



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado en Química

**Nanofabricación de estructuras
bidimensionales con aplicaciones en
electrónica molecular.**

Adrián Herrero Lorenzo

Departamento de Química Física

Directores: Santiago Martín Solans e Isabel Lucía Herrer Jiménez

Curso 2020-2021

Título: Nanofabricación de estructuras bidimensionales con aplicaciones en electrónica molecular.

Autor: Adrián Herrero Lorenzo

Directores: Santiago Martín Solans e Isabel Lucía Herrer Jiménez

Departamento de Química Física

Lugar de realización: Facultad de Ciencias, Campus San Francisco

Fecha de deposición: 28/06/2021

RESUMEN

La tecnología actual basada en el silicio, presenta inconvenientes significativos desde el punto de vista tecnológico y económico, por ello, la electrónica molecular se presenta como una alternativa viable; basada en el uso de moléculas orgánicas u organometálicas para la fabricación de dispositivos electrónicos. Con esto en mente, este TFG tiene como objetivo la formación de monocapas de un compuesto orgánico convenientemente funcionalizado para posibles aplicaciones en electrónica molecular, la transferencia de estas monocapas sobre sustratos sólidos y la caracterización de la misma.

La fabricación de las monocapas se ha llevado a cabo haciendo uso de la técnica de Langmuir-Blodgett y posteriormente la película se ha caracterizado tanto en la interfase aire-agua como en la superficie del sustrato utilizando un conjunto de técnicas como las isothermas de presión superficial frente al área por molécula, las isothermas de potencial superficial frente al área por molécula, la microscopía de ángulo Brewster (BAM), la microscopía de reflexión UV-Vis, la microscopía de fuerza atómica (AFM), la espectroscopia de absorción UV-Vis o la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

ABSTRACT

Current silicon-based technology presents significant drawbacks from a technological and economical point of view; therefore, molecular electronics is presented as a viable alternative; based on the use of organic or organometallic molecules for the manufacture of electronic devices. This TFG aims at the formation of monolayers of a suitably functionalized organic compound for possible applications in molecular electronics, the transfer of these monolayers on solid substrates and its characterization.

The manufacture of the monolayers has been carried out using the Langmuir-Blodgett technique and subsequently the films has been characterized both at the air-water interface and on the surface of the substrate using a set of techniques such as surface pressure isotherms versus area per molecule, surface potential isotherms versus area per molecule, Brewster angle microscopy (BAM), UV-Vis reflection spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), UV-vis absorption spectroscopy or X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

ÍNDICE

1. Introducción y antecedentes	1
2. Objetivos.....	3
3. Parte experimental	4
4. Resultados y discusión	11
5. Conclusiones y perspectiva de futuro	23
6. Bibliografía.....	24

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Los dispositivos electrónicos están cada vez más presentes en la sociedad actual hasta tal punto que no nos podemos imaginar ahora mismo la vida sin ellos. Los diferentes aparatos electrónicos han mejorado sus prestaciones en las últimas décadas de manera exponencial debido a un proceso de miniaturización de los transistores que incorporan, principalmente gracias al avance de las técnicas de fabricación mediante nanolitografía.^[1]

La metodología empleada durante las últimas décadas para la fabricación de dispositivos se denomina “top-down” y consiste en disminuir progresivamente el tamaño de los dispositivos mediante el empleo de técnicas nanolitográficas. La continua miniaturización, sin embargo, conlleva que la tecnología actual basada en el Si no permita continuar con esta tendencia descendente por el tamaño que presentan los dispositivos conformados con este elemento.

De este modo, es necesaria la búsqueda de alternativas que permitan continuar con esta miniaturización. Entre estas alternativas se encuentra la electrónica molecular.^[2]

La electrónica molecular se define como la tecnología que emplea una molécula o grupos de moléculas para la realización de funciones electrónicas propias de otros elementos, pero con los beneficios de las propiedades de las moléculas. En los años 70, Mann y Kuhn demostraron por primera vez el transporte por efecto túnel a través de una monocapa orgánica. Basados en estos experimentos, investigaciones posteriores confirmaron teóricamente la posibilidad de usar una molécula orgánica como cable molecular, uno de los objetivos de la electrónica molecular.^[3]

A partir de los años 80, el desarrollo de técnicas microscópicas tales como el microscopio de fuerza atómica (AFM) o de efecto túnel (STM) permitieron llevar a cabo la caracterización de moléculas individuales y monocapas demostrando que una molécula individual puede actuar acorde a las propiedades eléctricas que se le quieran proporcionar de cara a mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos.^[4]

Debido a las dimensiones de las moléculas orgánicas que se utilizan en este campo de investigación (~ 4 nm), proseguir con el proceso de miniaturización es posible solventando las limitaciones de la actual tecnología basada en el silicio. Asimismo, permite una reducción de costes una vez que la síntesis de estos compuestos funcionales se acople a los procesos industriales.

Estos dispositivos moleculares se fabrican mediante el ensamblaje de una molécula o conjunto de ellas entre un número de electrodos (2 ó 3) mediante el proceso que se conoce como “bottom-up”. Una propiedad importante de estos dispositivos electrónicos moleculares es el mecanismo de transferencia de carga que tiene lugar entre las moléculas o monocapa orgánica y los electrodos.^[5]

Estos mecanismos de transferencia de carga se pueden dividir principalmente en:

Transporte por efecto túnel. El electrón pasa a través de la molécula en un solo paso, sin permanecer en ella.

Mecanismo “hopping”. En este mecanismo, como su traducción al español indica, no se va a producir el paso del electrón en un único paso sino que se producirá mediante diferentes saltos a través de la molécula.

Se ha comprobado que la estructura electrónica y la longitud de la molécula determinan el mecanismo de transporte de carga. Además, el mecanismo “hopping” depende de la temperatura.^[6]

Entre las estructuras moleculares más estudiadas en electrónica molecular se encuentran los derivados del oligofenilenoetino (OPE) debido a la alta conjugación del esqueleto hidrocarbonado. A día de hoy se conoce que la conductancia de un OPE de tres anillos (*Figura 1*), como molécula individual o integrada en una monocapa no depende de la temperatura, es decir, el transporte de carga se produce a través de un mecanismo de efecto túnel.^[7]

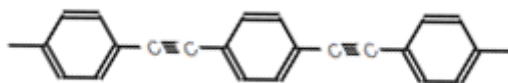


Figura 1. Estructura del OPE más sencillo posible.

Mientras que la conductancia a través de una molécula individual de un derivado de un OPE formado por cinco anillos aromáticos o más es a través de un mecanismo de transferencia de carga “hopping” .^[8]

Sin embargo, hasta la fecha no se ha estudiado el mecanismo de transferencia de carga en una monocapa formada por un OPE de más de cinco anillos. Por ello, en este TFG se ha

planteado como objetivo principal fabricar monocapas de un derivado de OPE formado por 7 anillos aromáticos. Además, este tipo de compuestos tiene tendencia a la formación de agregados bidimensionales cuando están ensamblados en monocapa, como, consecuencia de las interacciones intermoleculares π - π . Por lo tanto, otro de los objetivos de este trabajo consiste en evaluar si se dará la formación de estos agregados ya que éstos podrían influir en la conductancia del ensamblaje molecular.

