en la metodología científica. Se han seguido los protocolos para que el trabajo en el laboratorio se ejecute en condiciones que garanticen la seguridad de la estudiante. También se ha perseguido contribuir a consolidar el pensamiento crítico y riguroso en la interpretación de los resultados obtenidos. Este TFG tiene también entre sus fines contribuir a consolidar habilidades de comunicación a través de la elaboración de la presente memoria y su defensa posterior ante un tribunal.

Además de los objetivos formativos arriba mencionados el proyecto en sí mismo cuenta con un conjunto de objetivos de tipo científico. El objetivo esencial es analizar la viabilidad de fabricar un dispositivo basado en carbono, evitando electrodos metálicos, utilizando las técnicas de *electrografting* y FEBID. En proyectos posteriores estos resultados podrían optimizarse y aplicarse en el campo de la electrónica molecular. Para desarrollar este TFG, la estudiante se ha familiarizado con técnicas fisicoquímicas de fabricación de nanomateriales (método de *electrografting* y *spin-coating*) y su caracterización mediante técnicas electroquímicas (voltametría cíclica, VC) y de microscopía de sonda local (microscopía de fuerza atómica, AFM).

3. Materiales y métodos

Se detallan a continuación los diferentes reactivos y disolventes utilizados, así como los equipos y las técnicas usadas para llevar a cabo este TFG.

3.1 Reactivos y disolventes

En la Tabla I se recogen todos los reactivos y disolventes utilizados con su CAS, proveedor y pureza.

Tabla I. Reactivos y disolventes

Compuesto	CAS	Proveedor	Pureza
4-[(Trimetilsilil)etilil]-anilina	75867-39-9	Sigma-Aldrich	96%
Nitrito de terc-butilo	540-80-7	Sigma-Aldrich	90%
Tetrafluoroborato de tetraetilamonio	429-06-1	Sigma-Aldrich	≥99.0%
Acetonitrilo anhidro (max. 0,001% H ₂ O)	75-05-8	Sigma-Aldrich	99.9%
TMS-OPE-NH ₂ (compuesto 1)	-	*	-

PEDOT:PSS**	Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG Solid Content: 1.0 - 1.3 %		
MylarSheet (125 x 250 mm)	80-1129-39	Sigma-Aldrich	-
ITO (óxido de indio y estaño)	06411-AF	SPI Supplies	-
Cloruro de potasio	7447-40-7	Fluka	99%
Metanol	67-56-1	Fisher Chemical	≥99.9%
Acetona	67-64-1	Fisher Chemical	99.98%
Etanol	64-17-5	VWR Chemicals	99.95%
Agua Mili-Q	7732-18-5	Destilador Facultad	-

*Compuesto sintetizado especialmente para este proyecto en el laboratorio del Prof. Paul J. Low de la Universidad de Western Australia.

**Dispersión de nanopartículas de PEDOT:PSS en agua.

3.2 Instrumentación

- Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N, perteneciente al grupo PLATON y ubicado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias. Se ha empleado una celda electroquímica Metrohm 6.1415.210 acoplada a este equipo.
- Ultrasonidos modelo J.P. Selecta 300068 ubicado en el Departamento de Química Física.
- Balanza Sartorius CP 225D, del grupo PLATON y ubicada en el Departamento de Química Física.
- SPM Multimode 8 de Veeco-Bruker ambiental (AFM) del Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA: lma.unizar.es) ubicado en el edificio I+D+i del Campus Río Ebro.
- Dual Beam Helios Nanolab 650 (FEI) del Laboratorio de Microscopias Avanzadas ubicado en el edificio I+D+i del Campus Río Ebro.

3.3 Sustratos (electrodos de trabajo)

- Grafito de la casa comercial BASi, referencia MF-2012. Abreviado como GC (Glassy Carbon).
- PEDOT:PSS (en forma de películas ultrafinas preparadas en el grupo PLATON a partir del polímero mediante *spin-coating*).

3.4 Electrodo

- Electrodo auxiliar de platino. Metrohm 6.0351.100
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3M KCl. Metrohm 6.0733.100
- Electrodo de referencia no acuoso de Ag/AgNO₃, en acetonitrilo (ACN) con tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEATFB). BASi MF-2062.

3.5 Sondaredox

- Hexacianoferrato (III) de potasio. Scharlau. CAS: 13746-66-2. Pureza: ≥99%

3.6 Síntesis de la sal de diazonio

El uso de sales de diazonio es una ruta bien conocida para funcionalizar la superficie de electrodos basados en carbono y también de electrodos metálicos.¹⁷ El proceso de electrodeposición se basa en la producción de un radical arilo altamente reactivo en la celda electroquímica a partir de la reducción *in situ* del ion diazonio procedente de una amina.¹⁸

La reducción de aminas para la síntesis de sales de diazonio se propuso en 1978¹⁹ y se ha comprobado la viabilidad de realizar esta síntesis en la mismacelda donde posteriormente se realizará el proceso de *electrografting*. Por ello, aquí se ha procedido a la reducción *in situ* de la amina terminal del compuesto TMS-OPE-NH₂ para lo que se introdujeron 20 mL de acetonitrilo anhidro en la celda junto con las siguientes cantidades del resto de reactivos para conseguir las concentraciones indicadas abajo.

- 19,5 mg del compuesto **1** para conseguir una concentración de 2,5 mM.
- 0,66 g de tetrafluoroborato de tetraetilamonio para tener una concentración de 0,1 M. Esta sal previamente tuvo que ser desecada pues es muy higroscópica.
- 20 μ L de nitrito de tertbutilo, que se usa como reductor. Se obtuvo una concentración en la celda de 7,5 mM, tres veces superior a la del compuesto **1** para que no se den reacciones parásitas.

Una vez se tienen todos los reactivos en la celda electroquímica la reacción tiene lugar durante 45 minutos en atmósfera de N₂ y con agitación. La reacción tiene lugar en dos pasos o etapas diferenciadas. En la primera se obtiene el fluoruro de nitrosilo, que es la especie que actúa como reductor, y en la segunda se produce la reducción de la amina a la sal de diazonio. Este mecanismo se muestra en la [Figura 4](#).

