



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza



Nanofabricación de dispositivos con aplicaciones en electrónica molecular

Trabajo de fin de grado

Autor:

José María Bonastre Álvarez

Director:

Dr. Santiago Martín Soláns

Zaragoza, 28 de junio de 2019

Índice

1. Resumen/Abstract	
2. Introducción	1
3. Objetivos y planteamientos del trabajo	2
4. Parte experimental	3
4.1. Material	3
4.1.1. Compuesto objeto de estudio	3
4.1.2. Tipos de sustratos y reactivos utilizados	4
4.2. Técnicas usadas para la fabricación de monocapas	4
4.2.1. Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)	4
4.2.2. Técnica de autoensamblaje (SA)	5
4.3. Técnicas de caracterización	5
4.3.1. Isotermas de presión superficial frente a área por molécula	5
4.3.2. Isotermas de potencial superficial frente a área por molécula	6
4.3.3. Microscopia del ángulo de Brewster (BAM)	6
4.3.4. Espectroscopia de reflexión ultravioleta-visible	7
4.3.5. Microscopia de fuerza atómica AFM	7
4.3.6. Voltametría cíclica (VC)	7
4.3.7. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	8
4.3.8. Espectroscopia ultravioleta-visible	8
4.3.9. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	9
5. Resultados y discusión	10
5.1. Estudio en disolución	10
5.2. Fabricación y caracterización de monocapas de Langmuir y Langmuir-Blodgett	11
6. Conclusiones	24
7. Bibliografía	25

1. Resumen

Los dispositivos electrónicos son usados en todo el mundo y su mejora y optimización viene acompañado de avances en todos los ámbitos de la sociedad. Uno de los resultados de esa optimización es su miniaturización, que hace que sean cada vez más eficientes y manejables.

La electrónica molecular se presenta como una de las alternativas más prometedoras para continuar esta miniaturización, y consiste en el uso de moléculas unidas a electrodos metálicos como base de funcionamiento de los componentes electrónicos. Se pueden emplear moléculas individuales o ensamblajes moleculares (monocapas), pudiendo tener estos últimos unos efectos en la funcionalidad de las moléculas como consecuencia de la formación de agregados moleculares.

En este TFG se estudia la efectividad de un compuesto que forma dichos agregados moleculares bidimensionales y qué variaciones estructurales se observan en la monocapa formada según se use la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) o el autoensamblaje. Para ello se han empleado una serie de técnicas de caracterización para comprobar la estabilidad, homogeneidad y orientación molecular de la monocapa formada. Se ha demostrado que el uso de la técnica LB da lugar a la formación de estructuras bidimensionales las cuales permiten un transporte de carga anisotrópico en dispositivos electrónicos, mientras que en la técnica de autoensamblaje no.

Abstract

Electronic devices are used all around the world, and its improvement and optimization involves advances in all aspects of society. One of the results from this optimization is its miniaturization, which makes them increasingly efficient and manageable.

Molecular electronic is presented as one of the most promising alternatives to continue this miniaturization, and it consists in the use of molecules linked to metallic electrodes as a basis of operation of the electronic components. Individual molecules or arrays can be used, the latter having effects on the functionality of the molecules as a consequence of the formation of molecular aggregates.

In this FWG the effectiveness of a molecule that forms those bidimensional molecular aggregates is studied, alongside with which structural variations are observed in the monolayer formed according to the Langmuir-Blodgett technique (LB) or the self-assembly technique. For that purpose a varied range of characterization techniques have been used to test the stability, homogeneity, and molecular orientation of the formed monolayer. It has been proved that the use of the LB technique results in the formation of bidimensional structures which allow an anisotropic charge flow in electronic devices; whereas the self-assembly technique does not allow it.

2. Introducción

Actualmente, el uso de los dispositivos electrónicos está totalmente extendido en el mundo ya sea para uso personal (entretenimiento, comunicaciones...) o para labores de investigación, desarrollo y producción. Los dispositivos electrónicos son componentes que conducen y regulan el flujo de electrones, con el fin de que los sistemas electrónicos (transistores, condensadores, diodos...) puedan recibir, generar, transformar y almacenar información.

Desde la aparición del primer circuito integrado en 1959, la demanda de dispositivos con un funcionamiento más rápido, mayor capacidad de almacenamiento y en general con mejores prestaciones y mayor rendimiento, ha impulsado la investigación hacia la optimización de las propiedades de los dispositivos electrónicos ⁽¹⁾. El resultado, una revolución tecnológica, ya que se pasó en 1971 de un procesador que contenía 2300 transistores, a la actualidad, donde se trabaja con microprocesadores que integran más de 700 millones de transistores ⁽²⁾. El cofundador de "Intel Corporation", Gordon Moore predijo en 1965 que el número de transistores que conforman un circuito integrado se duplicaría cada dos años. Esta tendencia histórica se conoce como ley de Moore ⁽³⁾.

Como consecuencia de esta ley, los dispositivos son cada vez más pequeños, mejorando así su rapidez y su rendimiento (disminución de la relación entre la energía necesaria para su funcionamiento y el número de funciones en él incluidas). Para continuar con este progreso, la ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) marcó dos puntos a seguir. El primero es el llamado "More Moore", que promueve continuar con la miniaturización de los elementos digitales de estos dispositivos. La segunda, "More than Moore", demanda la diversificación de funciones de los dispositivos construidos a partir de semiconductores ⁽⁴⁾.

La mejora de las técnicas de producción y la nanotecnología han permitido que actualmente la tecnología CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) siga siendo la más empleada en la fabricación de dispositivos electrónicos de Silicio. El creciente proceso de miniaturización limita el uso de este elemento a partir de 10 nm, ya que se pierde la naturaleza semiconductor por la modificación de la estructura de bandas que presenta en estado sólido.

Debido a estas limitaciones, se buscan alternativas que permitan avanzar con el proceso de miniaturización. Una de ellas es la **electrónica molecular**, que emplea compuestos orgánicos como base del funcionamiento de los componentes electrónicos, lo que permitirá trabajar en la escala nanométrica y de este modo, continuar con el proceso de miniaturización demandado por la sociedad actual. Además, dado que las propiedades eléctricas son intrínsecas a dichos compuestos, es posible desarrollar dispositivos electrónicos específicos, mediante la síntesis de moléculas con propiedades concretas. Para su construcción, se disponen las moléculas entre dos electrodos metálicos, formando estructuras laminares y permitiendo el paso de corriente entre los electrodos. Se cumple así con la tendencia More Moore, ya que se continúa con la miniaturización de los componentes digitales; y con la de More than Moore, puesto que las propiedades de las moléculas permiten que estos dispositivos puedan disponer de funcionalidades nuevas y específicas.

La construcción de estos dispositivos puede realizarse empleando una única molécula, o por medio de ensamblajes moleculares (o monocapas) ⁽⁵⁾. Ambas son válidas a nivel de laboratorio, pero actualmente es inviable integrar en el mercado dispositivos basados en moléculas aisladas debido a la complejidad del proceso. El uso de monocapas facilita en gran medida ese proceso de fabricación y sí que sería posible llevar ese proceso a escala industrial. Sin embargo, dentro de estas monocapas son posibles las interacciones intermoleculares que pueden producir alteraciones en las propiedades intrínsecas de transporte de carga de esas moléculas.

La formación de ensamblajes moleculares conlleva interacciones intermoleculares las cuales pueden dar lugar a la formación de agregados bidimensionales (2D) J o H ⁽⁶⁾. En los agregados J se produce un cambio en la banda de absorción de la molécula respecto a la que tenía antes de formar dichos agregados, desplazándose a mayores longitudes de onda (por lo que también se le conoce a este cambio como “red shift”). Este cambio puede verse influido por el efecto del disolvente, determinados aditivos o la concentración del compuesto que resultan en su organización en agregados moleculares. Surgen por las interacciones pi-pi entre las distintas unidades cromóforas que se disponen en uniones de tipo “cabeza-cola”. Los agregados H en cambio, sufren un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, y su efecto se conoce también como “blue shift”. En este caso, las unidades cromóforas se disponen de forma casi paralela.

3. Objetivos y planteamientos del trabajo

3.1. Objetivos académicos: El trabajo de fin de grado tiene como objetivo demostrar las competencias adquiridas por el estudiante a los largo del grado, mostrando su capacidad de:

- Desenvolverse con suficiencia en el laboratorio.
- Búsqueda de bibliografía científica de forma clara y rigurosa.
- Redactar una memoria que demuestre los conocimientos adquiridos en la elaboración del trabajo.
- Defender la memoria ante un tribunal.

3.2. Objetivos didácticos: Este trabajo también busca aportar conocimientos y habilidades que sirvan al estudiante en el futuro:

- Autonomía en el trabajo de laboratorio
- Integración en el entorno de un grupo de investigación científica.
- Conocimientos específicos sobre nanoestructuras y fenómenos superficiales:
 - Técnica de Langmuir-Blodgett y autoensamblaje para la fabricación de monocapas.
 - Técnicas de caracterización superficiales.
 - Familiarización con la metodología y el equipo de trabajo en un laboratorio de investigación nanotecnológico.

3.3. Objetivos científicos: El objetivo de este trabajo es investigar las ventajas del uso de compuestos orgánicos como cuerpo de dispositivos electrónicos; y más concretamente:

- Su capacidad de formar monocapas uniformes y homogéneas.

- La posibilidad de transferir las monocapas a sustratos metálicos de forma eficiente.
- La capacidad de formar enlaces estables metal-molécula.
- La capacidad de formar agregados moleculares bidimensionales.