OBJETIVOS

Los objetivos marcados para este TFG se pueden dividir en académicos y científicos. Empezando primero por los académicos, éstos se han centrado en:

- El control y empleo de diferentes conceptos que se han tratado y estudiado durante la realización del grado.
- El aprendizaje de nuevas nociones que van a estar estrechamente relacionados con la realización del TFG.
- Adquirir otras aptitudes que puedan ser útiles tanto en el ámbito académico como fuera de él. Entre ellas cabe destacar:
 - El trabajo en equipo.
 - La obtención de cierta autonomía, para reforzar los conocimientos adquiridos durante el desarrollo de las prácticas realizadas durante el grado.
 - El análisis de resultados y la interpretación de los mismos de manera crítica y coherente.

Pasando ahora a los objetivos científicos, éstos son:

- La viabilidad de formar monocapas homogéneas del compuesto objeto de estudio.
- La caracterización de la monocapa formada mediante diferentes técnicas que demuestren su estructura a fin de comprobar la funcionalidad de la molécula en aplicaciones futuras.

PARTE EXPERIMENTAL. EQUIPOS, TÉCNICAS Y MATERIALES

En esta sección se describe el compuesto objeto de estudio, así como los métodos y equipos que se han empleado para su análisis y los materiales utilizados.

1. Compuesto

El compuesto que se va a emplear para la realización del TFG fue sintetizado por el grupo del Profesor Paul J. Low, perteneciente a la School of Chemistry and Biochemistry of the University of Western Australia^[9], *Figura 2*. Se ha denominado como compuesto **1** para facilitar la comprensión debido a su nomenclatura. Como se puede ver, el compuesto consta de 7 anillos aromáticos que pueden presentar interacciones π - π favoreciendo el proceso de ensamblaje proporcionando una estabilidad adicional a la molécula.

También se puede apreciar que los anillos que se encuentran en las posiciones 3 y 5 presentan dos cadenas laterales $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$. Estos grupos mejoran la solubilidad del compuesto.

Por último, la molécula presenta dos piridinas como grupos terminales que servirán para orientar o de anclaje a la molécula en las diferentes interfases empleadas (aire-agua o cuando la película sea transferida sobre un sustrato sólido, respectivamente).

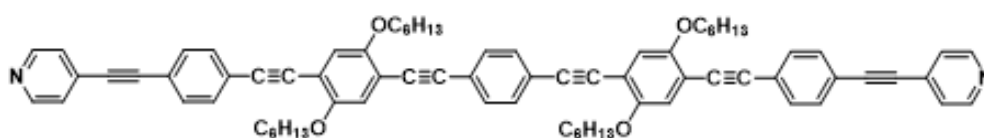


Figura 2. Estructura de 1,4-bis((2,5-bis(hexiloxi)-4-((4-(piridin-4-iletinil)fenil)etnil)fenil)etnil)benzeno, 1.

2. Reactivos y sustratos.

En la *Tabla 1* aparecen recogidos los reactivos usados en el TFG y en la *Tabla 2* los diferentes sustratos sobre los que se ha transferido la monocapa.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la realización de este TFG.

Compuesto	Número CAS	Proveedor y pureza	Uso
Cloroformo	66-67-3	Sigma-Aldrich, 99%, estabilizado con etanol 1%	Disolvente y limpieza
Etanol	64-17-5	Panreac, absoluto, 99,5%	Limpieza
Acetona	67-64-1	Panreac, QP, 99,5%	Limpieza
Nitrógeno	7727-37-9	Linde, 99,999%	Secado

Tabla 2. Sustratos sobre los que se ha depositado la monocapa

Sustrato	Proveedor	Uso	Método de limpieza
Cuarzo	Hellma Analytics	Espectroscopia UV-vis	Inmersión en cloroformo con ultrasonidos e inmersión con etanol
Mica	Ted Pella, Inc.	Caracterización con AFM	Exfoliación
Oro/Mica	Georg Albert PVD Beschichtungen	Caracterización con AFM	Lavado en etanol y secado con N ₂
Oro	Arrandee	XPS	Lavado con etanol, secado con N ₂ y quemado

3. Técnicas

3.1. Formación de monocapas

El procedimiento empleado para fabricar las monocapas del compuesto de estudio es la técnica de Langmuir-Blodgett (LB).

3.1.1. Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)

Este método permite generar en la interfase aire-agua una monocapa de compuesto objeto de estudio (película de Langmuir) que posteriormente puede transferirse a un sustrato sólido (película de Langmuir-Blodgett).

Para la realización de este trabajo se han empleado las dos cubas mostradas en la *Figura 3*:

- La primera de ellas (izquierda) es una cuba de la marca comercial NIMA y presenta unas dimensiones de 100 x 720 mm².
- La segunda (derecha) es una cuba doble de la marca KSV-NIMA de dimensiones 75 x 782 mm².

Ambas cubas, aunque sean de diferentes dimensiones, constan de elementos comunes:

- Un recipiente hecho de teflón donde se va a depositar la fase líquida, que en este caso va a ser agua Milli-Q de 18,2 mΩ·cm. Sobre esta fase líquida se va a dispersar la disolución del compuesto de interés.
- Las barreras de compresión. Éstas se encargan de reducir el área por molécula disponible en la cuba. Debido a esta compresión las moléculas se van acercando e interaccionando, dando lugar a la formación de la monocapa.
- Un sensor que va a detectar y medir la presión superficial, balanza de Wilhelmy.
- Un brazo móvil (dipper) cuya función es sujetar el sustrato sobre el que se realiza la transferencia de la monocapa, como se puede ver en la imagen de la derecha de la *Figura 3*.

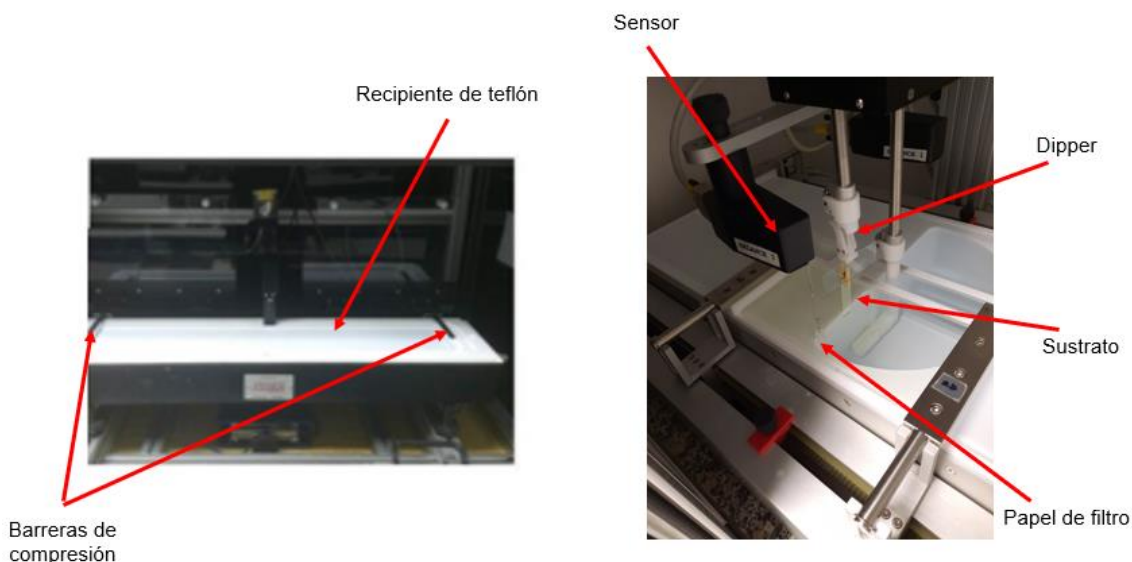


Figura 3. Cuba NIMA (izquierda) y Cuba doble KSV-NIMA (derecha).