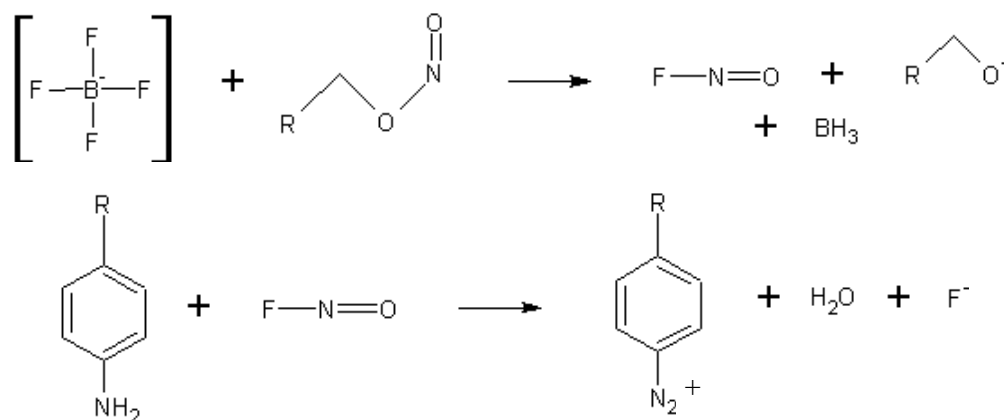


Figura 4. Mecanismo de la síntesis de la sal de diazonio: primero se forma el fluoruro de nitrosilo y posteriormente éste reacciona con la amina.

3.7 Proceso de *electrografting*

Los procesos de *electrografting* en este TFG se han llevado a cabo sobre electrodos de grafito (para el proceso de aprendizaje inicial) y sobre electrodos conductores de PEDOT:PSS (depositados sobre un sustrato base).

Se han realizado 3 ciclos voltamétricos entre los potenciales 0,4 y -0,8 V frente a un electrodo de Ag/Ag⁺ en acetonitrilo (potencial de referencia 0,574 V frente al electrodo normal de hidrógeno) para conseguir un recubrimiento bidimensional total del electrodo, como se demostrará más adelante. Se limpió el sustrato entre cada ciclo para eliminar el material fisisorbido siguiendo el protocolo:

- Lavado con acetonitrilo anhidro.
- Ultrasonidos en Etanol durante 5 minutos.
- Ultrasonidos en Acetona durante 5 minutos.
- Esperar 5 minutos para que se seque completamente.

Todas las reacciones de *electrografting* y caracterizaciones electroquímicas fueron realizadas a una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹, con un paso de potencial de 0,01 V y en todos los casos se realizaron barridos catódicos. Se determinó el área de todos los sustratos utilizados para obtener la densidad de corriente, *j*.

3.8 Deposición del carbono FEBID

La deposición del electrodo superior del dispositivo, que permite cerrar el circuito electrodo/monocapa/electrodo, se ha realizado mediante FEBID usando naftaleno como precursor, permitiendo cubrir áreas perfectamente definidas y controladas (plano y altura).²⁰ Los experimentos se llevaron a cabo en el equipo Helios 650 Dual Beam de la casa comercial FEI sito en la sala blanca del Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza, que es una instalación científico técnica singular del país (ICTS).

Esta deposición tiene lugar en dos pasos: (i) se abre el canal por el que entra el naftaleno en forma gaseosa por diferencia de presión, ya que la cámara donde se encuentra la muestra está a vacío; (ii) después se abre el haz de electrones focalizando en una región concreta para obtener un área perfectamente definida. Los electrones rompen los enlaces de las moléculas de naftaleno y queda así el carbono fijado a la monocapa. En la [Figura 5](#) se muestra un esquema de la deposición de carbono mediante la técnica FEBID.

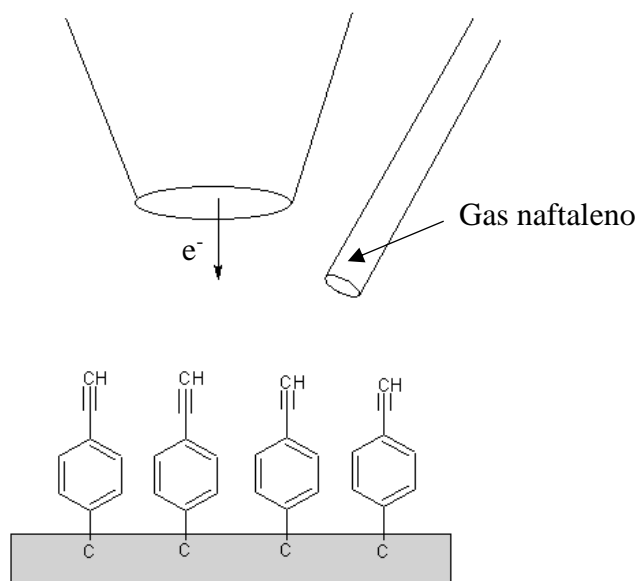


Figura 5. Esquema de la técnica FEBID para la deposición de carbono sobre una monocapa orgánica.

3.9 Caracterización por microscopía de sonda local

Las imágenes de AFM que se muestran en esta memoria han sido obtenidas con un microscopio Multimode 8 (Veeco) equipado con una unidad de control Nanoscope V (Bruker), al aire y a temperatura ambiente, a una velocidad de barrido de 1,0-1,2 Hz. Las muestras se han caracterizado en modo TappingTM utilizando puntas FESP (60-100 kHz, 1-5 N·m⁻¹, Bruker). Para caracterizar las películas formadas por *electrografting*se utilizaron puntas RTESP (271-311 kHz, 40-80 N·m⁻¹, Bruker) operando en modo AFM contacto en un rango de fuerzas de 1-5 μN en zonas diferentes de la superficie modificada. También se caracterizó un sustrato desnudo para poder hacer la comparación entre ambos.

4. Resultados y discusión

La primera parte del proyecto se centró el proceso de aprendizaje de la técnica de *electrografting*, para lo que hice uso de un compuesto comercial (Figura 6), por dos motivos: uno de ellos comparar los resultados obtenidos con la literatura y el otro evitar gastar cantidades importantes del compuesto sintetizado por nuestros colaboradores.

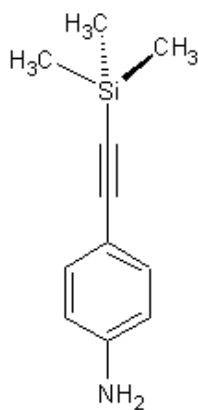


Figura 6. Estructura de la 4-[(trimetilsilil)etnil]-anilina

4.1 Caracterización electroquímica

Como electrodo de trabajo se comenzó usando GC (*glassy carbon* o carbón vítreo) pues es más fácilmente manejable, conlleva una preparación más sencilla y son electrodos que pueden utilizarse muchas veces (tras el adecuado sistema de limpieza de su superficie) por lo que resultan muy convenientes para comenzar el aprendizaje de esta técnica. Para la utilización del electrodo de GC, previamente se limpió frotándolo sobre una mezcla de alúmina y agua Milli-Q (haciendo formas de infinitos). Se eliminan así las sustancias que anteriormente hayan quedado depositadas al ejercer un efecto abrasivo sobre la superficie.