3.4. Planteamiento del trabajo: El procedimiento consiste en transferir una monocapa a un sustrato y caracterizar el tipo de unión molécula sustrato:

- El primer paso es conseguir una monocapa uniforme y homogénea del compuesto orgánico empleando la técnica de Langmuir-Blodgett. Para ello se deben optimizar las condiciones de preparación, como la concentración de la disolución, volumen de dispersión y presión de transferencia.
- El segundo paso es la caracterización de la monocapa transferida al sustrato, para comprobar si la transferencia ha sido correcta y qué grupos funcionales se ven implicados en la interacción con el sustrato. También se emplea la técnica de autoensamblaje para ver si la técnica empleada influye en la orientación que adopta la monocapa.
- Finalmente se compararán los resultados obtenidos y se expondrán las conclusiones pertinentes.

4. Parte experimental

4.1. Material

4.1.1. Compuesto objeto de estudio

El compuesto estudiado en este TFG ha sido sintetizado por el profesor Ross Davidson, del Department of Chemistry of the Durham University. Esta molécula, que llamó RJD 1686, presenta en sus extremos dos tioles protegidos por grupos acetato que en disolución se disocian; unidos por una cadena alquílica de 6 carbonos a un grupo DPP (diketopyrrolopyrrole) por sus átomos de nitrógeno. A este grupo también se le unen dos tiofenos, presentando la molécula la estructura que se muestra en la **figura 1**. Macroscópicamente, es un sólido oscuro, de peso molecular 622,94 g/mol.

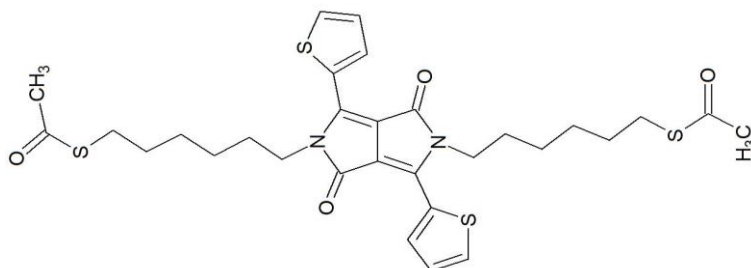


Figura 1. Estructura del compuesto empleado en el TFG.

El DPP ⁽⁷⁾ es un tinte orgánico empleado en la fabricación de materiales semiconductores y transistores orgánicos por su capacidad de formar polímeros π conjugados. Estos compuestos poseen una alta capacidad de transporte de carga como consecuencia de los dos grupos pirrol β -fusionados, que poseen una estructura coplanar y una deslocalización π elevada. La formación

de estructuras bidimensionales permite un transporte de carga anisotrópico, de forma que la orientación molecular que adopten estas estructuras es fundamental para su uso en dispositivos electrónicos.

4.1.2. Tipos de sustratos (Tabla 1) y reactivos utilizados (Tabla 2).

Tabla 1: *Distintos sustratos usados en este trabajo.*

Sustrato	Método empleado	Limpieza	Datos comerciales
Mica	AFM	Exfoliación	Ted Pella Inc.
Oro	Voltametría cíclica, XPS	Lavado con acetona y quemado	Arrandee™
Cuarzo	Absorción en UV-Visible	Lavado con CHCl ₃ (2 horas en ultrasonidos), limpieza con EtOH, secado con papel	Hellma Analítics
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo	Lavado con CHCl ₃ (1 hora), secado con N ₂	QCM 25, Stanford Research Systems

Tabla 2: *Reactivos usados en este trabajo.*

Reactivo	Uso	Datos comerciales	CAS
Cloroformo	Limpieza y disolvente	Sigma-Aldrich 99 %, estabilizado con EtOH 1 %	67-66-3
Acetona	Limpieza	Panreac, QP, 99.5 %	67-64-1
Etanol	Limpieza	Panreac, absoluto, 99.5 %	64-17-5
Nitrógeno	Secado	Linde, 99.999 %	7727-37-9

4.2. Técnicas usadas para la fabricación de monocapas

4.2.1. Técnica de Langmuir-Blodgett⁽⁸⁾

El proceso de **fabricación de monocapas** en la interfase aire-agua fue desarrollado por Langmuir y se basa en depositar moléculas, con la ayuda de una jeringuilla, sobre la superficie de un líquido en el que son inmiscibles (normalmente se usa como subfase agua Millipore Milli-Q, con una resistividad de 18,2 MΩ·cm), de forma que no se disuelvan en ella y se mantengan dispersadas.

Una vez finalizada la dispersión, se debe esperar unos minutos a que el disolvente se evapore completamente y así queden las moléculas aisladas sobre la subfase. Al pasar ese tiempo se inicia el proceso de compresión, que consiste en reducir el área por medio de unas barreras móviles. Las moléculas interaccionan unas con otras, formando una monocapa ordenada en la interfase aire-agua.

Tanto las barreras como la cuba donde se fabrica la monocapa, están hechas de teflón, un material muy hidrofóbico.

Se emplea cloroformo para disolver el compuesto ya que es volátil y poco miscible con el agua.

Una vez formada la monocapa en la interfase aire-agua, esta puede transferirse a un sustrato sólido mediante la inmersión y emersión de este tantas veces como se desee, dando lugar a las películas de Langmuir-Blodgett (LB).

4.2.2. Técnica de autoensamblaje (self assembly, SA) ⁽¹¹⁾

Consiste en introducir un sustrato en una disolución del compuesto de interés con el fin de que las moléculas se adhieran a su superficie de forma espontánea a través de unos grupos de anclaje específicos.

Este método es sencillo, con bajos costes de producción, relativamente rápido y no requiere de equipamiento especializado. Es una técnica con mucha perspectiva de futuro dada su facilidad para poder producirse a gran escala ya que no es necesaria una gran cantidad de moléculas para cubrir amplias superficies. Sin embargo, este método presenta un grave inconveniente ya que se requieren interacciones específicas entre el sustrato y la molécula por lo que en la práctica esta técnica no siempre puede aplicarse.

4.3. Técnicas de caracterización

4.3.1. Isotermas de presión superficial frente a área por molécula

En el seno de una fase líquida, las moléculas interactúan unas con otras en todas direcciones por lo que la fuerza neta que actúa sobre ellas se nula. En la superficie de la fase acuosa esto no ocurre, y el promedio de fuerza que actúa sobre estas moléculas las atrae hacia el interior de forma que la superficie tiende a reducirse para minimizar la energía. La **tensión superficial** de un líquido se define como la energía que hay que invertir para ampliar el área superficial (llevar moléculas del interior de la fase líquida a la superficie). Las unidades de tensión superficial son trabajo por unidad de superficie que se puede expresar como fuerza partido por distancia (N/m).

Esta propiedad se emplea para el estudio de la formación de monocapas en la interfase aire-agua. Se mide la diferencia entre la tensión superficial de la subfase limpia y la tensión superficial de la subfase una vez dispersada la molécula; siendo esta diferencia la **presión superficial (π)**. Al formarse la monocapa durante el proceso de compresión se obtienen variaciones de presión superficial, cuyo registro frente al área por molécula (área de la cúbica en el instante de la medida dividido entre el número de moléculas presentes) da lugar a unas representaciones llamadas isotermas **π -A**, ya que la temperatura se mantiene constante.

Para medir la tensión superficial se emplea el método de la placa de Wilhelmy ⁽⁹⁾. Se mide la fuerza que ejerce la monocapa al formarse sobre una placa lisa sumergida parcialmente en la subfase. Al cambiar el valor de la tensión superficial debido a la monocapa, el valor de la fuerza que recibe la placa también varía. En este TFG se emplea una placa de papel de filtro.

Es una técnica empleada para realizar estudios básicos sobre la monocapa, comprobar su reproducibilidad en otros procesos de caracterización y para monitorizar la formación de las películas durante el proceso de transferencia.

En este TFG se emplearon dos cubas de Langmuir: una comercial de la marca NIMA (dimensiones 100 x 720 mm²) y otra de fabricación casera (210 x 460 mm²).

4.3.2. Isotermas de potencial superficial frente a área por molécula

La medida del potencial superficial da también información de las diferentes fases por las que pasa la monocapa durante su formación⁽¹⁰⁾. Su registro frente al área por molécula da lugar a las isotermas $\Delta V-A$, más sensibles a los cambios de orientación de las moléculas que las isotermas anteriores; ya que dan información acerca de la orientación molecular y las interacciones moleculares en la interfase.

Este método emplea un electrodo ubicado dentro de la subfase (debajo de la monocapa) y otro sobre la monocapa; de tal forma que se obtiene un condensador. Al hacer vibrar al electrodo superior a una frecuencia y amplitud determinadas, se genera una corriente alterna en el condensador que es contrarrestada de forma que se hace cero el potencial para la subfase limpia y se registra la variación que aparece debido a la presencia de moléculas.

A la diferencia de potencial contribuye la componente perpendicular al plano de los momentos dipolares aparentes (μ) de las moléculas que forman la monocapa. Se refleja en la **ecuación 1**:

$$\Delta V = \frac{\mu}{A \epsilon \epsilon_0} \quad (1)$$

A es el área por molécula, y ϵ y ϵ_0 la permitividad eléctrica del medio (agua) y el aire, respectivamente.

El potencial superficial se determina simultáneamente con medidas de la presión superficial. Se ha usado un medidor de potencial superficial de la casa KSV-NIMA.

4.3.3. Microscopia del ángulo de Brewster (BAM)

Permite la visualización directa de la formación de monocapas en tiempo real. Esta técnica basa su funcionamiento en la ley de Brewster que dice: “si sobre la superficie que separa dos medios (no conductores y de diferente permitividad eléctrica y permeabilidad magnética) se hace incidir un haz de luz no polarizada con un ángulo de incidencia tal que los haces transmitido y reflejado formen un ángulo de 90 grados, entonces el haz de luz reflejado resulta polarizado linealmente en dirección de su propagación”.