Durante el desarrollo del TFG se van a usar técnicas más específicas para la caracterización de las monocapas fabricadas, pero todos los procedimientos tienen en común la dispersión y la formación de la monocapa en la interfase aire-agua así como la posterior transferencia a un sustrato sólido. La elección del sustrato depende de la información que se quiera obtener y por ende de la técnica de caracterización a usar para extraer dicha información.

Antes de empezar con la dispersión hay que limpiar la cuba con acetona y con cloroformo. Cuando ha transcurrido el tiempo suficiente para que se evaporen los disolventes, el proceso de limpieza continúa lavando con agua Milli-Q mediante llenados y vaciados de la misma, al menos 3. Una vez realizado este proceso se considera que la cuba está limpia y se procede al llenado de la misma con la subfase elegida, agua Milli-Q en este caso, hasta la formación de un menisco observable.

La dispersión de la disolución del compuesto objeto de estudio (que tiene que ser inmisible con la fase líquida) se realiza con una jeringuilla de tipo Hamilton. El proceso debe realizarse lo más cerca posible a la superficie, gota a gota y se debe dejar un tiempo razonable (30 minutos) para que el disolvente se evapore.

Finalizado este periodo, se puede empezar a reducir el área por molécula mediante el movimiento de compresión de las barreras. Una vez se haya llegado a la presión o área por molécula determinada, el “dipper”, que sostiene el sustrato de interés y que ha sido previamente sumergido en la subfase, se extrae de manera que la monocapa formada en la interfase aire-agua puede transferirse sobre este.

3.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas empleadas para la caracterización tanto de las monocapas de Langmuir como LB son:

3.2.1. Monocapas de Langmuir

3.2.1.1. *Isotermas presión superficial - área por molécula (π -A)*

La presión superficial se puede definir como la diferencia entre la tensión superficial del agua (γ_0) y la del agua en presencia de la película (γ), ecuación **1**.

Como se ha comentado, durante la formación de la monocapa el área por molécula se reduce por el movimiento de compresión de las barreras. La reducción del área por molécula hace que aumente la presión superficial ya que se produce un aumento de las interacciones entre las moléculas que integran la monocapa.

La presión superficial se registra mediante un sensor, sensor de Wilhelmy. Este sensor se encuentra conectado a un papel de filtro que a su vez se encuentra en contacto con la subfase por estar parcialmente sumergido en ella. El papel de filtro está sometido a una fuerza (ΔF) que en este caso va a estar producida por la diferencia de tensión superficial que se ha comentado:

$$\Delta F = 2w(\gamma - \gamma_0) = 2w\pi \quad (1)$$

donde w es la anchura del papel de filtro.

El sensor está conectado a un ordenador que controla el proceso de compresión de manera que se registra la evolución de π mientras el área por molécula disminuye, es decir, se obtiene la isoterma π - A .

Todas las isotermas registradas durante la realización del TFG, se han realizado a una velocidad de compresión de las barreras de 8 cm²/minuto.

3.2.1.2. *Isotermas potencial superficial-área por molécula (ΔV - A)*

Esta técnica proporciona información de las diferentes fases y transiciones de fase que pueden darse durante el proceso de formación de la monocapa.

En esta técnica se mide el potencial superficial mediante un módulo acoplable de la marca KSV-NIMA. En este método se usan dos electrodos que se sitúan debajo (dentro de la subfase) y encima (a poca distancia) de la monocapa, respectivamente. Una vez se tiene esto, se hace vibrar el electrodo superior con una frecuencia generándose una corriente alterna en el condensador. Las moléculas que se encuentran en la interfase aire-agua presentan un momento dipolar asociado, al comprimir con el movimiento de las barreras, la orientación de las mismas se va modificando y en consecuencia varía el momento dipolar haciendo que varíe el potencial superficial que se registra en las isotermas ΔV - A .

3.2.1.3. *Microscopía de ángulo Brewster (BAM)*

Esta técnica se basa en el cambio en el índice de refracción que se produce en la interfase aire-agua por la presencia de la monocapa.

Cuando se hace incidir un haz de luz *p*-polarizada sobre la interfase aire-agua con un ángulo de incidencia igual al ángulo de Brewster^[10] (53° para la interfase agua-aire) no se produce reflexión. Sin embargo, esta situación cambia cuando hay una monocapa presente en la interfase dado que el índice de refracción cambia y por lo tanto haciendo que parte de ese haz de luz se refleje, llegando a un detector donde se analiza. Esta técnica proporciona imágenes “in situ” del proceso de formación de la monocapa, permitiendo observar la presencia de agregados o el colapso de la monocapa.

Se ha utilizado un micro-BAM de la marca KSV-NIMA que permite obtener imágenes del proceso de formación de la monocapa. Para obtener imágenes con la calidad adecuada será necesaria la incorporación de un cristal negro en el fondo para evitar que el microscopio empleado absorba la radiación proveniente del fondo de la cuba.

3.2.1.4. *Espectroscopia de reflexión UV-Vis*

Esta técnica proporciona información acerca de la presencia de agregados bidimensionales en la monocapa así como de la orientación molecular.

Esta técnica se basa en la medida de la fracción de luz reflejada en la interfase aire-agua. Solamente es una fracción ya que la mayoría de la luz del haz que incide de forma perpendicular se transmite y se recoge en la trampa de luz. La luz reflejada será diferente dependiendo de la presencia o ausencia de la monocapa.

Para registrar los diferentes espectros se empleó un espectrofotómetro de reflexión NanofilmRefSpec2. Las características que presenta este espectrofotómetro son las siguientes:

- El rango de trabajo que presenta es de 240 a 1000 nm.
- Como fuente de luz emplea una lámpara formada por dos (una de deuterio y otra de tungsteno) denominada como FiberLight DTM 6/50.

3.2.2. Películas LB.

3.2.2.1. *Microscopía de fuerza atómica (AFM)*

Esta técnica consiste en sondear la superficie de la muestra que se quiera analizar con una punta, que se encuentra situada al final de un brazo flexible (cantiléver). Este brazo flexible se dobla o flexiona en función de las fuerzas (atracción o repulsión) presentes entre la punta y la superficie de la muestra. Un detector mide esta flexión mediante la incidencia de un láser en el cantiléver que es reflejado hacia un fotodiodo obteniéndose imágenes de resolución atómica de la superficie. De este modo se puede determinar si la monocapa se ha formado y transferido sobre el sustrato de manera homogénea, o no.

Las imágenes fueron obtenidas con un AFM de la marca Veeco, modelo Multimode 8 perteneciente a la Instalación Científico Técnica Singular ELECMI (nodo LMA de la Universidad de Zaragoza).

3.2.2.2. *Espectroscopia de absorción UV-vis*

Esta técnica se basa en la excitación electrónica producida después de la absorción de radiación debido a que la muestra es irradiada con radiación UV-vis. El espectrofotómetro empleado para esta tarea es de la casa comercial Varian, modelo Cary® 50.

Se ha utilizado para la caracterización del compuesto **1** tanto en disolución como en monocapa LB.

3.2.2.3. *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)*

La aplicación principal de esta técnica va a estar relacionada con la determinación del espesor de la monocapa. El espesor de la película está estrechamente relacionado con las propiedades eléctricas de la misma, si bien esto ha quedado fuera de los contenidos del TFG.

Esta técnica se basa en la expulsión de un electrón de un nivel atómico interno cuando choca con él un fotón de alta energía. Por lo tanto, está basado en el efecto fotoeléctrico. Al medir la energía cinética y el número de electrones expulsados se puede obtener el nivel electrónico inicial, que revela información sobre el entorno de un elemento, el número de ligandos por los que está rodeado o el número y tipo de enlaces que presenta el elemento en cuestión.