En la [Figura 7](#) se muestran los voltamperogramas obtenidos para la 4-trimetilsilil-etnil-anilina. Al realizar el primer ciclo (voltamograma negro en la Figura 7) se ve claramente el pico de reducción de la sal de diazonio. En el segundo ciclo desaparece el pico de reducción pues ya se ha depositado la película sobre el sustrato y lo ha bloqueado impidiendo ulteriores procesos electroquímicos. Los voltamperogramas obtenidos son acordes a la literatura.²¹

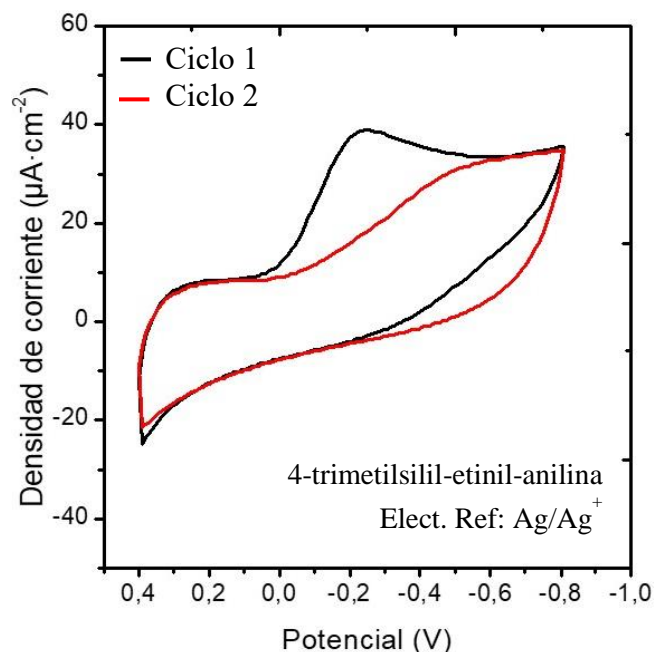


Figura 7. Voltamperogramas para el proceso de *electrografting* de la 4-trimetilsilil-etinil-anilina sobre electrodo de GC.

Para estudiar el grado de bloqueo del sustrato obtenido, lo que proporciona información sobre el empaquetamiento y la posible presencia de poros o huecos en la película, se ha realizado un estudio electroquímico, sumergiendo el electrodo de GC cubierto por la película depositada mediante *electrografting*, en una disolución de hexacianoferrato (III) de potasio en agua y en presencia de un electrolito inerte (KCl). Este compuesto actuará en este caso a modo de sonda de redox. Su electroquímica es bien conocida y los picos redox de reducción y oxidación de esta sonda deberían observarse correctamente en un electrodo desnudo y desaparecer en electrodos perfectamente cubiertos por una película bien empaquetada.²²

En la [Figura 8](#), para un electrodo de GC desnudo, se observan perfectamente el pico de reducción del hexacianoferrato (III) para generar el hexacianoferrato (IV) y el consiguiente proceso de oxidación. En cambio, no se observan dichos picos en el electrodo cubierto por una película mediante un proceso de *electrografting* (en dos ciclos) de la sal de diazonio generada a partir de la 4-trimetilsilil-etinil-anilina. Este resultado es indicativo de que el electrodo se encuentra totalmente recubierto pues la película formada impide el paso de la sonda redox para alcanzar la superficie del electrodo.

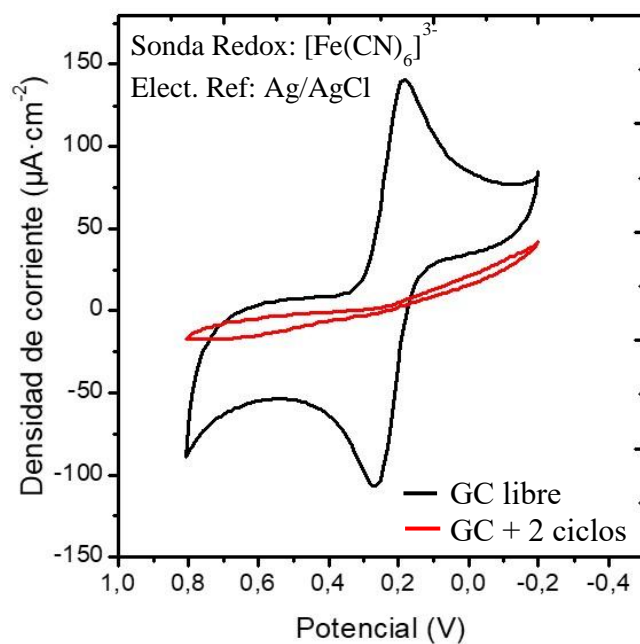


Figura 8. Voltamperogramas para analizar el bloqueo del electrodo tras el proceso de *electrografting* de la 4-trimetilsilil-etinil-anilina sobre GC (dos ciclos). Como sonda electroquímica se usó hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

Una vez familiarizada con el proceso de *electrografting* y las condiciones experimentales óptimas para la 4-trimetilsilil-etinil-anilina se comenzó a trabajar con la molécula objetivo de este trabajo fin de grado, TMS-OPE-NH₂, siguiendo un procedimiento similar al anterior, pero empleando ya los electrodos de PEDOT:PSS en los que estamos interesados. En la [Figura 9](#) se observan los voltamperogramas obtenidos para el proceso de *electrografting* de esta molécula, utilizando como electrodo de trabajo el sustrato PEDOT:PSS (depositado a su vez sobre una lámina de Mylar).

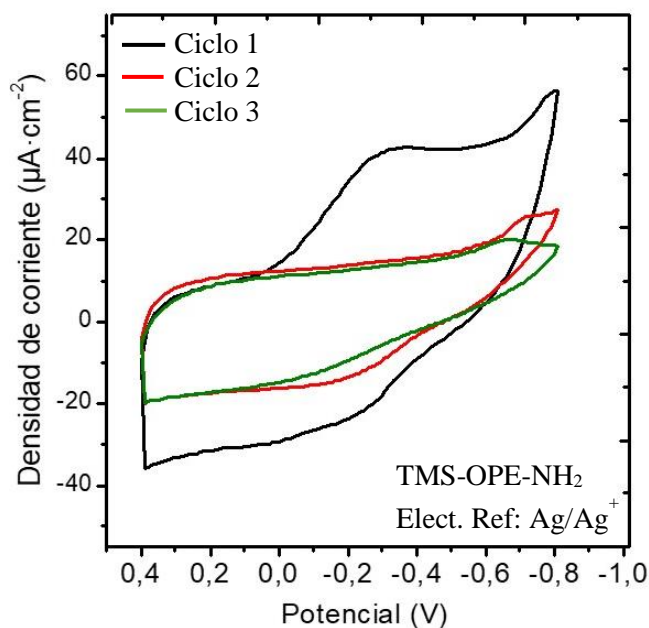


Figura 9. Voltamperogramas para el proceso de *electrografting* de TMS-OPE-NH₂ sobre Mylar/PEDOT:PSS.