Así, ésta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz polarizado con el ángulo de Brewster en la interfase aire-agua (53°) sobre la superficie de la cubeta sin la molécula dispersada, de manera que no produce reflexión (no está polarizado en la dirección del plano). Al formarse la monocapa, el índice de refracción en la superficie cambia por lo que parte de la luz se reflejará en la superficie. Esta luz reflejada permite visualizar la formación de la monocapa. En el fondo de la cubeta se coloca una placa negra, a forma de trampa, para que absorba la luz no reflejada.

Se ha utilizado un micro BAM de la marca KSV-NIMA. Este equipo usa un láser rojo ($\lambda=659$ nm) de 50 mW y analiza el haz reflejado mediante una cámara CCD que tiene una resolución de 640x480 píxeles. La resolución lateral del equipo es de 12 μm .

4.3.4. Espectroscopia de reflexión ultravioleta-visible ⁽¹²⁾

Un haz de luz no polarizada incide perpendicularmente sobre la subfase, y aunque la mayor parte del haz es transmitido y recolectado en una trampa de luz; una parte es reflejada en la interfase aire-agua. Esta fracción del haz que se refleja puede ser analizada y registrada por medio de un espectrofotómetro.

Esa técnica da información de la orientación de las moléculas respecto al plano durante la formación de la monocapa, así como la presencia de agregados bidimensionales. Se pueden comparar con el espectro UV-vis de la molécula en disolución para obtener información acerca de la estructura interna de la monocapa. El equipo usado es uno de la casa comercial KSV-Nima.

4.3.5. Microscopia de fuerza atómica (AFM) ⁽¹³⁾

Es una técnica que permite obtener imágenes de resolución atómica de la superficie de la muestra. Se obtiene las imágenes a partir del movimiento de una punta de dimensiones atómicas sobre la superficie de interés. La punta es colocada sobre un soporte flexible o "cantilever", de forma que el contacto de la punta con la muestra hace que esta se encorve. Simultáneamente sobre la punta incide un rayo láser, que se refleja y recoge en un arreglo de fotodiodos. La curvatura del cantilever modificará el ángulo de reflexión del rayo láser, y por tanto, la posición en la que incida dentro del arreglo de fotodiodos, lo que permitirá generar un perfil de la superficie de la muestra.

El equipo utilizado fue un AFM Multimode 8, perteneciente al Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), provisto de una unidad de control Nanoscope V de Veeco, operando en modo "Tapping", donde el cantilever vibra sobre la muestra de tal forma que el tiempo de contacto entre la muestra y la punta es mínimo, manteniendo la integridad de la muestra. Las imágenes fueron tomadas con una velocidad de 0,5-1,2 Hz en condiciones ambientales.

4.3.6. Voltametría cíclica (VC)

Da información acerca de la cinética de las reacciones de oxidación y reducción. Consiste de un potenciostato y de una celda electroquímica con tres electrodos (de referencia, el contraelectrodo y el de trabajo). También contiene un electrolito, KCl, que cierra el circuito, permite el paso de corriente y mantiene el potencial iónico. Entre el electrodo de trabajo y el de referencia se aplica una diferencia de potencial que varía con el tiempo dentro de un rango de valores concreto. El contraelectrodo actúa como fuente de electrones y permite que sobre el electrodo de referencia circula una intensidad mínima, evitando su polarización.

Esta técnica también puede ser usada para realizar, de forma indirecta, un estudio de la calidad de una película depositada sobre un electrodo metálico, en concreto permite determinar si la película es homogénea o por el contrario presenta poros o defectos. Para ello se añade al sistema descrito una especie cuyos potenciales de oxidación y reducción son conocidos ($K_3[Fe(CN)_6]$) y se comparan los voltamperogramas que se obtienen usando como electrodo de trabajo el sustrato metálico desnudo y el sustrato con la película depositada. La monocapa impide que se den los procesos redox sobre el sustrato, y según cuanto mayor sea el recubrimiento y la homogeneidad de la monocapa, menores serán los picos del voltamperograma.

El instrumento utilizado ha sido un Autolab PGSTAT302MN, con el software Autolab 4.9.

4.3.7. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) ⁽¹⁴⁾

La microbalanza de cristal de cuarzo es altamente sensible a la variación de masa. El cuarzo es un material piezoeléctrico, es decir, que es capaz de deformarse (comprimirse y estirarse) ante la aplicación de una diferencia de potencial en sus extremos; y al contrario, si se deforma presenta polarización de cargas.

Al aplicar un campo eléctrico oscilante, se induce una vibración en el cristal de una determinada frecuencia (frecuencia de resonancia), característica del material. Esta frecuencia es muy sensible a un incremento de masa (Δm) sobre el cristal de manera que esta se puede calcular a partir de la variación de frecuencia (Δf) mediante la ecuación de Sauerbrey (**ecuación 2**):

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (2)$$

Es decir, la variación de frecuencia (Hz) es proporcional a la variación de masa por unidad de área ($\mu g/cm^2$), donde C_f es el factor de sensibilidad del cristal, que toma un valor de $56,6 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2/\mu\text{g}$.

Mediante esta técnica se puede calcular de manera muy precisa la masa depositada sobre el soporte. Para ello hay que medir la frecuencia de resonancia antes y después de realizar la transferencia. Una vez calculada la masa depositada, y conociendo el área del electrodo sobre el que se ha transferido y la masa de la molécula, se puede estimar la cantidad de moléculas por unidad de superficie.

El equipo usado fue una microbalanza de la marca Stanford Research Systems modelo QCM200 con un sensor QCM25, que es un disco fino de cuarzo con electrodos de oro circulares en ambas caras y cuya frecuencia fundamental de resonancia es 5 MHz.

4.3.8. Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia UV-Visible se emplea para analizar los espectros de absorción o emisión de una sustancia para el rango de longitudes de onda comprendido entre 190-1100 nm (aproximadamente), que corresponde al rango energético de las transiciones entre estados electrónicos de las moléculas.

Para medir la absorción que presenta una sustancia, se introduce la disolución a analizar en una cubeta por la que se hace pasar un haz de luz. La disolución absorberá parte de esa luz y transmitirá el resto, que llega al detector. Para saber qué cantidad de luz absorbe la sustancia es necesario tener una cubeta de referencia (solo con el disolvente de la disolución, cloroformo en este TFG) con la que comparar el haz de luz transmitido.

El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio UV-VIS y cubetas de cuarzo de 1 cm o sustratos de 1 mm de paso óptico. Todas las medidas fueron realizadas con un ángulo de incidencia de 90°.

4.3.9 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Técnica basada en el efecto fotoeléctrico, donde un electrón interno absorbe un fotón de alta energía, suficiente para salir expulsado. Si se determina la energía cinética de ese electrón, se puede conocer la energía del nivel de donde salió, que es único y permite identificar el material. También se puede estimar el espesor de una película depositada sobre un sustrato de oro, ya la técnica permite discernir entre los diferentes entornos químicos que rodean a un elemento. Para ello se comparan las intensidades de la región 4f del Au para un sustrato desnudo y otro con la película depositada mediante la **ecuación 3**:

$$d = \lambda \cdot \sin \theta \cdot \ln (I_{Au}/I) \quad (3)$$

Siendo d el espesor de la monocapa, λ la longitud de atenuación efectiva de los fotoelectrones ($4,2 \pm 0,1$ nm); θ es el ángulo de salida de los fotoelectrones (90°) e I e I_{Au} son las intensidades del sustrato con y sin película respectivamente.

El instrumento utilizado fue un espectrómetro Kratos AXIS Ultra DLD con una fuente de Rayos X monocromática de aluminio [Al K α (1486.6eV)] perteneciente al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), incidiendo el haz perpendicularmente a la muestra. Las energías de enlace fueron referenciadas al pico C1s de 284.6 eV con el fin de compensar los efectos de carga superficial.

5. Resultados y discusión

5.1. Estudio en disolución

Para la fabricación de películas de Langmuir en la interfase aire-agua es necesario usar disoluciones de una concentración libre de la presencia de agregados 3D. Para tal fin, se realizó un estudio mediante espectroscopia UV-Visible en un rango de concentraciones entre $6,3 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-6}$ M. El disolvente empleado fue cloroformo por disolver adecuadamente la molécula, y por sus propiedades que lo hacen apto para la técnica LB anteriormente explicadas. Los espectros se muestran en la **figura 2**.

En los espectros se observan bandas de absorción principalmente a 291, 340 con un hombro a 354 nm, 511 y 550 nm. La espectrometría de absorción molecular se basa en las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares. Dado que para moléculas poliatómicas la complejidad que alcanzan estos espectros es alta, se suelen identificar grupos moleculares con bandas de absorción características independientemente de la molécula en las que se encuentren dichos grupos. Estos grupos se denominan cromóforos. Dependiendo de la estructura de estos, darán unas transiciones moleculares características. Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son típicas de cromóforos con enlaces dobles y aún más intensas si estos se encuentran conjugados. Normalmente aparecen a bajas longitudes de onda, pero la conjugación reduce la energía entre orbitales enlazantes y antienlazantes, y por tanto absorben a mayores longitudes de onda. En concreto el tiofeno da bandas de absorción características entre 250 y 300 nm mientras que el DPP⁽¹⁵⁾ entre 500 y 550 nm.

