

Aitor García Serrano

Dispositivos electrónicos
moleculares de áreas grandes:
estudio de electrodos metálicos o
carbonosos, transparentes y
flexibles

Director/es

Cea Minguenza, Pilar
Martin Solans, Santiago

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES
DE ÁREAS GRANDES: ESTUDIO DE
ELECTRODOS METÁLICOS O CARBONOSOS,
TRANSPARENTES Y FLEXIBLES

Autor

Aitor García Serrano

Director/es

Cea Minguez, Pilar
Martin Solans, Santiago

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

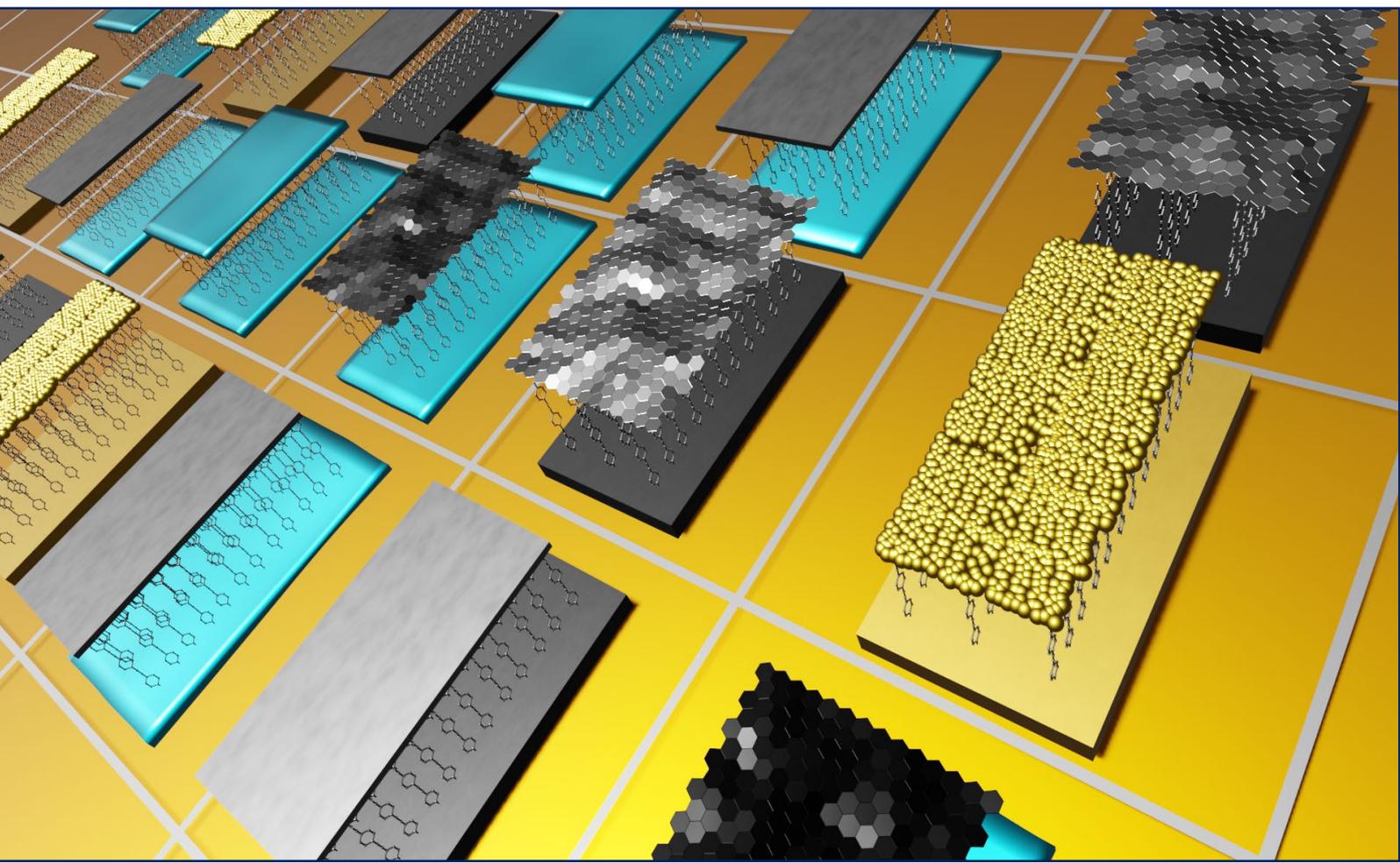
Programa de Doctorado en Química Física

2023

DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES DE ÁREAS GRANDES: ESTUDIO DE ELECTRODOS METÁLICOS O CARBONOSOS, TRANSPARENTES Y FLEXIBLES