Para obtener los espectros se ha empleado un espectrofotómetro Kratos, modelo AXIS ultra DLD mediante una fuente de rayos monocromática perteneciente al INMA (Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón)^[11].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se van a exponer los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados y las conclusiones más relevantes obtenidas.

En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización del compuesto **1** en disolución. Para ello se preparó una serie de disoluciones con distinta concentración y se comprobó el rango de concentraciones en el que se sigue la ley de Lambert-Beer^[12].

La ley de Lambert-Beer se ajusta a la siguiente ecuación lineal, $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de absorptividad molar, l es el espesor de la cubeta (1 mm) y c es la concentración de la disolución empleada. Las disoluciones se prepararon usando cloroformo como disolvente y con concentraciones dentro del intervalo entre $5 \cdot 10^{-5}$ M y $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Como se observa en la *Figura 4*, los espectros muestran tres bandas principalmente:

- La banda en torno a 260 nm se corresponde con los anillos piridínicos presentes en el compuesto **1**.
- Una banda en torno a 335 nm, asociada al esqueleto del OPE.
- Una banda a 410 nm con un hombro a longitud de onda mayor. Estas dos últimas bandas son asociadas a transiciones π - π^* .

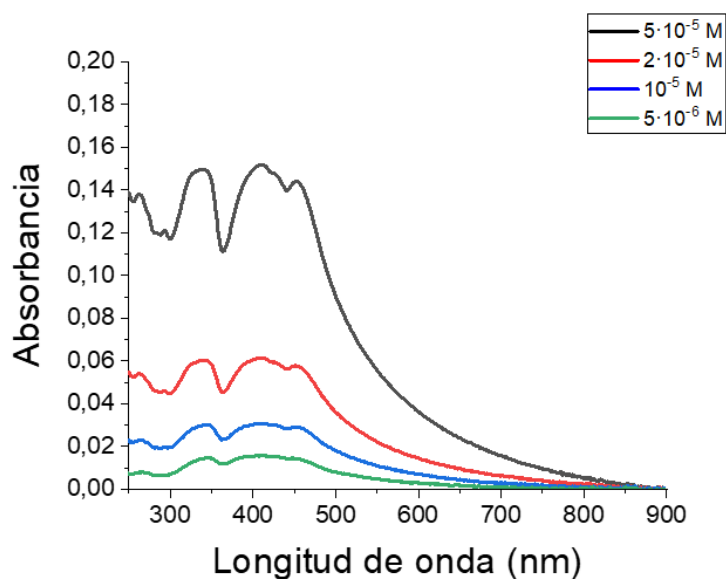


Figura 4. Espectros de absorción UV-vis para el compuesto 1 en cloroformo a las concentraciones indicadas.

En la *Figura 5* se muestra la relación entre la absorbancia y la concentración. En el rango de concentraciones para el que se ha realizado la medida de la absorbancia se cumple la ley de Lambert-Beer, lo que permite afirmar la ausencia de agregados tridimensionales.

Mediante el empleo de la ecuación que relaciona la absorbancia y la concentración se han podido obtener los siguientes datos para los dos máximos:

- Para $\lambda \sim 410$ nm se ha obtenido un valor de $\varepsilon = 30265 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Para $\lambda \sim 335$ nm, $\varepsilon = 30012 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

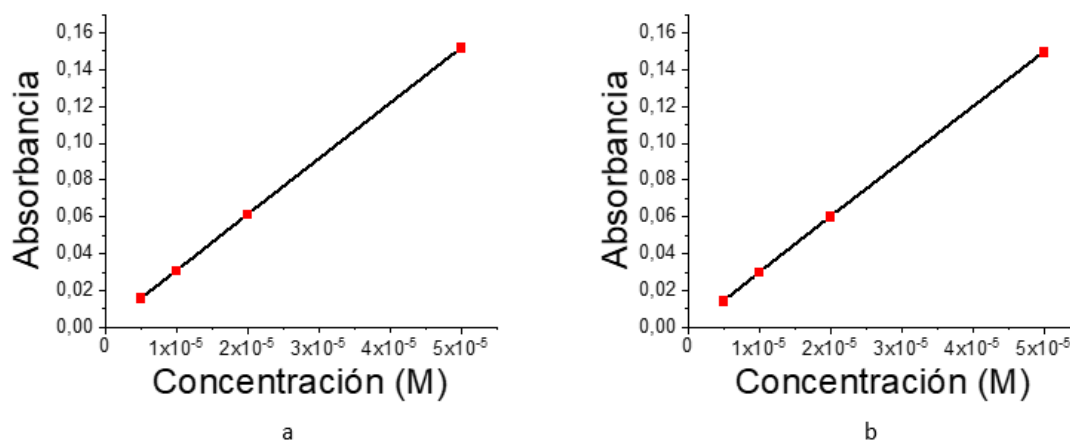


Figura 5. Representación de la ley de Lambert-Beer para los máximos de absorción a) $\lambda \sim 410 \text{ nm}$ y b) $\lambda \sim 335 \text{ nm}$.

Con estos resultados presentes, se optó por usar una disolución de concentración $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para la fabricación de las monocapas de Langmuir, ya que a esta concentración se cumple la ley de Lambert-Beer y permite descartar la formación de agregados tridimensionales.

Una vez se determinó el comportamiento del compuesto en disolución, se procedió a la formación de las monocapas de Langmuir. Para su caracterización, se registraron varias isotermas presión superficial-área por molécula para comprobar su reproducibilidad.

La *Figura 6* muestra una isoterma presión superficial-área por molécula tipo para el compuesto **1**, registrada a 20°C mediante la dispersión de 1,5 mL de la disolución de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Con estas condiciones empleadas se obtiene un área inicial de $3,1 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

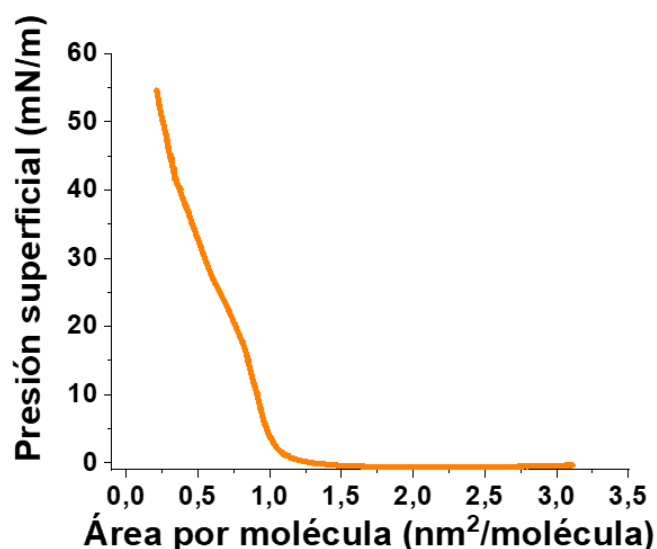


Figura 6. Isoterma presión superficial-área por molécula del compuesto 1 registrada a 20°C.