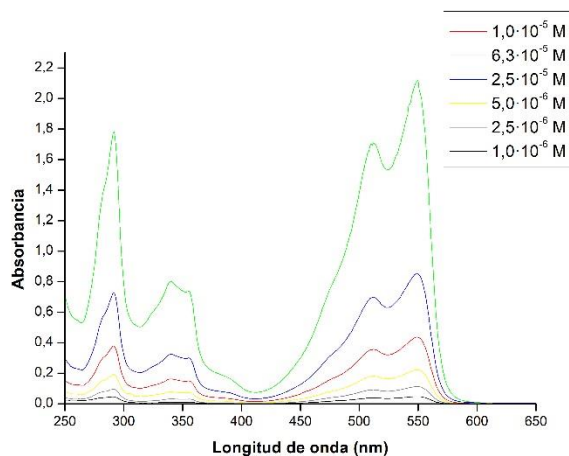


Figura 2. Espectros de absorción a varias concentraciones del compuesto objeto de estudio.

Al representar la absorbancia frente a la concentración a las longitudes de onda de 291 y 550 nm se observa una relación lineal hasta una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M indicando que en ese rango de concentraciones se cumple la Ley de Beer Lambert (**figura 3**). A partir de esa concentración se pierde la linealidad, lo que implica la formación de agregados tridimensionales. Calculando la pendiente para la absorbancia a 550 nm, se obtiene un coeficiente de absorptividad molar de $43116 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; y de $37234 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para 291 nm.

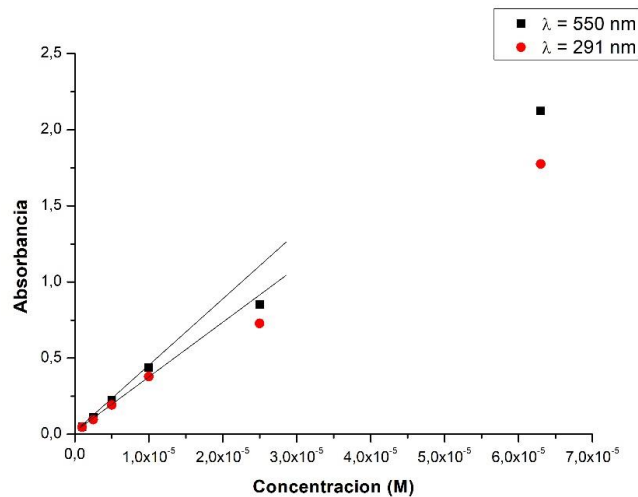


Figura 3. Representación de la absorbancia frente a concentraciones para longitudes de onda de 291 y 550 nm.

5.2. Fabricación y caracterización de monocapas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB)

5.2.1. Isotermas de presión superficial frente al área por molécula

Con los resultados anteriores se decidió una concentración de la disolución de $1 \cdot 10^{-5}$ M para realizar la dispersión de la molécula ya que un compromiso tiene que alcanzarse entre la concentración de la disolución y el volumen a dispersar. A concentraciones elevadas no se obtendrán isotermas reproducibles debido a la presencia de agregados 3D mientras que si la concentración es muy baja el volumen a dispersar será mayor lo que podrá afectar al proceso de dispersión. En la **Figura 4** se muestra una isoterma representativa de las obtenidas al dispersar un volumen de disolución de una concentración $1 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto en cloroformo para obtener un área inicial por molécula de $2,9 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

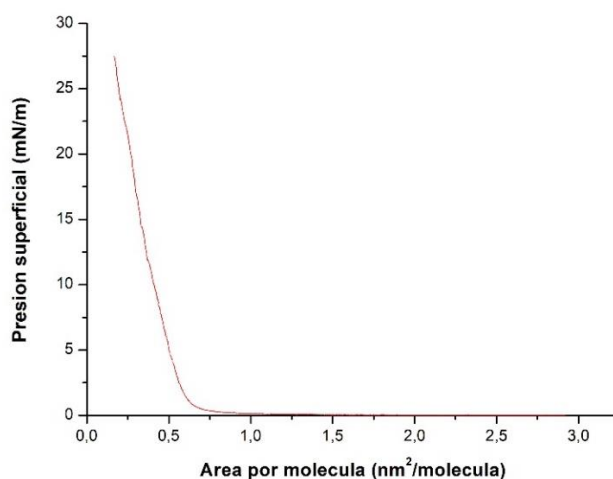


Figura 4. Isoterma de presión superficial frente a área por molécula.

Durante el proceso de compresión, el área disponible por molécula se va reduciendo por lo que las moléculas dispersadas en la fase acuosa van aproximándose y aumentando su grado de compactación.

Desde 2,9 a 0,6 nm²/molécula la interacción entre las moléculas es mínima, y la presión superficial es prácticamente cero. A partir de 0,6 nm²/molécula, la presión se incrementa de forma continuada manteniendo una pendiente constante revelando una mayor interacción entre las moléculas dando lugar a una fase más condensada.

5.2.2. Potencial superficial frente a área por molécula

El registro de la isoterma potencial superficial frente a área por molécula también proporciona información acerca de los cambios del estado de agregación de la molécula. Conforme se va formando la monocapa, el orden molecular dentro de esta aumenta, por lo que el potencial superficial se modificará. Además permite detectar cambios en la orientación molecular, ya que el potencial superficial también depende de la disposición espacial de las moléculas.

En la **figura 5** se muestran tanto la isoterma potencial superficial como presión superficial frente a área por molécula registradas simultáneamente. Hasta 1 nm²/molécula el potencial se mantiene cercano a cero. A partir de ahí, empieza a aumentar debido a una reorganización de las moléculas y, por lo tanto, de su momento dipolar a medida que se forma la monocapa. A 0,25 nm²/molécula se produce un cambio en la pendiente como consecuencia de una transición a una fase líquida hasta 0,6 nm²/molécula donde tiene lugar otro cambio de pendiente, de menor valor, asociado a una transición de fase líquida expandida a fase líquida condensada hasta 0,25 nm²/molécula donde un nuevo cambio de pendiente (de mayor valor) se asocia con una transición a una fase sólida al pasar a una fase más compactada. En la gráfica de la presión superficial, el aumento de pendiente se produce a 0,6 nm²/molécula, a menor área por molécula que el potencial superficial; por lo que la técnica del potencial superficial es más sensible a cambios de ordenamiento molecular que la presión superficial.

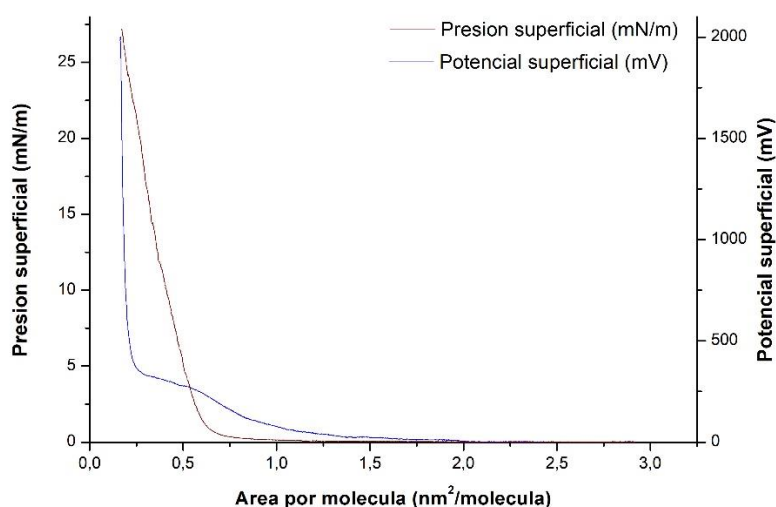


Figura 5. *Isoterma de presión superficial y potencial superficial frente a área por molécula.*

5.2.3. Microscopia del ángulo de Brewster

La microscopia de ángulo Brewster permite ver el proceso de formación de la monocapa "in situ" dando información acerca de su proceso de compactación o de la formación de agregados.

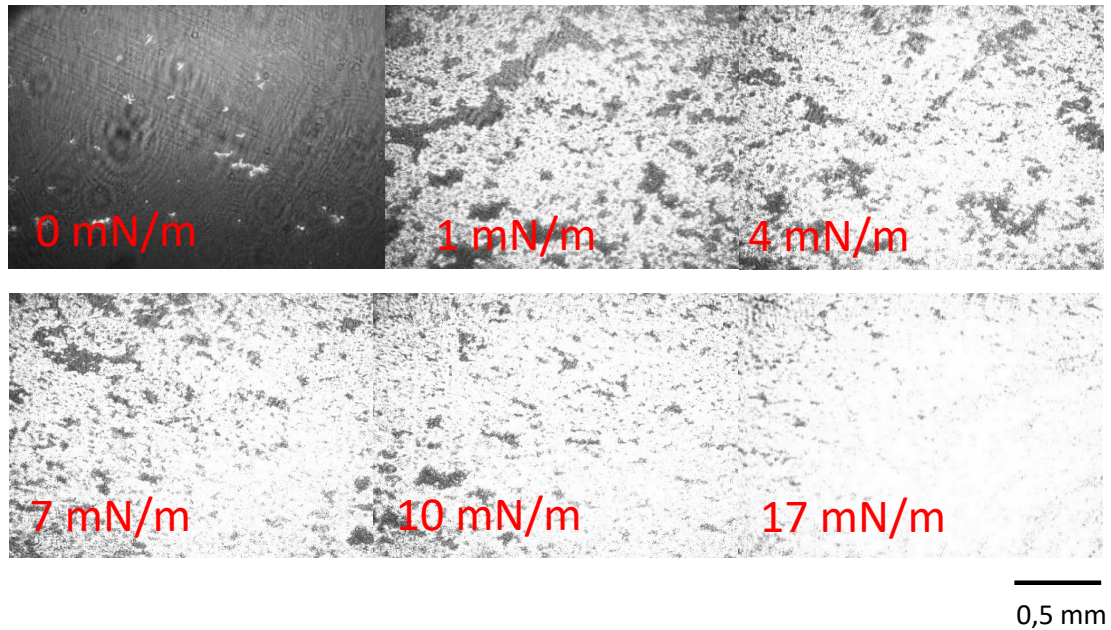


Figura 6. Imágenes tomadas por el BAM durante la compresión a las presiones indicadas.