Aitor García Serrano

PROGRAMA DE DOCTORADO
EN QUÍMICA FÍSICA



TESIS DOCTORAL



Universidad
Zaragoza

DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES DE
ÁREAS GRANDES: ESTUDIO DE ELECTRODOS
METÁLICOS O CARBONOSOS, TRANSPARENTES Y
FLEXIBLES

Aitor García Serrano

DIRECTORES: PILAR CEA MINGUEZA Y SANTIAGO MARTIN SOLANS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA FÍSICA

2023, Universidad de Zaragoza, Zaragoza



Universidad
Zaragoza



Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Física
Grupo de Investigación Platón

PILAR CEA MINGUEZA, Catedrática del departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza y SANTIAGO MARTIN SOLANS, Profesor titular del departamento de Química Física de la Facultad de ciencias de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que el trabajo presentado como Tesis Doctoral en esta memoria, para aspirar al grado de Doctor en Química, con el título “*DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES DE ÁREAS GRANDES: ESTUDIO DE ELECTRODOS METÁLICOS O CARBONOSOS, TRANSPARENTES Y FLEXIBLES*” que presenta Don Aitor García Serrano, ha sido realizado en la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección de ambos, autorizando la presentación de esta para su calificación por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expiden el presente documento en Zaragoza, a 10 de enero de 2023

Fdo.: Pilar Cea Mingueza

Fdo.: Santiago Martin Solans

Abreviaciones y acrónimos/ Abridgings and acronyms

MOLECULES

NOOPEN: 4,4'-(1,4-fenilenobis(etino-2,1-diil)dianilina. 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl)dianiline.

NOPETMS: 4-(4-(4-(trimetilsililetinil)feniletinil)feniletinil)anilina. 4-(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl)phenylethynyl)aniline.

CHEMICALS

ACN: Acetonitrilo. Acetonitrile.

AuNPs: Nanopartículas de oro. Gold nanoparticles.

DMSO: Dimetilsulfóxido. Dimethylsulphoxide.

EG: Etilenglicol. Ethileneglycol.

EtOH: Etanol. Ethanol.

[Fe(CN)₆]⁴⁻: Ferrocianuro de potasio. Potassium ferrocyanide.

[Fe(CN)₆]³⁻: Ferricianuro de potasio. Potassium ferricyanide.

GC: Carbono vidrioso. Glassy carbon.

GOPS: 3-Glicidiloxipropiltrimetoxisilano. (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane.

GO: Óxido de grafeno. Graphene oxide.

HOPG: Grafito pirolítico altamente orientado. Highly oriented pyrolytic graphite.

H₂SO₄: Ácido sulfúrico. Sulfuric acid.

ITO: Óxido de indio y estaño. Indium tin oxide.

KCl: Cloruro de potasio. Potassium chloride.

KClO₄: Perclorato de potasio. Potassium perchlorate.

K₂CO₃: Carbonato de potasio. Potassium carbonate.

MeOH: Metanol. Methanol.

PEDOT:PSS: ((3,4-etilendioxitiofeno):sulfonato de poliestireno. poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate

PPF: Película fotoprotectora pirolizada. Pyrolyzed photoresist film.

RGO: Óxido de grafeno reducido. Reduced Graphene oxide.

[Ru(NH₃)₆]Cl₃: Tricloruro de hexaminorutenio. Hexaminoruthenium (III) chloride.

THF: Tetrahidrofurano. Tetrahydrofuran

TBATF: Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio. Tetrabutylammonium tetrafluoroborate.

TBAF: Fluoruro de tetrabutilamonio. Tetrabutylammonium fluoride.

TECHNIQUES/EQUIPMENT

AFM: Microscopía de fuerza atómica. Atomic force microscopy.

C-AFM: Microscopio de fuerza atómica conductor. Conductive atomic force microscopy.

CVD: Deposición química de vapor. Chemical vapor deposition.

DFT: Teoría del funcional de la densidad. Density functional theory.

EUVL: Litografía ultravioleta extrema. Extreme ultraviolet lithography.

EELS: Espectroscopía de pérdida de energía de electrones. Electron energy loss spectroscopy.

FEED: Deposición inducida por haz focalizado de electrones. Focus electron beam induced deposition.

FIBID: Deposición inducida por haz focalizado de iones. Focus ion beam induced deposition.

LAL: Ablación laser en medio líquido. Laser ablation in liquid.

PF-Tuna: PeakForce TUNA. PeakForce TUNA.

PVD: Deposición física de vapor. Physical vapor deposition.

QCM: Microbalanza de cristal de cuarzo. Quartz crystal microbalance.

SA: Autoensamblaje. Self assembly.

SEM: Microscopía electrónica de barrido. Scanning electron microscopy.