Acorde a la isoterma registrada, se puede hacer una clasificación de las diferentes fases y transiciones de fase por las que pasa la monocapa:

- Hasta 1,60 nm²/molécula la película de Langmuir se encuentra en la fase gas, con ausencia de fuerzas de interacción entre las moléculas y donde la presión superficial es cero.
- A partir de este momento, la presión superficial comienza a aumentar y con ello la pendiente de la isoterma. Este aumento de la pendiente va a estar relacionado con el paso de la película a la fase líquida expandida. Esta situación se mantiene hasta un valor de área por molécula de 0,85 nm²/molécula.
- A partir del último valor comentado se produce un ligero descenso de la pendiente que va a estar relacionado con el cambio a fase líquida condensada. Esta situación se prolonga hasta un valor de 0,60 nm²/molécula.
- A partir de entonces, se produce un aumento de pendiente que indica el paso a la fase sólida hasta un valor de 0,35 nm²/molécula.
- Por último, se produce un nuevo aumento de la pendiente que va a estar relacionado con el colapso de la monocapa.

Asimismo, se registraron simultáneamente a las isothermas π -A, la isoterma ΔV -A a fin de obtener información acerca de la orientación molecular en la monocapa.

La *Figura 7* muestra la isoterma potencial superficial normalizado-área por molécula definido como: el producto del potencial superficial multiplicado por el área por molécula en nm^2 .

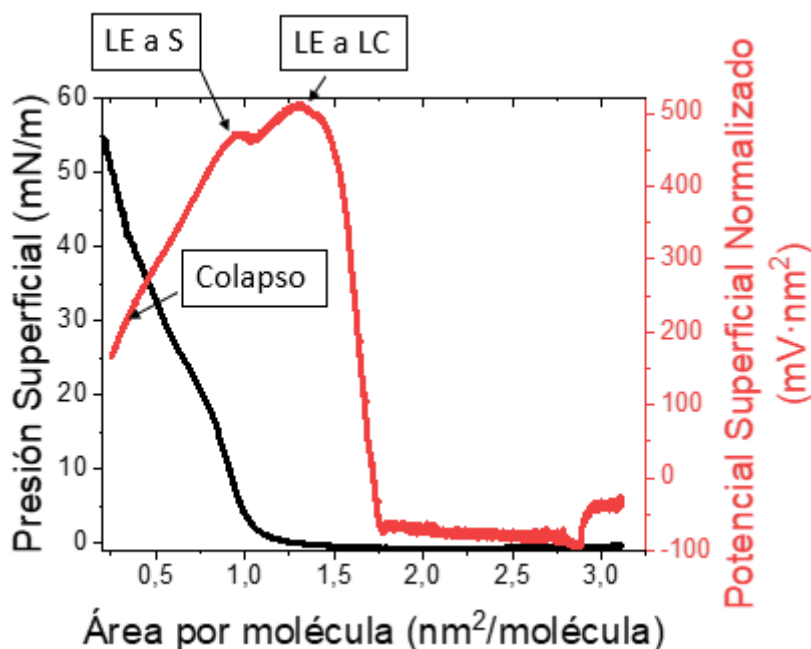


Figura 7. Isotherma potencial superficial normalizado – área por molécula.

Como puede observarse en la *Figura 7*, se aprecian diferentes cambios en la pendiente (a 1,30, 0,95 y 0,35 $\text{nm}^2/\text{molécula}$) correspondientes a las transiciones de fase indicadas.

Una vez caracterizada la formación de la monocapa en la interfase aire-agua, mediante el registro de las isothermas presión superficial y potencial superficial-área por molécula, se usó la microscopia de ángulo Brewster (BAM) para obtener información “in situ” del proceso de formación de la misma.

La *Figura 8* muestra distintas imágenes registradas durante la compresión. En ellas se puede distinguir entre dos zonas claramente diferenciadas: la parte más oscura corresponde a zonas donde no hay monocapa y la parte más gris y brillante a la presencia de la monocapa.

Como se aprecia en las imágenes obtenidas con el BAM, a partir de 1,68 $\text{nm}^2/\text{molécula}$ se observan claramente dominios de la monocapa y a 1,52 $\text{nm}^2/\text{molécula}$ ya prácticamente solo se observa material orgánico. A partir de entonces, las imágenes muestran un aumento del brillo asociado a un incremento del espesor de la monocapa, es decir, a que las moléculas se encuentran en una disposición más vertical en la monocapa.

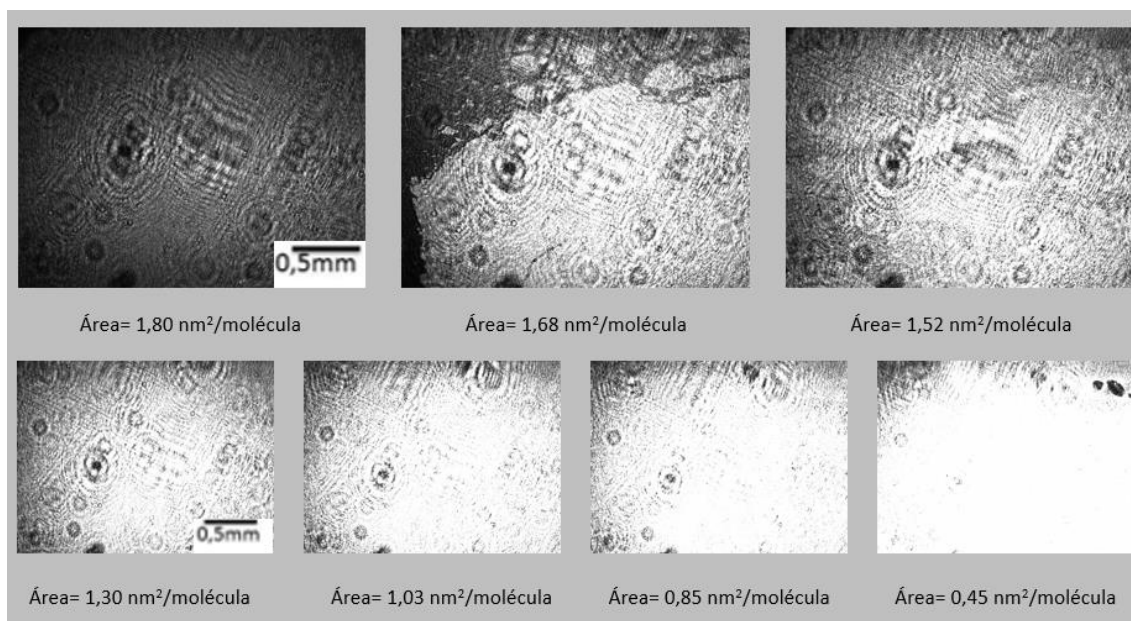


Figura 8. Imágenes de BAM registradas a las áreas por molécula indicadas.

Asimismo, las imágenes obtenidas descartan la presencia de agregados tridimensionales en la monocapa, pero no es posible determinar la existencia de agregados bidimensionales. Para obtener información sobre éstos, se utilizó la espectroscopia de reflexión UV-vis. Además esta técnica puede proporcionar información sobre la orientación de la monocapa durante el proceso de fabricación de la misma.

En la *Figura 9* se muestran los espectros de reflexión UV-vis obtenidos durante el proceso de compresión. Se observan tres bandas principalmente:

- La banda a 340 nm se corresponde con la banda observada en el espectro UV-vis en disolución a 335 nm. Por lo que se produce un pequeño desplazamiento de la banda hacia mayores longitudes de onda.
- La banda a 425 nm que se corresponde con la banda observada en el espectro UV-vis en disolución a 410 nm; por lo que se produce también un desplazamiento de la banda hacia mayores longitudes de onda.
- Una banda a 460 nm que se corresponde con el hombro observado en el espectro en disolución a la misma longitud de onda.