Desde el comienzo de la compresión se aprecia la existencia de dominios moleculares. Durante la compresión estos dominios van interactuando entre sí, formando una capa cada vez más homogénea. Asimismo, se observa que bajo el proceso de compresión el brillo de las imágenes aumenta como consecuencia de un mayor espesor de la monocapa. Finalmente a la presión de 16,7 mN/m se observa un cambio muy significativo en el brillo de la imagen indicativo de un aumento considerable del espesor de la película posiblemente debido a la formación de agregados y/o al colapso de la monocapa.

5.2.4. Espectroscopia de reflexión UV-Visible

A través de la espectroscopia de reflexión UV-Vis se obtuvo información acerca de la orientación molecular en la interfase aire-agua así como de la formación o no de agregados bidimensionales. En la **figura 7** se muestran los espectros registrados al área por molécula indicada durante el proceso de compresión. Como puede observarse, a medida que tiene lugar el proceso de compresión la intensidad de las respectivas bandas aumenta; sin embargo; dado que durante el proceso de compresión, el número de moléculas por unidad de superficie aumenta es necesario normalizar los espectros de reflexión a fin de eliminar este factor y poder obtener información molecular dentro de la película de Langmuir (**figura 8**). Una vez normalizados los espectros se observa como la intensidad de las bandas disminuye a medida que comprimimos la monocapa indicativo de una reorientación de las moléculas a una posición más vertical. Finalmente, a un área de $0,19 \text{ nm}^2$ ($\sim 17 \text{ mN/m}$) se produce un descenso brusco de la intensidad asociado al colapso de la monocapa, como observado por BAM.

Por otro lado, se observa un desplazamiento en las bandas de absorción atribuidas al cromóforo DPP a 511 y 550 nm de unos 50 nm hacia mayores longitudes de onda respecto al espectro en disolución (**figura 8**). Mientras que las bandas a 291 y 340 nm, atribuidas al cromóforo tiofeno, solo se desplazan ligeramente (unos 10 nm) hacia mayores longitudes de onda. Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda indica la presencia de agregados bidimensionales de tipo J ⁽¹⁶⁾ causados principalmente por las fuertes interacciones π - π que aparecen bajo compresión entre los cromóforos DPP. Por otro lado se observa también un incremento en la anchura de las bandas así como la presencia de hombros asociados a la formación de agregados de tipo J integrados por un distinto número de moléculas ⁽¹⁷⁾.

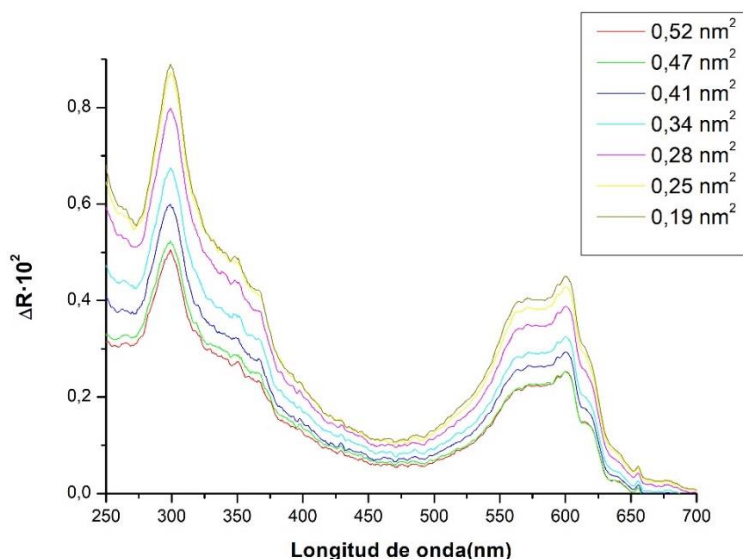


Figura 7. Espectros de reflexión registrados durante el proceso de compresión.

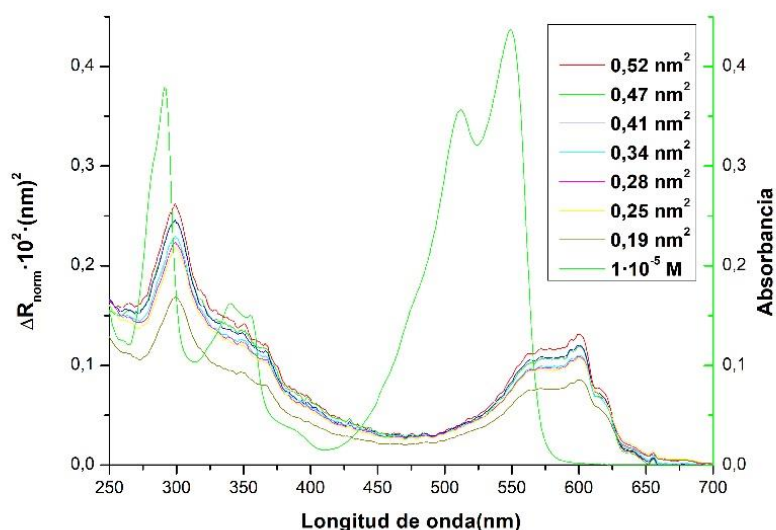


Figura 8. Espectros de reflexión normalizados y espectro de absorción a la concentración de $1 \cdot 10^{-5} M$.

Para la obtención de películas LB sin defectos y homogéneas se debe optimizar la presión de transferencia. Se emplearon varias técnicas de caracterización para observar la morfología de la monocapa transferida, la presencia de defectos en la película y la orientación de las moléculas así como la presencia de interacciones intermoleculares o la interacción de las moléculas con el sustrato. Los sustratos empleados fueron de oro, cuarzo y mica, los cuales se encontraban inicialmente sumergidos en la subfase acuosa con el proceso de emersión teniendo lugar a una velocidad de 3 mm/min.

5.2.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica permite analizar la topografía de las monocapas transferidas. Se transfirieron las monocapas formadas en la interfase aire-agua a sustratos de mica a las presiones de transferencia de 4 y 7 mN/m (**Figura 9**).

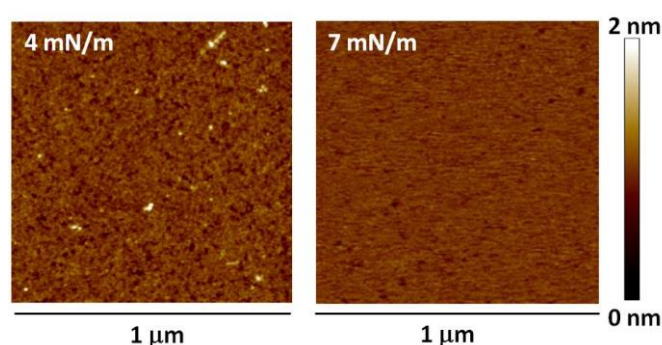


Figura 9. Imágenes de AFM a las presiones de transferencia indicadas para una película LB transferida sobre mica.

A la presión de 4 mN/m se observa una monocapa uniforme con algunos agregados aislados (aparecen de color blanco). Se manifiesta en la rugosidad de la monocapa, ya que si esta es uniforme tendrá una rugosidad baja. En cambio la presencia de agregados altera su morfología. La RMS (media cuadrática) da valores aproximados que permite las comparaciones entre muestras. En esta primera muestra el valor obtenido es 0,116 nm. Para la presión de 7 mN/m se obtiene una monocapa más uniforme y homogénea, donde no se aprecia la presencia de agregados. Se corrobora con el dato de RMS, 0,09 nm; menor que el de la muestra anterior. Con estos datos se decide que la presión de transferencia más adecuada para realizar las transferencias de la monocapa al sustrato es a 7 mN/m.

5.2.6. Voltametría cíclica

Para corroborar los resultados obtenidos por AFM se usó la voltametría cíclica. Esta técnica permite detectar defectos en la monocapa analizando la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo, el sustrato de oro al aplicar una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La presencia de una película homogénea sobre el sustrato de oro impide que se produzcan los procesos redox de la especie electroquímica presente en la disolución sobre el oro, dando un voltamperograma sin la evidencia de los procesos redox asociados a la especie electroquímica, el electrodo está pasivado. En cambio la presencia de defectos provocará que la sonda redox pueda alcanzar el electrodo dando lugar a un

voltamperograma en el que es posible observar los procesos redox de la especie electroquímica en mayor o menor intensidad dependiendo del número y tamaño de los defectos.

En la **figura 10** se muestra el voltamperograma obtenido para un sustrato de oro desnudo así como para una película LB transferida a 7 y 10 mN/m a fin de confirmar la presión de transferencia óptima.

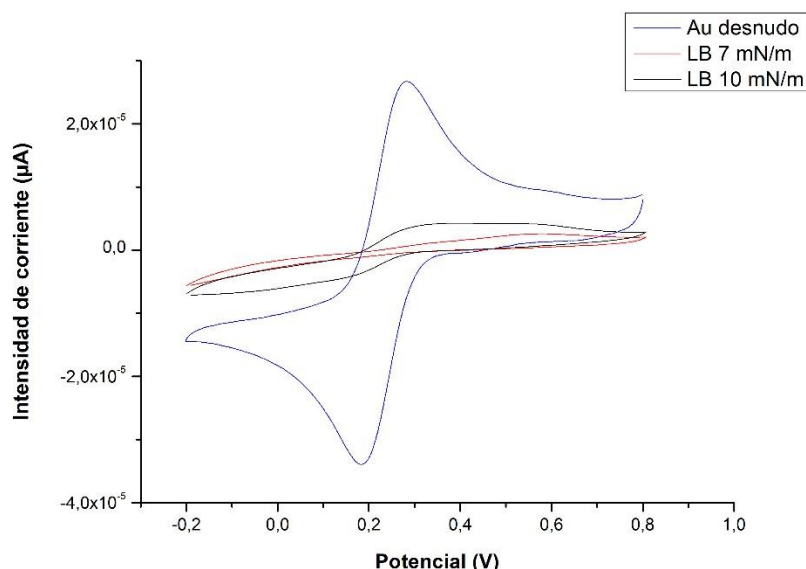


Figura 10. Voltamperogramas para un electrodo de oro desnudo y para una película LB transferida a 7 y 10 mN/m.