Se ve como a partir del segundo ciclo ([Figura 9](#)) el sustrato se encuentra bloqueado ya que el pico de reducción de la sal de diazonio ha desaparecido y al realizar un tercer ciclo no hay prácticamente variación en la densidad de corriente, indicativo de que no ha habido deposición de más moléculas sobre el electrodo.

Obtenida la película sobre el sustrato se procedió a la caracterización electroquímica con hexacianoferrato (III) de potasio para descartar la presencia de huecos en la película depositada por *electrografting*. Este voltamperograma se muestra en la [Figura 10](#). Ésta indica que tras los tres ciclos empleados en el proceso de *electrografting* se obtiene una película compacta y sin huecos o poros, ya que el electrodo queda totalmente bloqueado tras depositar la película.

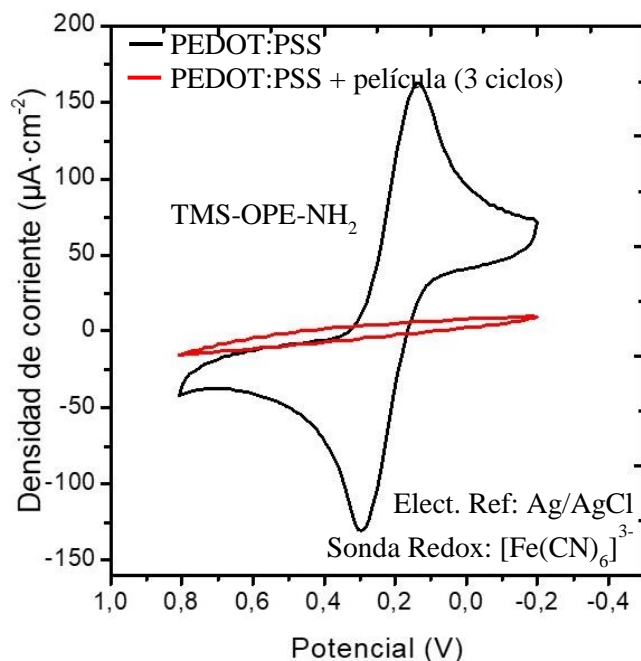


Figura 10. Voltamperogramas registrados utilizando como electrodo de trabajo la película depositada por *electrografting* a partir de TMS-OPE-NH₂ sobre un electrodo de Mylar/PEDOT:PSS utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M. Se compara con el electrodo de Mylar/PEDOT:PSS desnudo.

A efectos comparativos, y debido a problemas que describo más adelante (calentamiento observado durante la deposición del electrodo superior con carbono amorfo mediante la técnica FEBID), se realizó también el proceso de *electrografting* utilizando como electrodo inferior PEDOT:PSS sobre electrodos de ITO (óxido de indio y estaño) ya que, al ser un buen conductor térmico, puede suponer mejoras en la última parte de la construcción del dispositivo. Por ello, aunque aquí sacrificamos la flexibilidad del sustrato, mantenemos su transparencia y sobre todo, nos permitirá evaluar si los problemas descritos más adelante se deben, como suponemos, a la baja conductividad térmica del Mylar. En la [Figura 11](#) se muestran los voltamperogramas obtenidos a partir de la molécula TMS-OPE-NH₂ (concentración 1 mM para no gastar molécula). Se observa un comportamiento similar al de los sustratos en los que el PEDOT:PSS se había dispersado sobre Mylar, como cabía esperar; en el primer ciclo (voltamperograma negro en la Figura 11) se observa el pico de reducción de la sal de diazonio, pero desaparece los ciclos siguientes. Esto implica que el electrodo se ha bloqueado y no se produce deposición de más molécula.

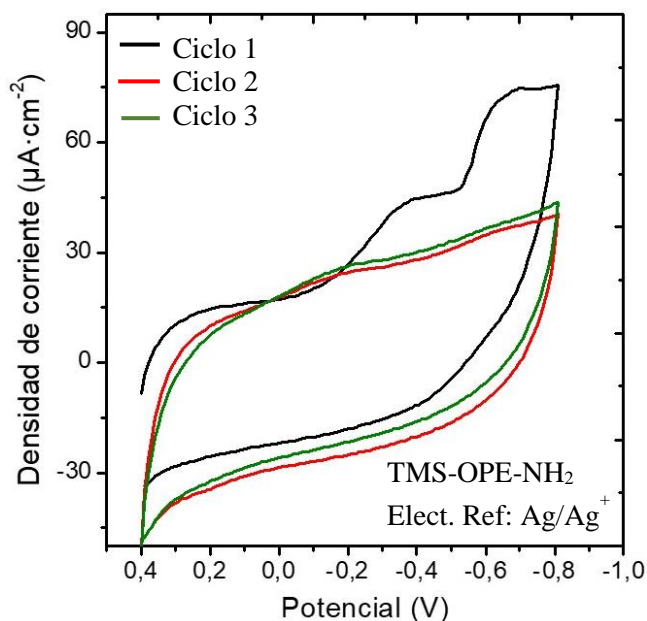


Figura 11. Voltamperogramas para el proceso de *electrografting* de TMS-OPE-NH₂ sobre ITO/PEDOT:PSS.

Al igual que en el resto de los sustratos, se caracterizó electroquímicamente la monocapa mediante una sonda redox de hexacianoferrato (III) de potasio. La [Figura 12](#) muestra como para el electrodo desnudo (voltamperograma negro) aparecen los picos de reducción y oxidación y como desaparecen para un sustrato modificado mediante *electrografting* utilizado como electrodo de trabajo.

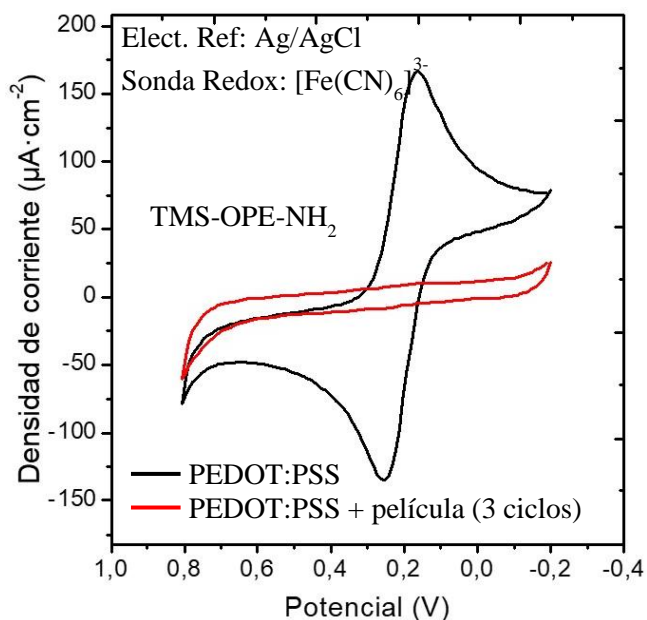


Figura 12. Voltamperogramas registrados utilizando como electrodo de trabajo la película depositada por *electrografting* a partir de TMS-OPE-NH₂ sobre un electrodo de

ITO/PEDOT:PSS utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

4.2 Caracterización por microscopía de sonda local

La caracterización de las películas depositadas por *electrografting* sobre los sustratos de PEDOT:PSS se ha realizado también mediante microscopía de fuerza atómica, como técnica complementaria a la voltametría cíclica. Mediante esta caracterización pretendemos analizar la topografía de las monocapas obtenidas, descartar la presencia de crecimientos tridimensionales (la voltametría sólo nos informa de la presencia de poros o huecos, pero no de defectos 3D), y determinar la rugosidad de las películas obtenidas por *electrografting*, lo que es un parámetro clave ya que buscamos la generación de monocapas muy homogéneas, con rugosidades muy bajas.