SDMD: Deposición superficial mediante difusión. Surface difusión-mediated deposition.

SPM: Microscopías de sonda de barrido. Scanning probe microscopy.

STM: Microscopía de efecto túnel. Scanning tunneling microscopy.

STEM: Microscopía electrónica de transmisión y barrido. Scanning transmisión electron microscopy.

VC: Voltametría cíclica. Cyclic voltammetry.

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. X-ray photoelectron spectroscopy.

ÍNDICE

•	Capítulo 1 - Introducción y Objetivos	
	1.1 - Introducción	2
	1.2 - Objetivos	19
	1.3 - Referencias	20
•	Capítulo 2 – Materiales y Métodos	
	2.1 - Técnicas de fabricación de películas orgánicas	30
	2.1.1 - <i>Electrografting</i>	30
	2.1.2 - Autoensamblaje (SA, <i>self-assembly</i>).....	33
	2.2 - Técnicas para la deposición de electrodos	33
	2.2.1 - Deposición inducida por haz focalizado de electrones (FEBID) ...	33
	2.2.2 - Deposición inducida por haz focalizado de iones (FIBID)	35
	2.2.3 - Spin-coating.....	35
	2.3 - Técnicas de caracterización	36
	2.3.1 - Voltametría cíclica (VC)	36
	2.3.2 - Microscopía de fuerza atómica (AFM)	38
	2.3.2.1 - Cálculo de la rugosidad (RMS).....	41
	2.3.2.2 - Rascado/“ <i>Scratch</i> ”	42
	2.3.3 - AFM conductor (C-AFM)	42
	2.3.3.1 - PeakForce TUNA AFM (PF-Tuna AFM).....	43
	2.3.4 - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	43
	2.3.5 - Espectroscopía RAMAN	44
	2.3.6 - Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)	44
	2.3.7 - Perfilómetro	45
	2.3.8 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
	2.3.9 - Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM)	46
	2.3.10 - Sistema de dos micropuntas	46
	2.3.11 - Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)	46
	2.4 - Otro equipamiento de laboratorio	47
	2.4.1 - Plasma de oxígeno.....	47
	2.4.2 - Baño de ultrasonidos	47
	2.5 - Reactivos, disolventes y sustratos	48
	2.6 - Referencias	49
•	Capítulo 3 - Dispositivo electrónico molecular de base metálica	
	3.1 - Introducción	54
	3.2 - Deposición de la monocapa de NOPEN sobre oro	56
	3.3 - Fabricación del electrodo superior	58
	3.3.1 - Síntesis y caracterización de las nanopartículas de oro	58
	3.3.2 - Deposición de las nanopartículas de oro	62
	3.4 - Caracterización eléctrica	68
	3.5 - Resumen, conclusiones y perspectivas futuras	72

3.6 -	Referencias	74
•	Capítulo 4 - Dispositivos electrónicos moleculares de base carbonosa	
4.1 -	Introducción	79
4.2 -	Deposición, optimización y caracterización de la monocapa orgánica de -OPEH.....	80
4.3 -	Química “click” y análisis de Laviron.....	93
•	Sección 4.A – Deposición de C-FEBID como electrodo superior	
4.A.1 -	Fabricación y caracterización del electrodo superior de C-FEBID.....	98
4.A.2 -	Incorporación de Pt-FIBID	101
4.A.3 -	Caracterización eléctrica	102
4.A.4 -	Modelado molecular DFT	107
4.A.5 -	Resumen, conclusiones y perspectivas futuras	109
•	Sección 4.B – Deposición de Grafeno como electrodo superior	
4.B.1 -	Fabricación del electrodo superior de Grafeno	110
4.B.2 -	Caracterización eléctrica	112
4.B.3 -	Resumen y conclusiones.....	115
4.4 -	Referencias	116
•	Capítulo 5 - Dispositivos electrónicos moleculares de base polimérica	
5.1 -	Fabricación del electrodo inferior PEDOT:PSS	123
5.2 -	Deposición y caracterización de la capa orgánica de -OPEH...129	
5.3 -	Determinación de la capacitancia.....	135
•	Sección 5.A – Deposición de C-FEBID como electrodo superior	
5.A.1 -	Deposición y caracterización del electrodo superior C-FEBID	142
5.A.2 -	Resumen y conclusiones.....	145
•	Sección 5.B – Deposición de un polímero orgánico como electrodo superior	
5.B.1 -	Deposición y caracterización de PEDOT:PSS como electrodo superior.....	145
5.B.2 -	Caracterización eléctrica	147
5.B.3 -	Resumen, conclusiones y perspectivas futuras	148
•	Sección 5.C – Deposición de Grafeno como electrodo superior	