Los resultados muestran que por medio de la técnica de Langmuir Blodgett el electrodo queda pasivado. La corriente que lo atraviesa es muy pequeña en el rango de potencial estudiado, por lo que la monocapa transferida se considera homogénea y con muy pocos defectos. Comparando las presiones de transferencia, se ve que a 7 mN/m el recubrimiento es mayor y con una presencia menor de defectos, corroborando que la presión de 7 mN/m es la óptima para llevar a cabo la transferencia.

5.2.7. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

La microbalanza de cristal de cuarzo es una técnica muy sensible a los cambios de masa por lo que permite determinar el recubrimiento superficial sobre un sustrato.

La variación de frecuencia obtenida para el sustrato de QCM antes y después de la deposición de una película LB a 7 mN/m fue de 31 Hz. De acuerdo a la ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{-31\text{Hz}}{56,6 \frac{\text{Hz}\cdot\text{cm}^2}{\mu\text{g}}} = 0,55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

Conociendo el peso molecular del compuesto y teniendo en cuenta que se adhiere por las dos caras del sustrato:

$$\frac{0,55 \mu\text{g}/\text{cm}^2}{622,94 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1\text{g}}{1 \cdot 10^6 \mu\text{g}} \cdot \frac{1}{2} = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$$

Expresando el resultado en moléculas/cm², se obtiene un recubrimiento de **2,65·10¹⁴ moléculas/cm²**. Este resultado está en acuerdo al recubrimiento obtenido en la monocapa de Langmuir en la interfase aire-agua a la presión de 7 mN/m, 3,7·10⁻¹⁰ mol/cm². Por lo tanto podemos decir que la monocapa se transfiere al sustrato manteniendo su organización molecular.

5.2.8. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

A fin de estudiar la orientación molecular en la película LB y si los agregados de tipo J formados en la interfase aire-agua se mantienen durante el proceso de transferencia, se comparó el coeficiente de absorción molar de la monocapa LB a 7mN/m y el obtenido para una disolución 1·10⁻⁵ M (**figura 11**). El coeficiente de absorción molar para la disolución se calcula de acuerdo a la **ecuación 4**:

$$\epsilon_{ap} = \frac{Abs}{l \cdot c} \quad (4)$$

Donde *l* es el paso óptico de la cubeta (1 cm) y *c* la concentración (en mol/L) y **abs** la absorbancia medida en el rango estudiado de longitudes de onda.

El cálculo del coeficiente de absorción molar aparente para la película LB se realiza mediante la **ecuación 5**:

$$\epsilon_{ap} = \frac{Abs}{1000 \cdot \Gamma} \quad (5)$$

Donde Γ es el recubrimiento superficial (mol/cm²) obtenido por QCM para la LB y **abs** es la absorbancia de la película LB.

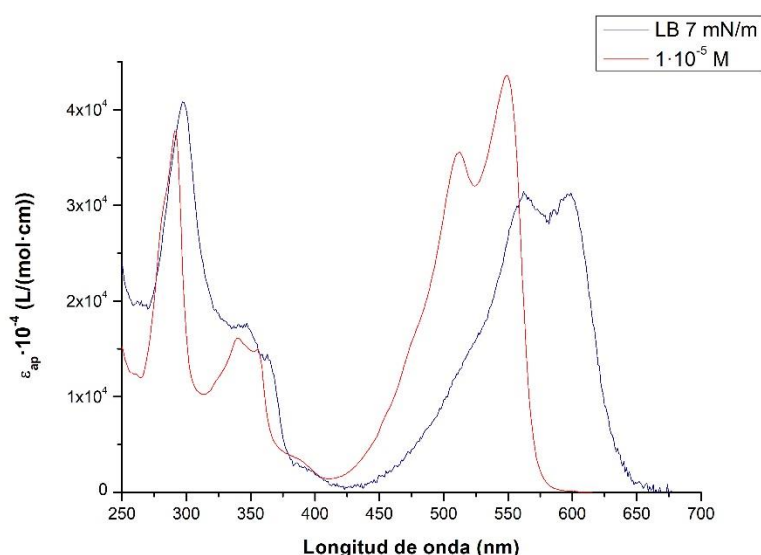


Figura 11. Coeficientes de absorción molar aparente (ϵ_{ap}) de la película LB a 7 mN/m y absorción molar de la disolución 1·10⁻⁵ M.

Se observa un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda para la película LB respecto al espectro en disolución; además estas bandas aparecen a la misma longitud de onda que las observada para una película de Langmuir en la interfase aire-agua corroborando la

formación de agregados J en la película LB y que estos se mantienen durante el proceso de transferencia.

5.2.9. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Se realizaron experimentos de espectroscopia XPS sobre una película LB depositada sobre un sustrato de oro a 7 mN/m a fin de obtener información acerca de la orientación molecular que adopta el compuesto, y de cuál es el grupo funcional por el que se une la molécula al sustrato.

Debido a la acumulación de cargas se produce un desplazamiento de los picos; es por ello que se corrige la posición de los picos obtenidos usando como referencia el pico del C1s a 284,6 eV. La **figura 12** muestra los espectros para la región del S2p para una película LB transferida a 7 mN/m y para el polvo a efectos comparativos. Para el espectro del polvo se observa un doblete característico, debida a la transición del orbital 2p 1/2 y 2p 3/2, con una relación de intensidades aproximadamente 1:2 respectivamente y una separación de picos de 1,2 eV ⁽¹⁸⁾, a 164,96 y 163,70 eV, respectivamente. La presencia de un único doblete es debido a que las energías de enlace para el átomo de S del tiol y del tiofeno son prácticamente iguales y aparecen ambas superpuestas ⁽¹⁹⁻²⁰⁾.

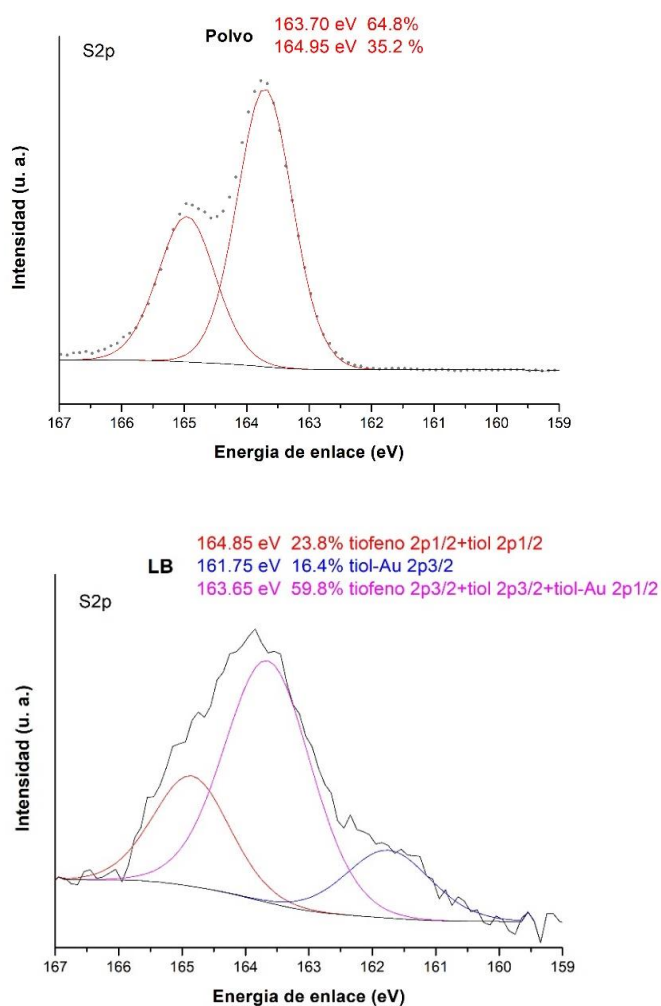


Figura 12. Espectro XPS para la región S2p para una muestra en polvo y para una película LB transferida a 7 mN/m.

Sin embargo, para el espectro de la película LB se observan tres picos a 164,85, 163,65 y 161,75 eV. Los picos a 164,85 y 163,65 aparecen aproximadamente a las mismas energías de enlace que la muestra sólida, por lo que son debidas a tioles y tiofenos libres; mientras que el pico a 161,75 eV, desplazado a menores energías de enlace, es atribuido a la interacción del átomo de S del tiol con el sustrato de oro ya que la interacción del S del tiofeno con el sustrato de Au da lugar a un menor desplazamiento del pico ⁽²¹⁾. Este pico es asociado a la transición S2p_{3/2} por lo que también se debería observar el pico debido a la transición S2p_{1/2} la cual queda enmascarada en el pico observado a 163,65 eV. Esto se corrobora mediante un análisis del área asociado a cada pico ya que como se ha dicho hay una relación 2 a 1 entre el pico debido al 2p_{3/2} y a 2p_{1/2} así como una separación entre ambos de 1,2 eV. El pico a 164,85 eV se debería a la transición S2p_{1/2} tanto del S del tiol como del tiofeno (23,8%); mientras que el pico a 163,65 eV englobaría el pico S2p_{3/2} tanto para el tiol como para los tiofenos libres más la señal S2p_{1/2} debida al átomo de S del tiol enlazado al oro (59,8% \approx 2·23,8% + (16,4% / 2)). El área del pico (161,75 eV) debido al S2p_{3/2} del S del tiol enlazado al oro es de 16,4 %.