La Figura 13 muestra imágenes AFM representativas del electrodo de Mylar/PEDOT:PSS aún sin funcionalizar y tras la deposición de la película por *electrografting* de OPE-TMS. Puede apreciarse un cambio en la topografía de la muestra cuando la monocapa está depositada sobre el PEDOT:PSS. Las imágenes AFM obtenidas indican que película depositada por *electrografting* es muy homogénea no apreciándose crecimientos 3D significativos.

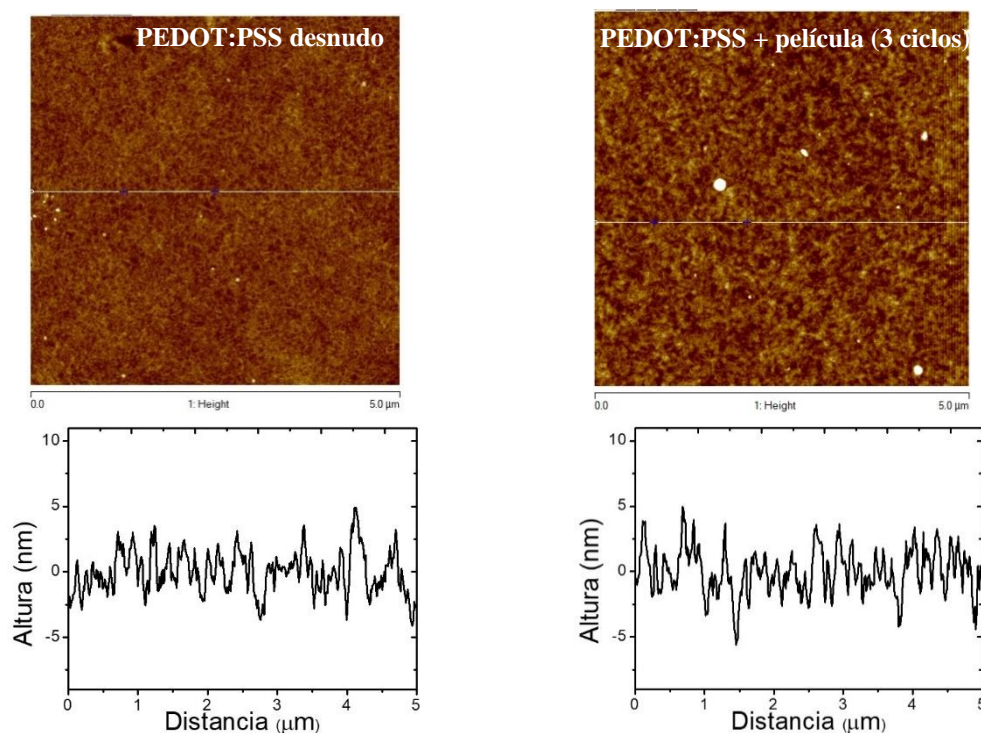


Figura 13. Imágenes de AFM de un sustrato Mylar/PEDOT:PSS desnudo (antes de depositar la película) y de un sustrato Mylar/PEDOT:PSS modificado con una monocapa de TMS-OPE-NH₂ depositada por *electrografting* mediante 3 voltamperogramas y el perfil de alturas para la línea en blanco de la imagen.

Del estudio de las imágenes de AFM obtenidas se ha determinado la rugosidad de ambas y se ha comprobado como la deposición de una monocapa aumenta la rugosidad de los sustratos, lo que es lógico, pero aun así la rugosidad se mantiene en valores bajos. Estos datos se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Rugosidad de un sustrato Mylar/PEDOT:PSS desnudo y un sustrato Mylar/PEDOT:PSS modificado con una monocapa depositada por *electrografting*.

Muestra	Rugosidad (nm)
Mylar/PEDOT:PSS	$1,08 \pm 0,03$
Mylar/PEDOT:PSS + película (3 ciclos)	$1,59 \pm 0,02$

También se caracterizaron mediante esta técnica sustratos de PEDOT:PSS en ITO. En la Figura 14 se muestra una imagen AFM del electrodo desnudo de ITO/PEDOT:PSS. Del análisis de la imagen de AFM se ha determinado la rugosidad del electrodo ITO/PEDOT:PSS, que tiene un valor de $1,53 \pm 0,03$ nm, es decir, razonablemente bajo para la aplicación buscada, lo que abre, *a priori*, la puerta al uso de este tipo de sustratos para la fabricación de dispositivos electrodo/monocapa/electrodo.

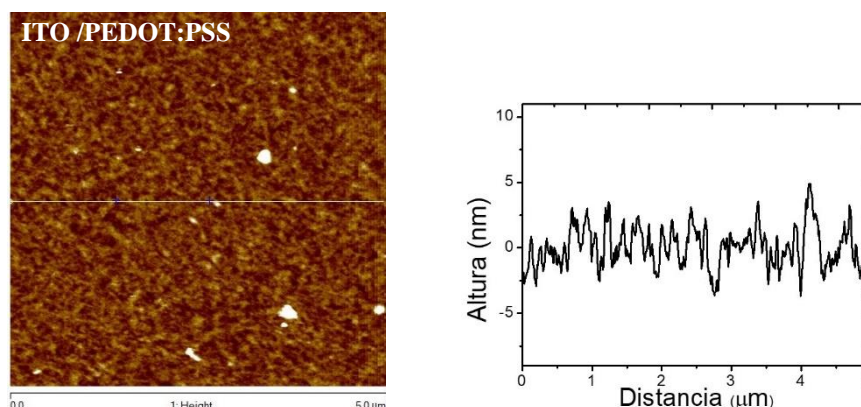


Figura 14. Imagen de AFM de un sustrato desnudo de ITO/PEDOT:PSS y el perfil de alturas para la línea en blanco de la imagen.