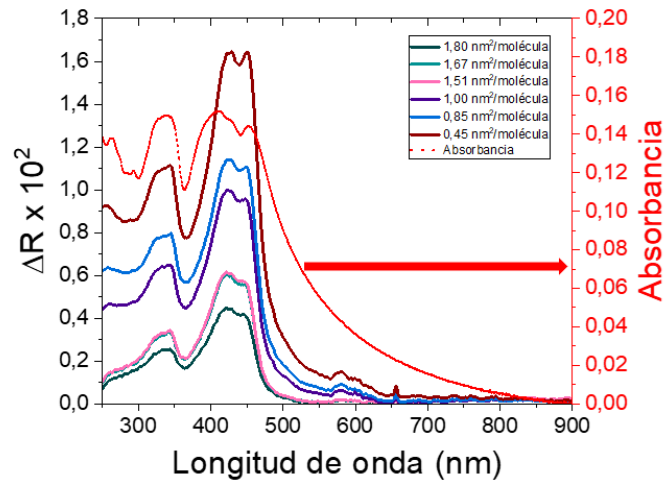


Figura 9. Espectros de reflexión UV-vis registrados a las áreas por molécula indicadas y espectro de absorción de la disolución.

En función del sentido hacia donde se desplaza la banda, se puede distinguir entre agregados bidimensionales de tipo J (desplazamiento batocrómico^[13]) y agregados bidimensionales de tipo H (desplazamiento hipsocrómico^[14]). En este caso, el desplazamiento hacia el rojo^[15] se puede atribuir a la presencia de agregados de tipo J; en los que el ángulo entre el eje de la molécula y la línea imaginaria que pasa por el centro de todas las moléculas de la monocapa es menor de 54° .

El desplazamiento batocrómico observado puede deberse o bien a una variación del entorno molecular o a la formación de agregados bidimensionales en la interfase aire-agua. En el caso de la aparición de agregados 2D, el sentido y la magnitud del desplazamiento de la banda depende de la distancia entre los cromóforos y del ángulo relativo que existe entre ellos.

Por otro lado, se observa que al disminuir el área por molécula, la intensidad de las bandas aumenta como consecuencia de un aumento de la densidad superficial durante el proceso de compresión. Es por este motivo que el espectro de reflexión UV-vis se debe normalizar a fin de eliminar la influencia de la densidad superficial. Para ello se han multiplicado los valores de la reflexión por el correspondiente área por molécula a la que fueron registrados (en nm^2).

$$\Delta R_n = \Delta R \cdot \text{área}$$

En la *Figura 10* se muestran los espectros de reflexión normalizados.

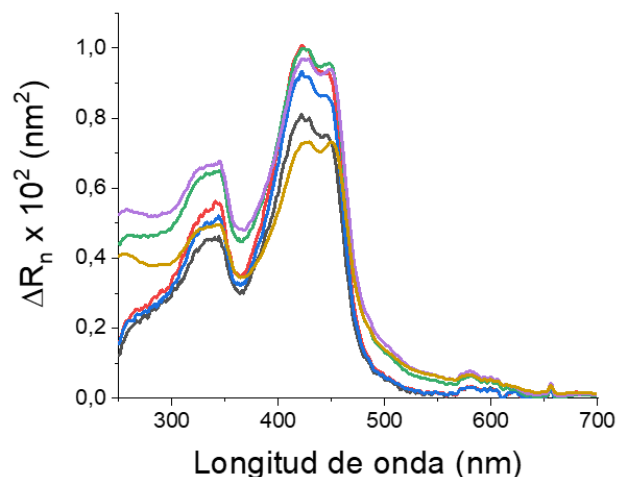


Figura 10. Espectros de reflexión normalizados de una monocapa de Langmuir.

Como se puede observar en la *Figura 10*, y centrándose en las bandas que aparecen entre 400 y 500 nm asociadas a transiciones π - π^* , se observa que la intensidad de la misma se mantiene prácticamente constante entre 1,67 y 0,85 nm² indicativo de una misma orientación de las moléculas durante el proceso de compresión hasta que se produce un descenso brusco de la misma a 0,45 nm², asociado al colapso de la monocapa.

Una vez demostrada y caracterizada la formación de la monocapa del compuesto **1** en la interfase aire-agua (uno de los objetivos de este TFG), se procedió a la transferencia de la misma sobre un soporte sólido.

A fin de determinar la presión de transferencia óptima que permita obtener películas LB homogéneas y compactas se realizaron transferencias a diferentes áreas por molécula. La película que muestre una menor presencia de huecos y de agregados será la presión óptima de transferencia. Para ello, las películas transferidas se caracterizaron mediante AFM a fin de observar la morfología de las mismas.

La *Figura 11* muestra las imágenes de AFM al área por molécula indicada.

- A 0,96 nm²/molécula se observa claramente que la monocapa no se ha formado completamente. El número de huecos presentes en la monocapa es un claro indicativo de este hecho.
- A 0,92 nm²/molécula la imagen muestra una monocapa más compacta y homogénea.

- A $0,80 \text{ nm}^2/\text{molécula}$, la imagen de AFM muestra claramente el colapso de la monocapa.

Con lo observado mediante AFM, se deduce que la presión de transferencia óptima es la correspondiente a un área de $0,92 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

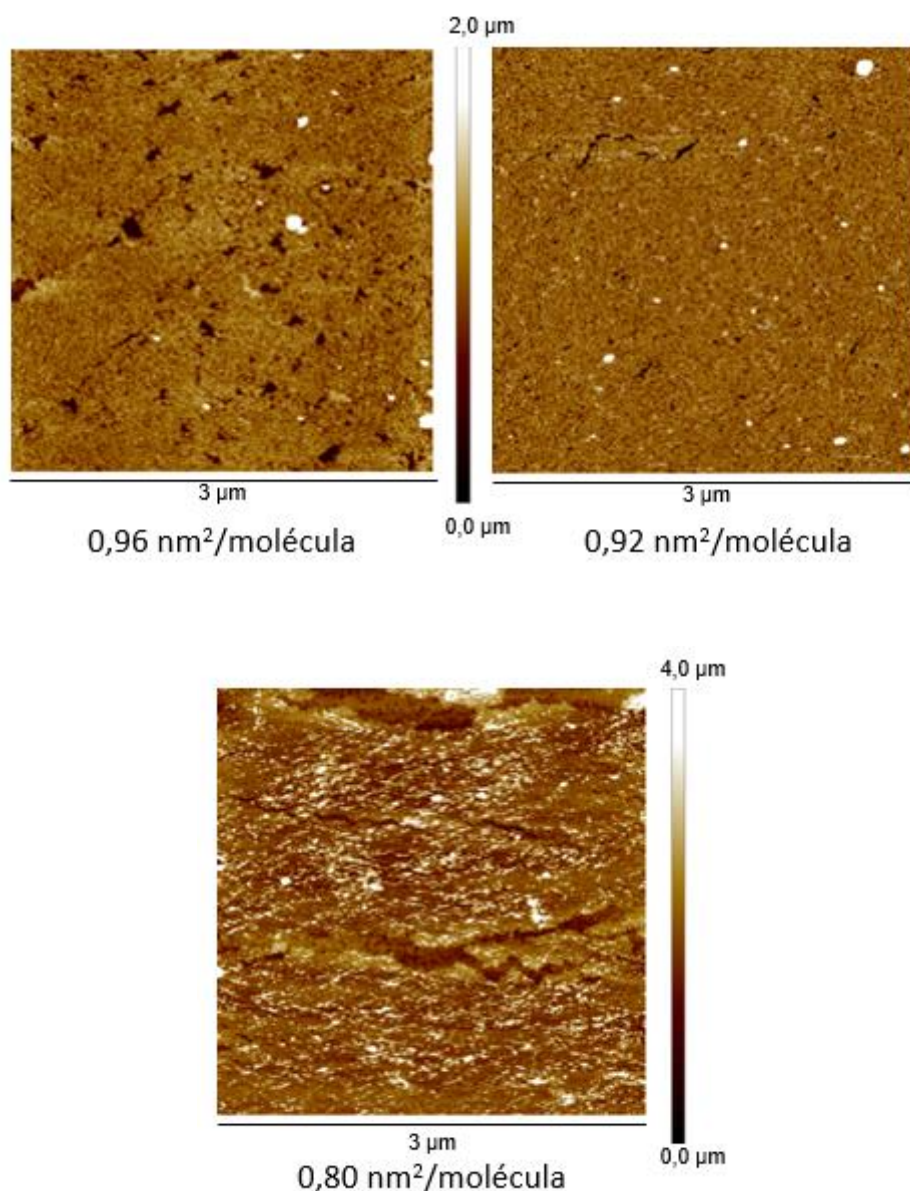


Figura 11. Imágenes AFM para las diferentes monocapas LB del compuesto 1 transferidas sobre mica a las áreas por molécula indicadas.