5.C.1 - Deposición del electrodo superior de grafeno	149
5.C.2 - Caracterización eléctrica	151
5.C.3 - Resumen, conclusiones y perspectivas futuras	157
5.4 - Referencias	159

- **Capítulo 6 – Summary and conclusions..... 163**

ESTRUCTURA

Esta memoria se encuentra dividida en 6 capítulos. El **capítulo 1** presenta una introducción sobre los problemas generales de la industria de los semiconductores y cómo el campo de la Electrónica Molecular podría solventar algunos de estos problemas. Se enumeran los avances más relevantes en el desarrollo de la Electrónica Molecular en el contexto de esta tesis doctoral y se presenta la evolución de la naturaleza de los electrodos en dispositivos electrónicos moleculares verticales o de tipo sándwich. Finalmente, se realiza una revisión de la literatura sobre dispositivos electrónicos moleculares basados en electrodos carbonosos y se describen los objetivos de esta tesis doctoral.

En el **capítulo 2** se describen las técnicas utilizadas para el desarrollo de esta tesis doctoral. Entre estas técnicas, se hayan las usadas para la deposición de películas orgánicas, fabricación de electrodos superiores para formar dispositivos electrónicos moleculares y diversas técnicas de caracterización. Además, se incluye el equipamiento de laboratorio específico empleado junto al listado de reactivos, disolventes y sustratos utilizados.

En el **capítulo 3** se presenta la fabricación y caracterización de un dispositivo electrónico molecular de gran área compuesto por un electrodo inferior de oro, una monocapa orgánica y un electrodo superior de nanopartículas de oro sin recubrimiento. Se describe la deposición de la monocapa orgánica, la síntesis de las nanopartículas de oro sin recubrimiento, su deposición y las propiedades eléctricas del dispositivo.

El **capítulo 4** está compuesto por: una primera parte, donde se deposita y caracteriza una monocapa orgánica sobre un electrodo carbonoso, formando el sistema electrodo carbonoso/monocapa; una segunda parte, en la que se estudia la viabilidad de materiales de tipo carbonoso junto a diferentes técnicas de deposición para fabricar electrodos superiores sobre el sistema electrodo carbonoso/monocapa. Esta segunda parte está dividida en 2 secciones:

- En la **sección A**, viene descrita la deposición y caracterización de un electrodo superior carbonoso de tipo amorfo sobre la monocapa orgánica, formando así el dispositivo electrodo carbonoso/monocapa/carbono amorfo, del que se han determinado las propiedades eléctricas.
- En la **sección B** viene descrita la deposición y caracterización de un electrodo superior carbonoso de grafeno, formando así el sistema electrodo carbonoso/monocapa/grafeno, para el cual se han determinado las propiedades eléctricas.

El **capítulo 5** está compuesto: por una primera parte, donde se presenta la fabricación y optimización de un electrodo polimérico transparente y flexible. Se describe la deposición y caracterización de una capa orgánica sobre dicho electrodo, formando el sistema electrodo polimérico/capa; una segunda parte, en la que se analiza la viabilidad de materiales de tipo carbonoso junto a diferentes técnicas de deposición para fabricar

electrodos superiores sobre el sistema electrodo polimérico/capa. Esta segunda parte está dividida en 3 secciones:

- En la **sección A**, viene descrito el estudio de viabilidad de un electrodo superior de carbono amorfo sobre la monocapa depositada sobre los mencionados electrodos poliméricos para formar así el dispositivo electrodo polimérico/monocapa/carbono amorfo.
- En la **sección B**, se describe la deposición y caracterización de un electrodo superior polimérico, formando así el sistema electrodo polimérico/capa/electrodo polimérico, así como las propiedades eléctricas del mismo.
- En la **sección C**, se detalla el proceso de deposición y caracterización de un electrodo superior carbonoso de grafeno, formando así el sistema electrodo polimérico/capa/grafeno, junto a la descripción de sus propiedades eléctricas.

El **capítulo 6** recoge un breve resumen junto a las conclusiones principales de cada capítulo de esta tesis doctoral. Estos resúmenes están redactados en inglés puesto que la tesis opta a la mención internacional.