Tras la fabricación de estos nuevos sustratos se procedió a la deposición de la película depositada por *electrografting* sobre electrodos de ITO/PEDOT:PSS. En la Figura 15 se muestra una imagen de AFM representativa, en la cual se puede ver como en este caso se producen crecimientos tridimensionales acusados y que resultan en una alta rugosidad de la muestra ($3,36 \pm 0,05$ nm).

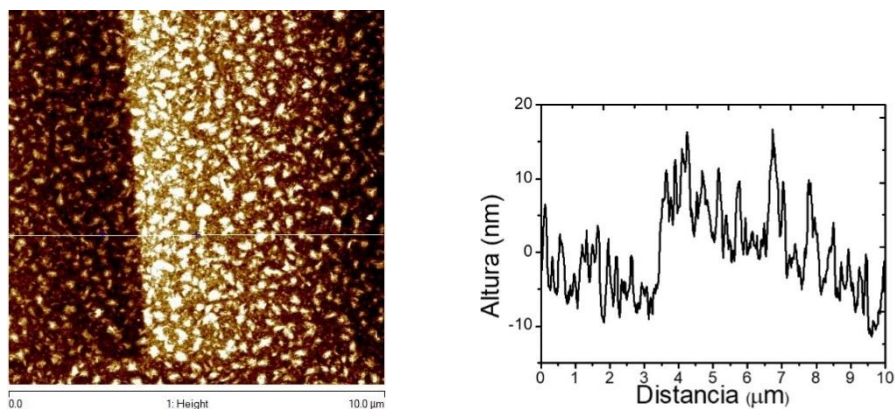


Figura 15. Imagen AFM de un sustrato ITO/PEDOT:PSS modificado con una película por *electrografting* a partir del de TMS-OPE-NH₂ depositada mediante 3 ciclos voltamétricos y el perfil de alturas para la línea en blanco de la imagen.

Resulta interesante observar como el cambio del sustrato base resulta en un cambio tan relevante en la morfología y características de las películas, que en este caso han resultado en formación de estructuras tridimensionales que no hacen viable su uso para la aplicación buscada. Cabe subrayar también que una de las dos técnicas empleadas para caracterizar los sustratos, la voltametría cíclica, tanto en Mylar/PEDOT:PSS/película depositada por *electrografting* como en ITO/PEDOT:PSS/película depositada por *electrografting* nos indicaba un bloqueo total del electrodo, no nos informaba en cambio sobre la presencia de crecimientos 3D. Respecto a la interpretación sobre los crecimientos 3D observados, no tenemos una explicación clara, y se están ensayando distintos experimentos para elucidar lo que sucede. Sospechamos que está relacionado con la existencia de distintos canales de conducción en la película de PEDOT:PSS sobre sustratos conductores de la corriente eléctrica frente a una conducción más homogénea en el PEDOT:PSS cuando está depositado sobre un material aislante, pero se trata sólo de una hipótesis, que habrá que fundamentar, o desechar.

4.3 Deposición de carbono FEBID

Para la deposición del sustrato superior sobre la monocapa depositada por *electrografting* se ha utilizado la técnica FEBID, sometiendo las muestras a diferentes intensidades del haz de electrones intentando así optimizar las condiciones para conseguir el crecimiento de carbono sobre la monocapa.

Las muestras con los depósitos de carbono obtenidos por FEBID fueron caracterizadas por AFM. Se realizaron ensayos a diferentes intensidades para el haz de electrones, 0,2 nA, 3,2 nA y 6,4 nA, durante treinta minutos a 5 kV. Tras los ensayos tanto con sustratos desnudos como con sustratos con monocapas depositadas por *electrografting* se observó que el polímero (Mylar) utilizado como soporte para

depositar el electrodo inferior de PEDOT:PSS se deformaba. Hemos atribuido este hecho a su poca conductividad térmica, lo que resultaba en surcos y hundimientos (eliminación de material de la superficie) sobre la muestra en lugar de una deposición eficiente y controlada. En la [Figura 16](#) se muestra el hundimiento producido en el sustrato de PEDOT:PSS al depositar carbono con FEBID utilizando 5 kV de electrones de 3,2 nA acompañado de un perfil de alturas que se corresponde con la sección marcada en blanco la imagen de AFM.

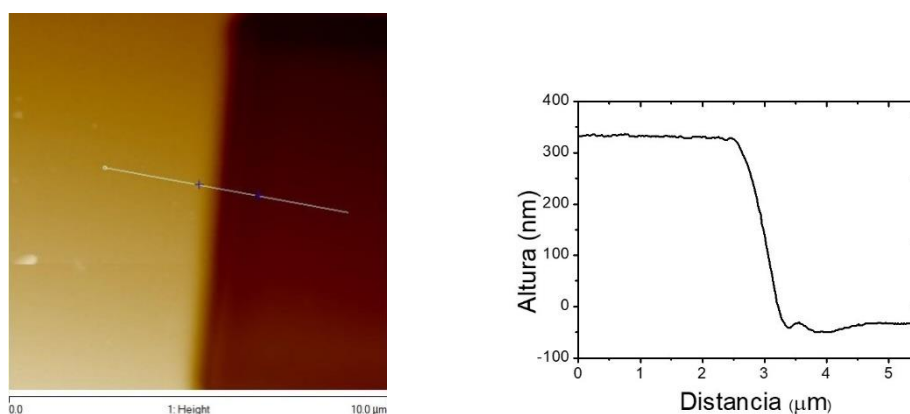


Figura 16. Imagen de AFM de un sustrato Mylar/PEDOT:PSS desnudo con deposición de carbono mediante FEBID con una corriente de 3,2 nA y el perfil de alturas para la línea en blanco de la imagen.

Los resultados obtenidos parecen indicar que los electrones del haz usado para descomponer el naftaleno resultan en un calentamiento del sustrato que, al tener una baja conductividad térmica, resulta en su deformación. Este estudio ha descartado el uso de la técnica de FEBID empleando sustratos poliméricos de baja conductividad térmica como el Mylar. Para, por un lado, corroborar esta hipótesis, y por otro lado, abrir una nueva línea de trabajo vistos los problemas con el Mylar, se decidió cambiar el soporte polimérico por ITO, que, aunque ya no permite la construcción de dispositivos totalmente basados en carbono, sigue siendo transparente y tiene suficiente conductividad térmica²³ como para evitarlos problemas aparecidos con el Mylar. La deposición de PEDOT:PSS sobre ITO ya ha sido estudiada con anterioridad con buenos resultados²⁴ lo que reforzó tomar esta dirección en el proyecto.

La [Figura 17](#) muestra las diferentes deposiciones de carbono FEBID sobre ITO/PEDOT:PSS observándose en este caso como sí se han producido crecimientos, aunque no de manera regular, lo que requerirá procesos ulteriores de optimización.