De esto modo, acorde a los resultados de XPS podemos decir que el compuesto interactúa con el sustrato de Au a través de uno de los tioles terminales lo que da lugar a una orientación vertical.

Adicionalmente, se ha usado la espectroscopia XPS para determinar el espesor de la película LB midiendo la atenuación de la señal en la región del Au4f para un sustrato desnudo y con la película depositada tal y como se ha descrito en la parte experimental. En la **figura 13** se muestran ambos espectros. Por medio de la ecuación explicada en la parte experimental se ha obtenido un espesor de **2.23 nm**, en perfecto acuerdo con la longitud molecular determinada con el programa de simulación Spartan'08 desde un tiol al otro, **2,20 nm**. Este resultado corrobora la orientación molecular en la película LB a través de la interacción de uno de los tioles con el sustrato. Tal configuración permitiría también la formación de los agregados bidimensionales J observados por espectroscopia UV-Visible.

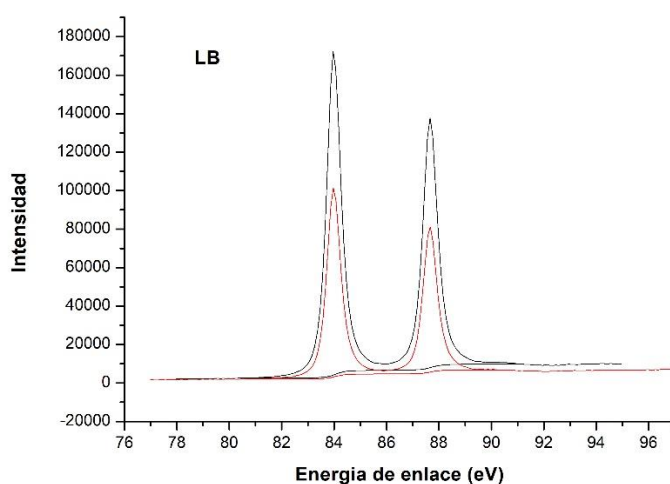


Figura 13. Espectro XPS para el oro desnudo en la región Au4f, y con la película LB depositada

5.3. Fabricación y caracterización de monocapas autoensambladas

Con el fin de analizar si la técnica usada para ensamblar el compuesto podía influir en la disposición molecular que adoptasen las moléculas y teniendo en cuenta la afinidad que muestran tanto el tiol como el tiofeno por el oro, se prepararon muestras por medio de la técnica de autoensamblaje y se sometieron a técnicas de caracterización comparando los resultados con las muestras obtenidas por LB.

5.3.1. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

En un primer lugar, es necesario determinar el tiempo de incubación necesario para formar la monocapa por autoensamblaje. Para ello, se incubó un sustrato de QCM en una disolución $1 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto y se determinó la variación de la frecuencia del mismo con el tiempo. En la **figura 14** se representa la variación de masa depositada en el sustrato, que se calcula con la ecuación de Saurbrey que la relaciona con la frecuencia, frente al tiempo. Se observa que una vez transcurridos 90 minutos ya no se produce una variación de masa, indicativo de que ya no tiene lugar la deposición del compuesto por lo que ya se ha alcanzado un recubrimiento máximo.

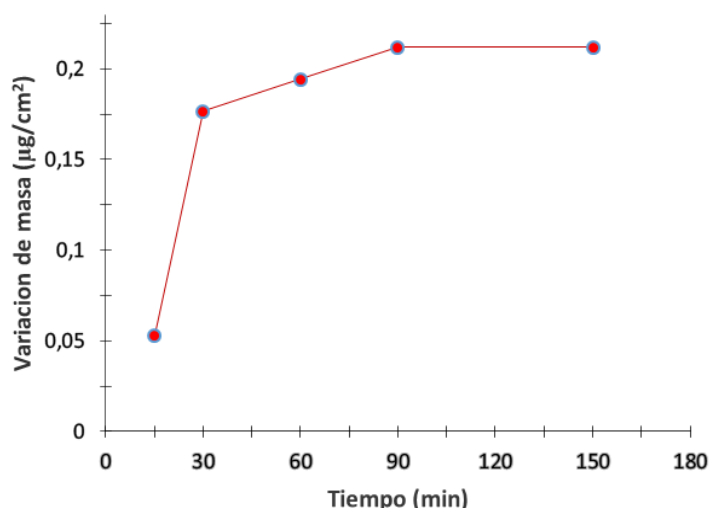


Figura 14. Variación de masa en el sustrato frente al tiempo

Aplicando la ecuación de Saurbrey:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{-12\text{Hz}}{56,6 \frac{\text{Hz}\cdot\text{cm}^2}{\mu\text{g}}} = 0,212 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$\frac{0,212 \mu\text{g}/\text{cm}^2}{622,94 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1\text{g}}{1 \cdot 10^6 \mu\text{g}} \cdot \frac{1}{2} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$$

Se obtiene un recubrimiento de $1,025 \cdot 10^{14}$ moléculas/cm². Este recubrimiento es menor al obtenido para una película LB transferida a 7 mN/m ($2,65 \cdot 10^{14}$ moléculas/cm²) lo que indica que se obtiene una orientación molecular distinta de las moléculas en función de la técnica usada.

5.3.3. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

A fin de estudiar la morfología de la monocapa preparada por SA, se incubó un sustrato de oro sobre mica en una disolución del compuesto y se caracterizó mediante la microscopia de fuerza atómica. La **figura 15** muestra una la imagen de AFM para la SAM así como para una película LB transferida a la presión de 7 mN/m sobre un sustrato de oro sobre mica a efectos comparativos.

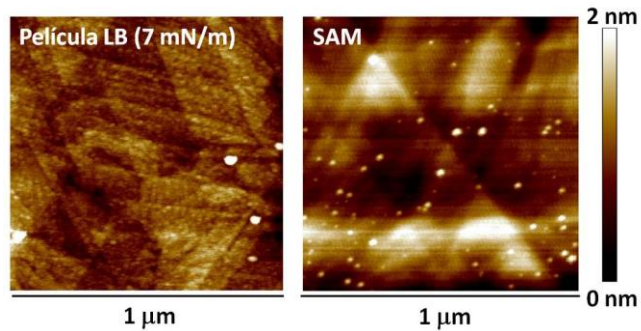


Figura 15. Imágenes de AFM para una película LB y para un SAM sobre sustratos de oro-mica.

La imagen para la película LB presenta una superficie homogénea, aunque se aprecia la presencia de agregados aislados sobre la monocapa. La estructura que se distingue bajo la monocapa corresponde a las terrazas que forma la superficie del oro. En la muestra del SAM también se aprecia una monocapa uniforme, pero el número de agregados tridimensionales es algo mayor aunque ambas técnicas san lugar a monocapas homogéneas.

5.3.4. Voltametría cíclica

Para corroborar lo observado por AFM, se usó la voltametría cíclica para determinar el estado de pasivación del sustrato recubierto por la monocapa autoensamblada así como la presencia de defectos (**figura 16**). Se muestra también el voltamperograma obtenido para una película LB a 7 mN/m a efectos comparativos.

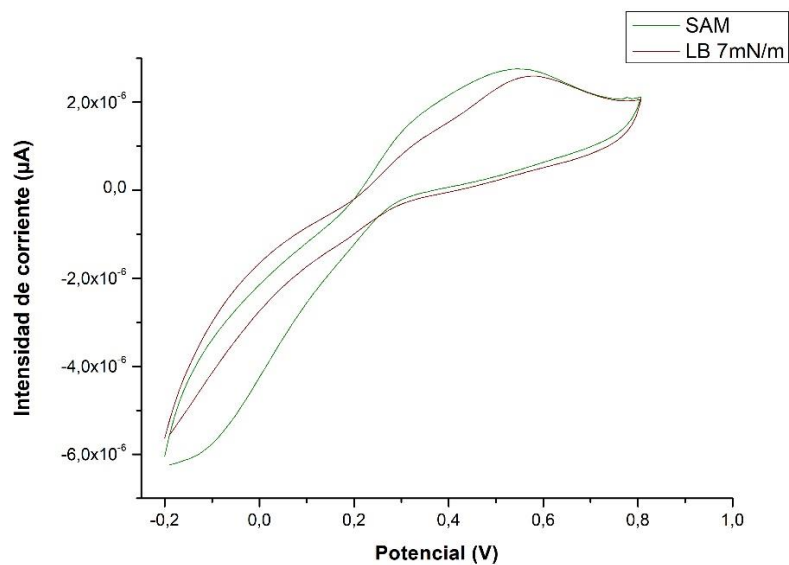


Figura 16. Voltametría cíclica de un electrodo de oro con LB y SAM.

Con la técnica SA el electrodo queda muy bloqueado ya que apenas se observan los procesos redox de la especie electroquímica, al igual que sucede para la película LB por lo que ambas técnicas de fabricación dan lugar a monocapas muy compactas y sin apenas defectos; corroborando lo observado por AFM.

5.3.5. Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

A fin de determinar la orientación molecular en una monocapa autoensamblada, se realizaron experimentos de espectroscopia XPS. La **figura 17** muestra el espectro de la región del S2p para una SAM; se observa dos dobletes a 163,1 y 161,9 eV y 160,6 y 159,5 eV, ambos manteniendo una relación de intensidad 1:2 y una separación de aprox. 1,2 eV y desplazados respecto al doblete observado para la muestra en polvo (a 164,85 y 163,65 eV). Este resultado revela que tanto los tioles como los tiofenos interaccionan con el sustrato de oro ya que la interacción del tiol con el oro produce un desplazamiento mayor de la energía de enlace del doblete que la del tiofeno.