Capítulo 1 – Introducción y Objetivos

Capítulo 1 – Introducción y Objetivos

1.1 - Introducción

Nunca en la historia se ha vivido una época tan cambiante respecto a la tecnología. Sólo tenemos que echar la vista atrás y observar la transformación del paradigma tecnológico y social que ha experimentado la humanidad desde finales del siglo XX, donde la tecnología ha sufrido un crecimiento exponencial gracias tanto a los avances conseguidos en el campo de la litografía óptica como el acceso global a la información por el *boom* de internet. Así, desde el año 2000 al 2020 se ha visto incrementado un 53% el acceso de la población mundial a la red.¹ Mientras, los avances en litografía óptica han permitido seguir la ley de Moore (Figura 1) como consecuencia del uso de la fotolitografía ultravioleta extrema (EUVL), que ha permitido fabricar transistores de un tamaño inferior a 7 nm en el año 2018,² e incluso alcanzar los 3 nm en el año 2021.³

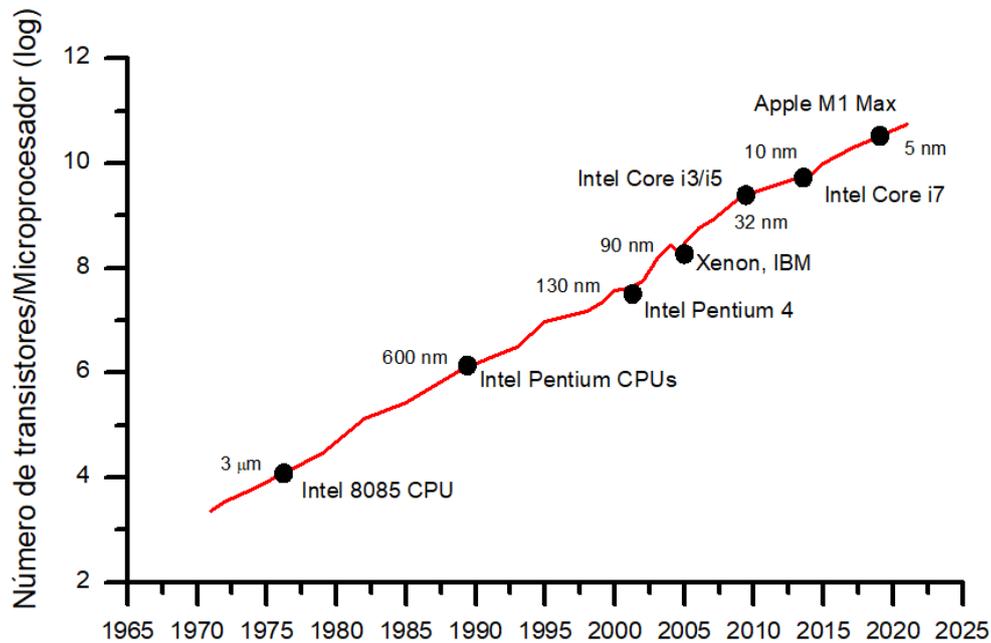


Figura 1. Número de transistores por microprocesador en escala logarítmica respecto al año de fabricación, mostrando tanto el tamaño del transistor como el nombre del microprocesador correspondiente.

Todos estos avances junto a muchos otros como el descubrimiento del grafeno,⁴ las impresoras 3D,⁵ la realidad aumentada,⁶ la tecnología *blockchain*,⁷ la tecnología CRISPR,⁸ el auge de los coches eléctricos,⁹ o el rápido avance en la tecnología móvil, han ayudado a la sociedad a progresar con pasos de gigante en el campo de la tecnología.

Sin embargo, a finales del año 2019 y comienzos del 2020, el mundo sufrió un evento que puso en jaque a gobiernos mundiales, empresas de todo tipo y a la propia humanidad: la covid-19. En diferentes partes del mundo se vieron obligados a realizar cuarentenas que duraron de 3 a 8 meses para reducir el avance imparable de un virus que transformó todos los aspectos de la vida en nuestra sociedad.

A pesar de desarrollar una vacuna en un tiempo récord gracias al esfuerzo de miles de científicos de todo el mundo,¹⁰ los efectos de la cuarentena y la covid-19 siguen persistiendo incluso en el momento en el que se está redactando esta tesis doctoral, finales del 2022. Además de los problemas directos causados por la covid-19 en términos de salud, la pandemia ha desencadenado otras crisis; así, en la industria tecnológica uno de los problemas más importantes ha sido y está siendo el desabastecimiento de microchips. Debido a la expansión ininterrumpida de la globalización durante los últimos 50 años,¹¹ la mayoría de los países desarrollados optaron por delegar la fabricación de dichos dispositivos en países con mano de obra barata, sin llegar a considerar las fábricas de chips como recursos estratégicos. Esta dependencia en la producción ha causado, debido a las restricciones impuestas recientemente en algunos países (covid-19 y la situación geopolítica), una rápida disminución de la producción de estos dispositivos, lo que ha llevado a paralizar la producción en sectores como la automoción, electrodomésticos, telefonía móvil, ordenadores y en general en toda industria que incorpora microchips en sus productos (que hoy en día, es casi todo). Esta situación, ha contribuido en la aparición de una recesión económica a nivel mundial, que ha hecho reaccionar a los distintos gobiernos que han pasado a considerar la fabricación de microprocesadores y la industria de los semiconductores como un sector estratégico.^{12, 13} Tal es la importancia de la industria de los semiconductores que la Unión Europea ha creado un plan de autonomía estratégica para doblar la cuota de mercado de semiconductores, fortaleciendo y escalando tanto la producción de microchips como su innovación para el 2030.¹⁴ Sin embargo, si comparamos la evolución del nivel de producción de las diferentes regiones durante los últimos 30 años (Figura 2), observamos que, si Europa pretende alcanzar a otras regiones como Estados Unidos o la zona de Asia/Pacífico, necesitará una gran inversión de tiempo y dinero que debería ir mucho más allá del plan propuesto para el 2030.