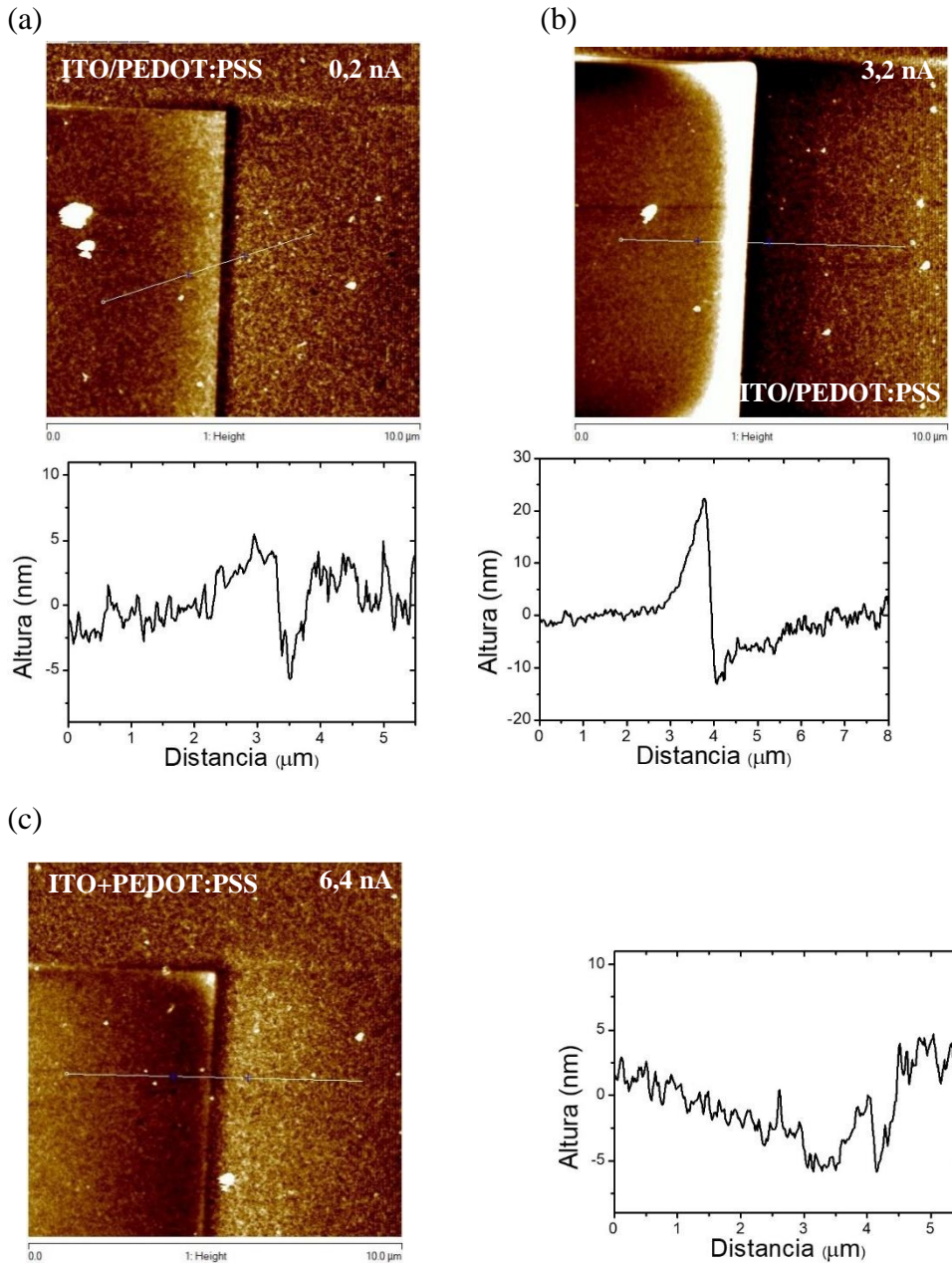


Figura 17. Imágenes de AFM y el perfil de alturas para la línea en blanco en sustratos de ITO/PEDOT:PSS con deposición de carbono mediante FEBID con corrientes de: a) 0,2 nA, b) 3,2 nA y c) 6,4 nA.

Se ve como para todas las corrientes se produce una penetración del haz de electrones de unos pocos nanómetros en el sustrato de PEDOT:PSS en la zona borde inicial del proceso y posteriormente se deposita el carbono. Se observa que esta deposición no proporciona una forma regular. Si comparamos estas imágenes con las obtenidas tras la exposición de la muestra solo al haz de electrones (sin inyectar naftaleno y por tanto sin deposición de carbono) (Figura 18) podemos observar de forma más clara la eliminación de material que se produce en el sustrato. Sospechamos que, aunque la situación mejora notablemente respecto a los sustratos Mylar/PEDOT:PSS, que se destruían por efecto térmico, es necesario optimizar las características del polímero conductor

(PEDOT:PSS), probablemente dopándolo para hacerlo más conductor térmico, o bien utilizando otras estrategias diferentes para la deposición del electrodo superior (por ejemplo recubrimiento con grafeno mediante procesos húmedos de deposición de láminas de éste de tamaño controlado).

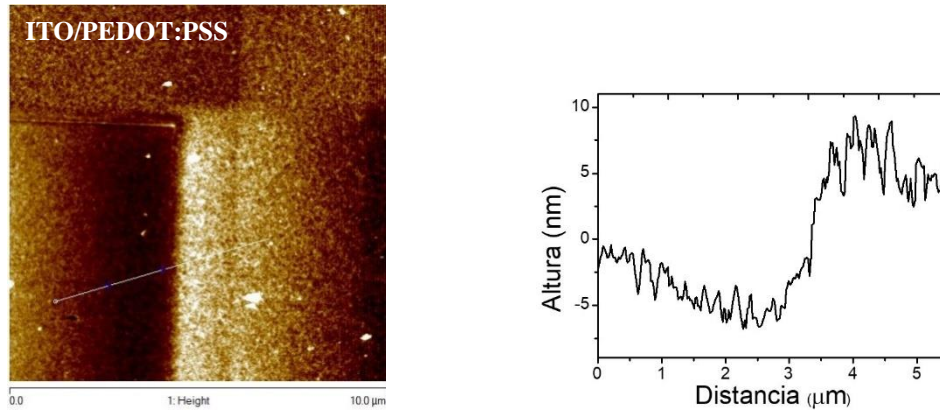


Figura 18. Imagen AFM de un sustrato de ITO/PEDOT:PSS expuesto a un haz de electrones de 3,2 nA durante 6 minutos y el perfil de alturas para la línea en blanco de la imagen.