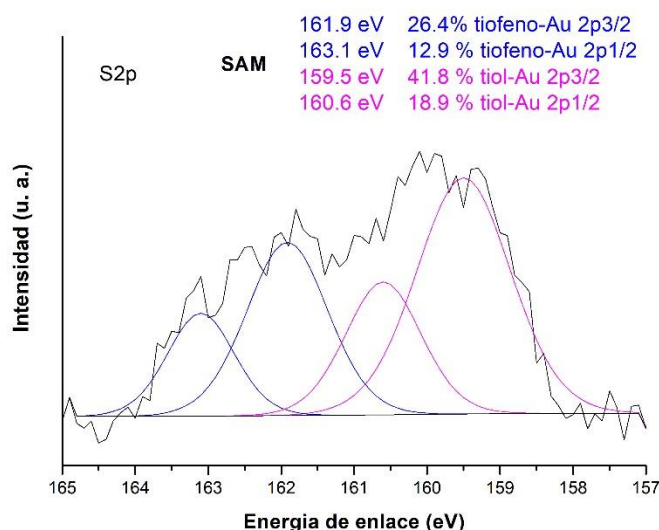


Figura 17. Espectro XPS para la región S2p para una SAM

Adicionalmente, se determinó el espesor de la SAM midiendo la atenuación de la señal en la región del Au4f para un sustrato desnudo y con la película autoensamblada. En la **Figura 18** se muestran ambos espectros. Por medio de la ecuación explicada en la parte experimental se determinó un espesor de 1,05 nm muy inferior al obtenido para una película LB, 2,23 nm, confirmando una orientación plana de la molécula en un SAM frente a la disposición más vertical para la LB.

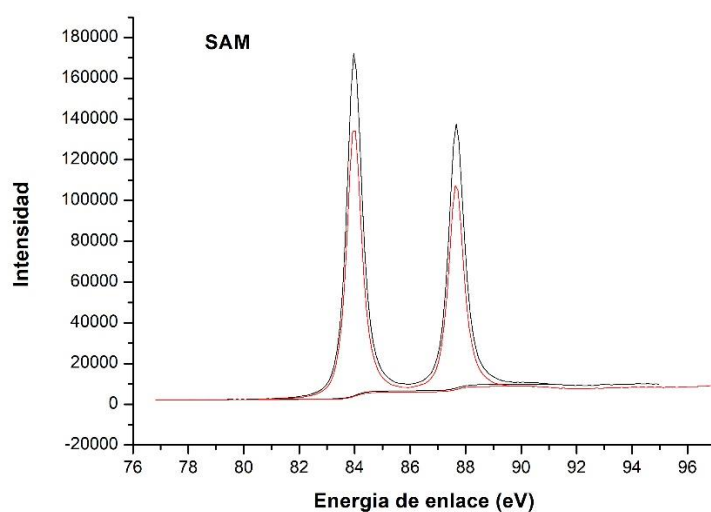


Figura 18. Espectros XPS para la región Au4f para un sustrato desnudo y para una SAM

5.3.6. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Se obtuvo el espectro de absorción de la película fabricada por autoensamblaje. Analizando los desplazamientos de las bandas características de los cromóforos respecto a las vistas en disolución podemos determinar la orientación de estos en la monocapa del SAM, ya que esos cambios en las longitudes de onda de absorción se deben a un cambio en la interacción del momento dipolar de los cromóforos respecto del haz de luz incidente; y por tanto, a un cambio en la orientación de las moléculas.

No se observa absorción en el intervalo de longitudes de onda estudiado. Este resultado confirma que la disposición del compuesto en el sustrato es plana, por lo que el rayo incidente del espectrofotómetro forma 90° con el momento aparente de la molécula y por tanto la absorbancia será mínima.

6. Conclusiones

Se ha demostrado que el compuesto utilizado es capaz de formar monocapas uniformes y homogéneas.

Al realizar los estudios en disolución, se comprobó que en el rango de disoluciones de concentración inferior a $1 \cdot 10^{-5}$ M se cumple la ley de Lambert-Beer por lo que no hay agregados tridimensionales.

Estudio de isotermas de presión superficial y potencial superficial frente a área por molécula, espectroscopia de reflexión y microscopia de ángulo Brewster han mostrado la formación de una monocapa homogénea en la interfase aire-agua la cual se puede transferir sobre un sustrato sólido para la fabricación de películas LB.

La presión óptima para llevar a cabo la transferencia fue de 7 mN/m tal y como se determinó mediante estudios de microscopia de fuerza atómica (AFM) y voltametría cíclica (VC).

Estudios realizados con la QCM y de espectroscopia UV-Visible demostraron que las monocapas de Langmuir se transfieren manteniendo su ordenación molecular, agregados bidimensionales J, y densidad superficial.

Finalmente, mediante XPS se pudo demostrar que la molécula se ancla al sustrato a través de un tiol si la monocapa se transfiere por la técnica LB; y por ambos tioles y tiofenos si esta se ensambla por medio de la técnica de autoensamblaje. Esto es, el uso de la técnica LB da lugar a la formación de estructuras bidimensionales las cuales permiten un transporte de carga anisotrópico en dispositivos electrónicos mientras que la técnica de autoensamblaje no.

Perspectivas de futuro

En vista a los resultados obtenidos, este compuesto parece ser prometedor para el proceso de fabricación de monocapas sobre un soporte sólido con la formación de agregados bidimensionales J por medio de la técnica LB. Por lo tanto la formación de estos agregados permitiría el transporte de carga anisotrópico.

De este modo la determinación de las propiedades eléctricas será crucial en términos de corroborar el transporte de carga anisotrópico a través de la monocapa como consecuencia de la formación de estos agregados bidimensionales J.

7. Bibliografía

1. Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), 114–117, **1965**.
2. Gilles Horowitz. Organic Field Transistors; *Adv. Mater.* 10; 365-376; **1998**.
3. Gordon E. Moore. Excerpts from A Conversation with Gordon Moore: Moore's Law. Intel Corporation, **1975**.
4. Wolfgang M. Arden; The International Technology Roadmap for Semiconductors Perspectives and challenges for the next 15 years; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*; 6; 371-377; **2002**.
5. Ayelet Vilan; Dinesh Aswal; David Cahen; Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem.Rev*; 117; 4248-4286; **2017**.
6. Miriam Más-Montoya; René A. J. Janssen; The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene–Pyridine–DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells; *Adv. Funct. Mater*; 27; 1605779; 1-12; **2017**
7. Maruo, Hirofumi; Sasaki, Yusuke; Harada, Kohei; Suwa, Kohei; Oyaizu, Kenichi; Segawa, Hiroshi; Carter Kenneth; Nishide Hiroyuki. Hole-transporting diketopyrrolopyrrole-thiophene polymers and their additive-free application for a perovskite-type solar cell with an efficiency of 16.3%. *Polymer Journal*; 51; 91-96; **2019**.
8. Ariga Katsuhiko; Yamauchi Yusuke; Taizo Mori; P. Hill Jonathan; 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science; *Adv. Mater.* 25; 6477-6512; **2013**.
9. Abe Kojo; Takiguchi Hiroshi; Tamada Kaouru. Dynamic Contact Angle Measurement of Au (111)-Thiol Self-Assembled Monolayers by the Wilhelmy Plate Method. *Langmuir*; 16; 2394-2397; **2002**.
10. Oliveira, N. Osvaldo; Bonardi, Claudia. The Surface Potential of Langmuir Monolayers Revisited; *Langmuir* 13; (22); 5920-5924 **1997**.
11. Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martín, S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *Nanofabrication*, 1, 96–117, **2014**.
12. Henry Marcelo Osorio Calvopiña. Ensamblaje y caracterización de compuestos orgánicos para la fabricación de dispositivos electrónicos. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. **2015**.
13. Giessibl, J. Franz; *Advances in Atomic Force Microscopy*; *Rev. Mod. Phys.*; Vol. 75, No. 3; **2003**.
14. Buttry A. Daniel; Ward D. Michael; Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance; *Chem. Rev.* 92; 6; 1355-1379; **1992**.
15. Kyu Cheol Lee; a,c Hae Rang Lee; So-Huei Kang; Jung Ho Lee; Young IL Park, Seung Man Noh; Joon Hak Oh; Changduk Yang. An efficient lactone-to-lactam conversion for the synthesis of thiophene Pechmann lactam and the characterization of polymers thereof. *Polym. Chem*; 9; 5234-5241; **2018**.
16. Sayama, K.; Tsukagoshi, S.; Hara, K.; Ohga, Y.; Shinpou, A.; Abe, Y.; Suga, S.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B*, 106, 1363–1371; **2002**.
17. Haro, M.; del Barrio, J.; Villares, A.; Oriol, L.; Cea, P.; López, M. C. *Langmuir*, 24; **2008**.
18. <http://www.xpsfitting.com/2014/04/organic-sulphur.html>
19. Yang, Y.W.; Fan, L.J.; High-Resolution XPS study of Decanethiol on Au (111): Single Sulfur-Gold Bonding Interaction; *Langmuir* 18(4) 1157-1164; **2002**.
20. Erika O. Sako; Hiroshi Kondoh; Ikuyo Nakai; Akira, Nambu; Tohru Nakamura; Toshiaki Ohta. Reactive adsorption of thiophene on Au (111) from solution. *Chemical Physics Letters*; 413; 267-271; **2005**.
21. Evangelina Pensa, Emiliano Cortés, Gastón Corthey, Pilar Carro, Carolina Vericat, Mariano H. Fonticelli, Guillermo Benítez, Aldo A. Rubert, and Roberto C. Salvarezza *Accounts of Chemical Research*; 45 (8), 1183-1192; **2002**.