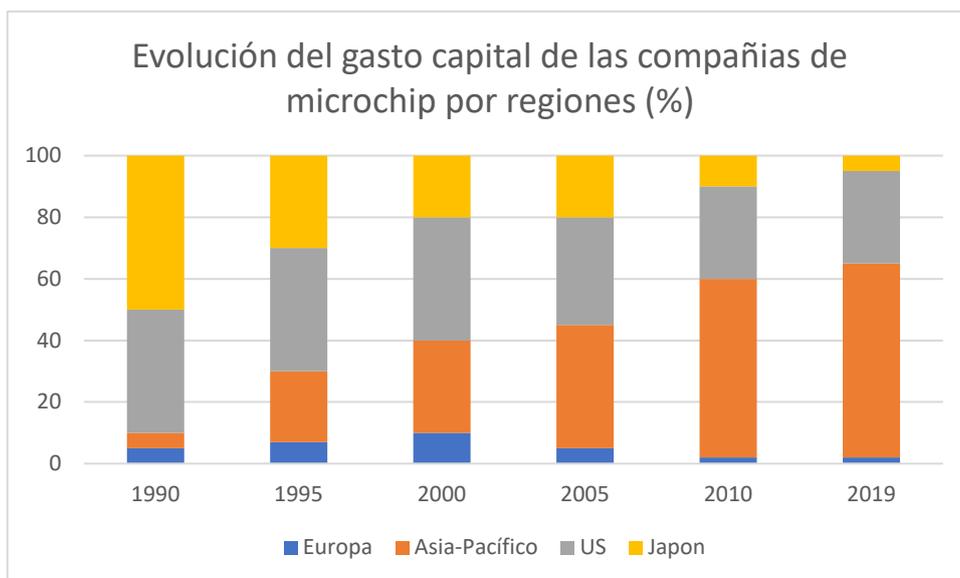


Figura 2. Evolución del gasto de capital de empresas líder en el sector del microchip durante los últimos 30 años. (Gráfico adaptado del artículo del *Financial times*, “*Semiconductors: Europe’s expensive plan to reach the top tier of chipmakers*”).¹⁵

Además, si sumamos a este problema la crisis energética iniciada a finales del año 2021, la guerra de Ucrania-Rusia y la subida de la inflación a niveles de hace más de 20 años, incrementar la capacidad de producción europea de la industria de los semiconductores es obviamente una tarea ardua y complicada. Todas estas circunstancias revelan que el crecimiento de la industria de los semiconductores en Europa va a ser una carrera de fondo contra Estados Unidos y Asia que va a necesitar de una gran inversión económica. Pero ¿por qué a pesar de los avances tecnológicos logrados en los últimos 20 años la tecnología de los semiconductores sigue siendo tan costosa? Es cierto que hoy en día si comparamos las capacidades de un teléfono móvil con el de hace 10 años, el actual es mucho más potente y sobrepasa al viejo en todos los aspectos técnicos y capacidades. Sin embargo, los móviles de nueva generación siguen siendo muy costosos, e incluso más, que sus predecesores. Lo mismo sucede para placas base, ordenadores, consolas o cualquier producto que requiera de un microchip de última generación. La respuesta a esta pregunta no es sencilla, aunque se podría atribuir a tres motivos principales: la “baja” competitividad, un coste tecnológico intrínseco y a un “monopolio” oculto¹⁶ de las empresas tecnológicas.

Respecto a la “baja” competitividad, primero hay que observar la evolución de las empresas de la industria de los semiconductores a lo largo de este siglo. En la propia Wikipedia se puede encontrar fácilmente la evolución de las empresas con más éxito dentro de la industria de los semiconductores durante los últimos 30 años. Como cabe esperar, Intel, Samsung y TSMC son las empresas que han dominado el sector durante los últimos 10 años sin apenas competencia o rivalidad.^{17, 18} Esto es debido a que pocas han sido las empresas capaces de continuar con la fabricación de transistores del tamaño requerido por la sociedad, tal y como se observa en la Figura 3. Por otro lado, es cierto que existen otras empresas bien conocidas en el mercado como Qualcomm, Broadcomm, NVIDIA o TI que continúan peleando por su sitio en el mercado, pero a un nivel de capital muy inferior. Por lo que, aunque exista una feroz competitividad entre todas las empresas, sólo son tres las que gobiernan el mercado de verdad a nivel mundial.