Para la determinación de las propiedades eléctricas de la monocapa, ésta debe de estar depositada sobre un sustrato metálico, siendo el más usado el de oro. Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos al transferir la monocapa sobre mica y demostrar que

se mantiene la estructura de la monocapa sobre un sustrato metálico, se hizo la transferencia sobre Au/Mica, tal como queda recogido en la *Figura 12*. Como puede observarse, cuando la transferencia se realiza sobre un sustrato metálico como el oro, el área óptima de transferencia es también a $0,92 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ ya que a esta presión se obtiene una monocapa muy homogénea y sin apenas defectos.

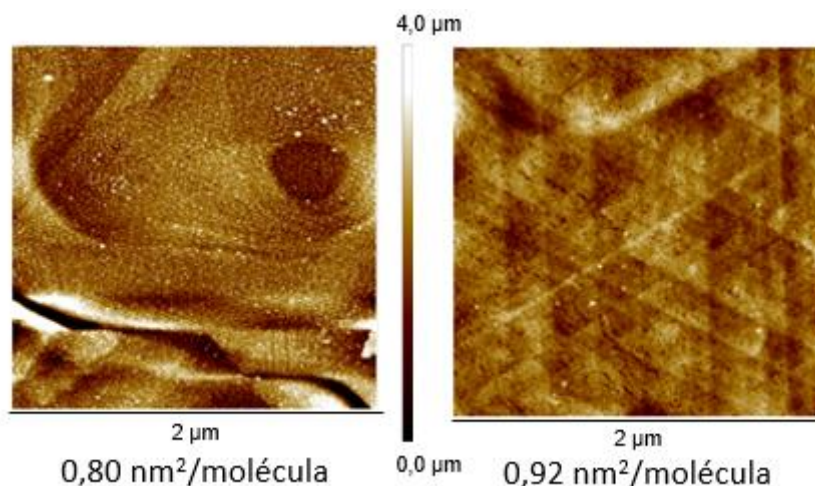


Figura 12. Imágenes AFM para las diferentes monocapas LB del compuesto 1 transferidas sobre Au-mica a las áreas por molécula indicadas.

A fin de comprobar si los agregados tipo J observados en las películas de Langmuir también se observan en las LB se utilizó la espectroscopia de absorción UV-vis. Para ello se transfirió la monocapa al área por molécula óptima sobre un sustrato de cuarzo, que posteriormente se llevó al espectrofotómetro donde se analizó. La *Figura 13* muestra el espectro obtenido. En el espectro se observan tres máximos a 342 nm, 421 nm y 443 nm, similares a los obtenidos en el espectro de reflexión y desplazados hacia mayores longitudes de onda respecto al espectro en disolución. Es decir, los agregados J formados en la interfase aire-agua se mantiene durante el proceso de transferencia trasladándose a la película LB.

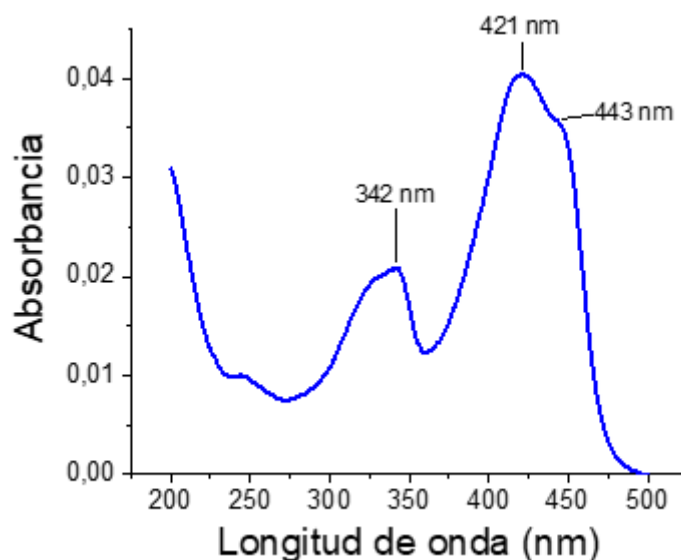


Figura 13. Espectro de absorción UV-vis de una película LB del compuesto 1.

Finalmente, la técnica XPS permitió determinar el espesor de la película formada y depositada sobre un sustrato de oro. La medida de este espesor se realiza mediante la comparación de las intensidades de pico entre un sustrato de oro desnudo y un sustrato con la película LB depositada:

$$d = \lambda \cdot \text{sen}\theta \cdot \ln \frac{I_{Au}}{I}$$

Donde d es 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 éstos, I_{Au} e I son respectivamente las intensidades del sustrato sin y con película.

Teniendo en cuenta la ecuación anterior y los espectros mostrados en la Figura 14 se determinó un espesor de $2,7 \pm 0,2$ nm. Valor que se encuentra bastante alejado de la longitud molecular, 4,4 nm, determinada con el programa de simulación Spartan V8.

Con estos valores y con ayuda de la trigonometría se determinó el ángulo de inclinación medio de las moléculas en la película:

$$\sin \alpha = \frac{\text{cateto opuesto}}{\text{hipotenusa}} = \frac{2,7 \text{ nm}}{4,4 \text{ nm}} = 0,61$$

De donde se obtiene un ángulo de inclinación de unos 38° respecto al plano del sustrato.