5. Resumen, conclusiones y perspectivas futuras

A lo largo de esta memoria se ha descrito el proceso seguido para la preparación de películas de un material orgánico mediante la técnica electroquímica de *electrografting* obteniéndose monocapas compactas ancladas mediante enlaces covalentes a electrodos de PEDOT:PSS, determinando a su vez su topografía y la rugosidad obtenida. Se ha corroborado con voltametría cíclica y microscopía de fuerza atómica (AFM) la viabilidad de fabricar películas sobre sustratos basados en carbono y la obtención de monocapas altamente empaquetadas, homogéneas y libres de defectos tridimensionales.

Se ha continuado con la deposición de un electrodo superior de carbono mediante la técnica FEBID. Se ha encontrado que los sustratos de Mylar/PEDOT:PSS no permiten el crecimiento de carbono sobre la monocapa mediante FEBID debido al calentamiento del Mylar y su deformación. La deposición de carbono sobre sustratos de ITO/PEDOT:PSS sí ha permitido la deposición del electrodo superior mediante C-FEBID, aunque será necesaria una optimización ulterior del proceso. Esta situación nos cierra la puerta a la fabricación de dispositivos Mylar/PEDOT:PSS/monocapa/C-FEBID pero quizá sea posible la fabricación de ITO/PEDOT:PSS/monocapa/C-FEBID tras un proceso de optimización o bien, si esto se descartase en un futuro convendrá explorar otras metodologías para la deposición de un electrodo superior de base carbonosa si queremos utilizar PEDOT:PSS como electrodo inferior. Queda entonces abierto el camino a dos posibles soluciones de cara a futuro: (1) Buscar alternativas a la deposición del electrodo superior que no supongan un calentamiento/deterioro de la muestra (por ejemplo, deposición de láminas de grafeno) o (2) pensar en electrodos inferiores basados en carbono con una buena conductividad térmica (por ejemplo grafeno que posibiliten la fabricación de dispositivos transparentes y flexibles) y depositar el electrodo superior por C-FEBID.

La realización de este trabajo me ha permitido aprender nuevas técnicas y métodos de trabajo en un laboratorio químico y a pesar de ser un trabajo tutorizado considero que uno de los objetivos alcanzados es haber adquirido un grado significativo de autonomía en el laboratorio. Haber afianzado mi espíritu crítico, capacidad para interpretar los datos obtenidos en el laboratorio y mejorado mis capacidades de comunicación oral y escrita son otros resultados que valoro muy positivamente del trabajo realizado.

6. Bibliografía

- (1) McCreery, R.L. Effects of electronic coupling and electrostatic potential on charge transport in carbon-based molecular electronic junctions. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, 7, 32–46
- (2) Hsu, L. Y.; Jin, B. Y.; Chen, C. H.; Peng, S. M. Reaction: New Insights into Molecular Electronics. *Chem.* **2017**, 3, 378-379
- (3) Xin, N.; Guo, C. Catalyst: the renaissance of molecular electronics. *Chem.* **2017**, 3, 373-379
- (4) Xin, N.; Guan, J.; Zhou, C.; Chen, X.; Gu, C.; Li, Y.; Ratner, M. A.; Nitzan, A.; Stoddart, J. F.; Guo, X. Concepts in the design and engineering of single-molecular electronic devices. *Nat. Rev. Phys.* **2019**, 1, 211-230
- (5) Hurley, B. L.; McCreery, R. L. Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, B252-B259
- (6) Irimia-Vladu, M. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 588-610
- (7) Gao, M.; Shih, C.-C.; Pan, S.-Y.; Chueh, C.-C.; Chen, W.-C. Advances and challenges of green materials for electronics and energy storage applications: from design to end-of-life recovery. *J. Mater. Chem. A.*, **2018**, 6, 20546-20563
- (8) Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A.S.; Jarezic-Renault, N.; Donnet, C.; Garrelie, F.; Chaix, C. Robust electrografting on self-organized 3D graphene electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 1424–1433
- (9) Su, T. A.; Neupane, M.; Steigerwald, M. L.; Venkataraman, L.; Nuckolls, C. Chemical principles of single-molecule electronics. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 16002
- (10) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Chemical modification of semiconductor surfaces for molecular electronics. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 4288-4286
- (11) Cea, P.; Ballesteros Luz, M.; Martín, S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *Nanofabrication*, **2014**, 1, 96-117
- (12) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale electronics: from concept to function. *Chem. Rev.* **2016**, 7, 4318-4440
- (13) Haick, H.; Cahen, D. Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world. *Prog. Surf. Sci.* **2008**, 83, 217-261
- (14) Perez-Roldan, M.J.; Mulders, J.J.L.; Trompenaars, P.H.F. C-FEBID etching mask and C-FEBID in-situ removal; enabling a new micro- and nano fabrication route. *Microelectron. Eng.* **2018**, 201, 22–25

- (15) Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low, P. J.; De Teresa, J. M.; Cea, P. All-carbon electrode molecular electronic devices based on Langmuir-Blodgett monolayers. *Small*, **2017**, 13, 1603207
- (16) McCreery, R.L; Wu, J.; Kalakodimiw, R. P. Electron transport and redox reactions in carbon-based molecular electronic junctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2572–2590
- (17) Menanteau, T; Dias, M; Levillain, E; Downard, A. J; Breton, T. Electrografting via diazonium chemistry: the key role of the aryl substituent in the layer growth mechanism. *J. Phys. Chem. C*. **2016**, 120, 4423–4429
- (18) Pinson, J.; Podvoricab, F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 429-439
- (19) Doyle, M. P.; Bryker, W. J. Aryl nitrite-metal halide deamination reactions. Direct synthesis of arene diazonium tetrafluoroborate salts from aromatic amines, tert-butyl nitrite, and boron trifluoride etherate in anhydrous media. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1572-1574
- (20) Sala, L.; Szymanska, I. B.; Dablemont, C.; Lafosse, A.; Amiaud, L. Response under low-energy electron irradiation of a thin film of a potential copper precursor for focused electron beam induced deposition (FEBID). *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 57-65
- (21) Baranton, S.; Bélanger, D. In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 6961-6967
- (22) Cea, P.; Martín, S.; González-Orive, A.; Osorio, H. M.; Quintín, P.; Herrero, L. Nanofabrication and electrochemical characterization of self-assembled monolayers sandwiched between metal nanoparticles and electrode surfaces. *J. Chem. Ed.* **2016**, 93, 1441-1445
- (23) Olso, D.; Rost, C.; Gaskins, J.; Szwejkowski, C.; Braun, J.; Hopkins, P. E. Size effects on the cross-plane thermal conductivity of transparent conducting indium tin oxide and fluorine tin oxide thin films. *IEEE*, **2019**, 9, 51-57
- (24) Yang, W.; Wu, J.; Fan, O. H.; Wen, L. Transparent and ultra-flexible PEDOT:PSS/ITO/Ag/ITO on parylene thin films with tunable properties. *Proc. SPIE 10919*, **2019**, 109191W