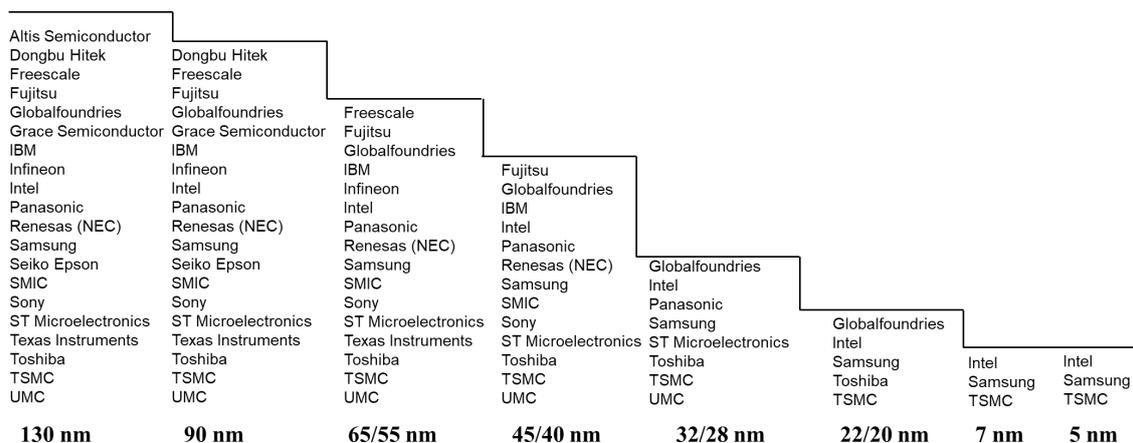


Figura 3. Compañías operativas en la fabricación de transistores en función del tamaño de este.

En cuanto al **coste tecnológico intrínseco** (término con el que hago referencia al coste global de la producción de microchips para la industria de los semiconductores basada en el silicio y la fotolitografía) este es muy elevado tanto en términos económicos como temporales. Así, la construcción de una fábrica de microchips puede llegar a costar entre 10 y 20 mil millones de dólares con un tiempo aproximado de entre 3 y 5 años.¹⁹ Hay que tener en cuenta que para la producción de este tipo de dispositivos se necesitan habitaciones limpias, o “*clean rooms*”, de miles de metros cuadrados cuya función consiste en evitar la presencia de partículas de polvo en el aire, las cuales podrían interferir en la cadena de producción. A su vez, el equipamiento fotolitográfico necesario para fabricar las obleas de microchips es increíblemente costoso. Para poner en perspectiva el precio, un empleado de ASML (la empresa más importante de fotolitografía a nivel mundial) reportaba en un artículo de la cadena de televisión estadounidense CBNC, que los equipos actuales rondan los 140 millones de dólares, mientras que los equipos de la siguiente generación podrían llegar a costar hasta 300 millones.²⁰ Finalmente, es necesario destacar que la industria de los semiconductores no es “actualizable” desde el punto de vista industrial. Es decir, si una empresa que fabrica obleas con transistores de 20 nm quiere dar el salto para fabricar dispositivos de 7 nm, no puede actualizar el equipamiento de la fábrica actual, sino que tendrá que construir una nueva fábrica diseñada exclusivamente para el nuevo tamaño de transistor. Todos estos problemas, tanto económicos como temporales, son los que han dado lugar a la poca competitividad indicada en el apartado anterior, ya que se necesita de una gran inversión de capital, planificación y tiempo (características que juntas muy pocas empresas poseen) para continuar en la carrera por la innovación tecnológica en la industria de los semiconductores.

Y, finalmente, el “**monopolio**” **oculto**. Ya he comentado anteriormente los problemas económicos de la industria de los semiconductores, haciendo referencia al coste de la construcción de una fábrica nueva y la adquisición del equipamiento fotolitográfico necesario para fabricar las obleas de transistores. Pero ¿por qué este equipamiento es tan caro? Una respuesta sencilla sería decir que el equipo requiere de componentes de una altísima calidad, añadido al grado de complejidad del producto y un coste adicional por el valor añadido que aporta este tipo de equipamiento. Sin embargo, si quisiéramos considerar otras opciones tendríamos que analizar el mercado de fabricantes de equipos fotolitográficos para ver si observamos alguna razón adicional. En este caso, existen tres empresas que se encargan prácticamente de la producción mundial de este tipo de equipamientos: ASML, Canon y Nikon.^{16, 21} Sin embargo, a diferencia de la actual “competitividad” que existe entre las empresas de semiconductores (Intel, Samsung y TSMC), en el mercado de equipos de fotolitografía (específicamente de EUV), ASML no tiene rival.^{22, 23} Su tecnología es tan avanzada que las otras dos compañías no son capaces de competir ni en el ámbito de la instrumentación, ni en el de la metrología de equipos fotolitográficos. Debido a esto, tanto Intel, como Samsung y TSMC tienen relaciones comerciales directas con ASML, ya que es la única capaz de suministrarles este tipo de equipos. Esto implica que estas empresas nunca van a dejar de entablar relaciones comerciales con ASML, ya que quieren seguir compitiendo por la