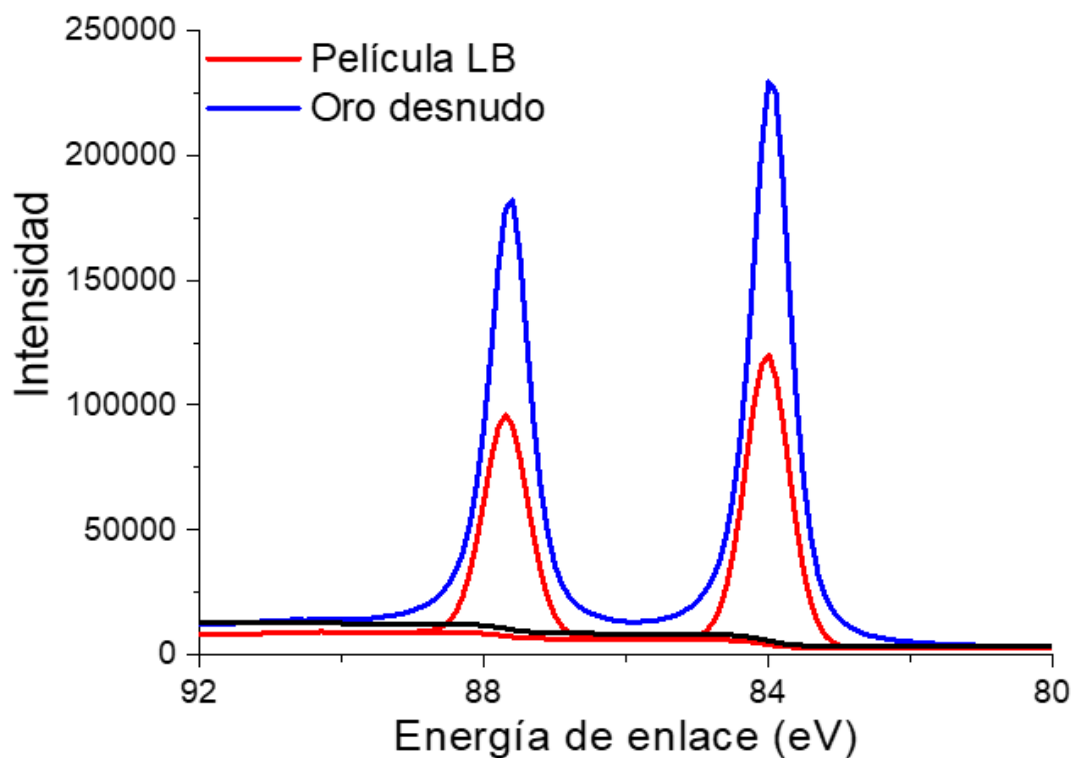


Figura 14. Espectro XPS de la región Au4f para un sustrato de oro desnudo y con película LB.

Asimismo, la espectroscopia XPS permitió determinar que las moléculas interactúan con el sustrato a través de uno de los dos grupos piridina terminales tal y como se observa en la *Figura 15*.

En ambos espectros de la *Figura 15* aparece representada la región N1s. Para la muestra en polvo, las dos piridinas se encuentran libres y son equivalentes, hecho que aparece evidenciado porque solamente se observa un pico.

En la imagen de la derecha se puede ver el espectro para la película LB. En este caso se puede apreciar una diferencia clara respecto al espectro del polvo. Aquí se observan dos picos diferentes:

- Uno de ellos tiene la misma energía de enlace que para la muestra en polvo. Esto indica que una de las piridinas no está en contacto con el sustrato (en color azul) como se había comentado anteriormente.

- El otro pico aparece a una energía de enlace mayor y está relacionado con la otra piridina que sí que está en contacto con el sustrato de oro (se observa en rojo en la imagen).

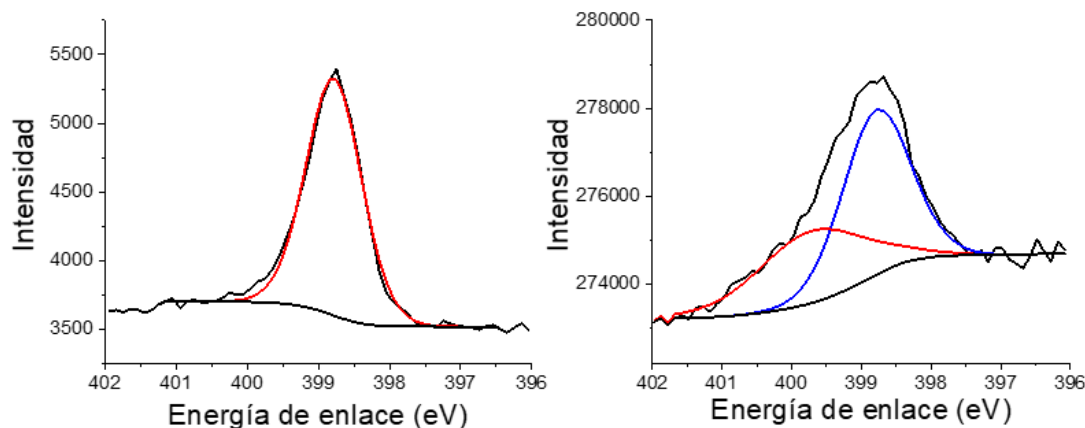


Figura 15. Espectro XPS para el polvo (izquierda) y para una película LB (derecha).

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

Las conclusiones que se pueden extraer una vez finalizado el tratamiento de los resultados son las siguientes:

- El compuesto, que se ha denotado como **1**, forma monocapas en la interfase aire-agua. Este hecho se ha comprobado mediante las isothermas presión superficial-área por molécula, potencial superficial-área y BAM.
- El área por molécula idónea para la transferencia de la monocapa es de 0,92 nm²/molécula evidenciado por AFM.
- Tanto la monocapa formada en la interfase aire-agua como la película LB presentan la formación de agregados bidimensionales de tipo J, como se ha demostrado por espectroscopia UV-vis de reflexión y de absorción respectivamente.
- La orientación de las moléculas respecto del sustrato muestra una inclinación de unos 38⁰, como se ha demostrado por XPS, y que la interacción con el mismo tiene lugar a través de uno de los anillos piridínicos.

En conclusión, se puede afirmar que el trabajo realizado en este TFG muestra que es viable obtener monocapas homogéneas y bien empaquetadas del compuesto **1** mediante

la técnica LB optimizando las condiciones de fabricación y transferencia sobre un soporte sólido. Siendo el paso futuro a realizar, aunque queda fuera de los objetivos de este TFG, la determinación de las propiedades eléctricas de una película LB de este compuesto y su comparación con las propiedades de una molécula individual a fin de determinar el mecanismo de transferencia de carga así como la influencia de la presencia de agregados bidimensionales en las propiedades eléctricas de la película.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. M. Lopes, J. A. Tenreiro, A. M. Galhano, *Entropy*. **2016**, *18* (6), 217.
- [2] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (23), 4378-4400.
- [3] H. M. Osorio, S. Catarelli, P. Cea, J. B. Gluyas, F. Hartl, S. J. Higgins, J. Tory, *ACS*. **2015**, *137*(45), 14319-14328.
- [4] V. Sriharsha, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (6), 399-410.
- [5] V. Balzani, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (8), 1631–1650.
- [6] M. Kilgour, D Segal, *J. Chem. Phys* **2015**, *143* (2), 024111.
- [7] H. M. Osorio, S. Martín, M. C. López, S. Marqués-González, S. J. Higgins, R. J. Nichols, P. Cea, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6* (1), 1145-1157.
- [8] H. Liu, N. Wang, J. Zhao, Y. Guo, X. Yin, F. Y. Boey, H. Zhang, *ChemPhysChem*. **2008**, *9* (10), 1416-1424.
- [9] The University of Western Australia. <https://www.uwa.edu.au/Research/Chemistry> (visitado Junio 2021).
- [10] ¡Nano-futuro! <https://nanocienciainforma.wordpress.com/microscopio-angulo-de-brewster-bam/> (visitado Junio 2021).
- [11] Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón- INMA. <https://inma.unizar-csic.es/> (visitado Junio 2021).
- [12] Toxicología ambiental y salud pública. Universitas Miguel Hernández. https://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P_22CursoMateriales/Miguel_Angel_Sogorb/Wimba/Espectroscopia_05.htm (visitado Junio 2021)

[13] curiosoando. <https://curiosoando.com/a-que-se-debe-el-efecto-batocromico>
(visitado Junio 2021).

[14] Química Orgánica. <http://www.quimicaorganica.net/grupos-cromoforos-y-auxocromos.html> (visitado Junio 2021).

[15] Ciencia de Hoy. <https://cienciadehoy.com/el-espectro-visible-longitudes-de-onda-y-colores/> (visitado Junio 2021).