carrera tecnológica. Por lo tanto, se podría considerar que ASML mantiene el monopolio de la fabricación de equipos fotolitográficos del mundo que, a su vez, controla la fabricación de microchips avanzados a través de las tres únicas empresas líder del sector.

Por todos estos argumentos, es fácil comprender que esta industria sea tan vulnerable a problemas asociados con la globalización, como ha sido el caso de la covid-19. No obstante, y a pesar de todos los problemas económicos asociados a la industria de los semiconductores, se han logrado fabricar transistores de hasta 7 nm de “*half-pitch*” - la distancia que existe entre el electrodo de contacto y la mitad de la puerta del transistor - y se propone la fabricación futura de transistores de hasta 3 y 2 nm.²⁴ Sin embargo, para ir más allá de los 7 nm de tamaño, las limitaciones intrínsecas de los materiales requieren introducir un cambio en el diseño del transistor convencional, pasando del tradicional transistor de efecto campo plano (*planar-FET*), al FinFET y, para fabricar los transistores más allá de los 3 nm de tamaño, los *stacked* FinFET (Figura 4).²⁵

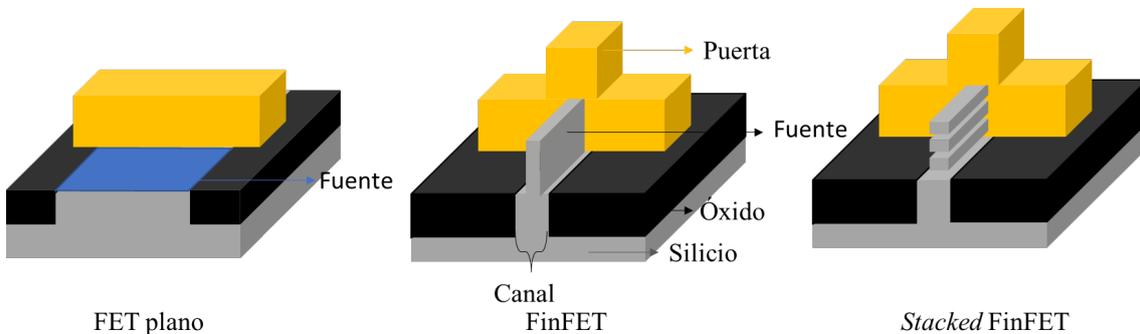


Figura 4. Esquema general para el diseño de transistores de tipo FET plano, FinFET y *stacked* FinFET.

Por otro lado, para cada nuevo diseño aparecen problemas singulares, por lo que es necesario alcanzar un equilibrio entre el coste del dispositivo, sus inconvenientes y las capacidades de éste (consumo energético, velocidad, eficiencia, etc.). Por ejemplo, uno de los problemas de los FinFET es la corriente de fuga que poseen cuando el dispositivo no está funcionando. Solventar tal inconveniente implica una disminución de la velocidad de reacción del dispositivo y de la intensidad de corriente. Mientras que, para los dispositivos de configuración *Stacked* FinFET, el problema es el calor generado durante el funcionamiento del dispositivo. Por mucho que se disminuya el tamaño del transistor y se aumente el número de estos en un espacio determinado, existe un límite de $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ de disipación de calor que las empresas han conseguido mantener a costa de reducir la velocidad de procesamiento a 4 Gigahercios, aumentar la cantidad de núcleos (es decir, incrementar y separar la cantidad de lugares físicos donde se concentran los transistores), etc. Sin embargo, esto no evita el problema intrínseco del silicio respecto a su eficiencia energética, por lo que la industria ha decidido sustituir la composición del material del canal por otros materiales semiconductores más eficientes (pero más caros), como el germanio, el arseniuro de galio, o arseniuro de galio e indio.²⁶⁻²⁸

Todos estos avances en el campo de los semiconductores van a permitir a la industria, a priori, continuar con la Ley de Moore e incluso ampliarla,²⁹ alargando la vida

de esta tecnología al menos 20 o 30 años más. Sin embargo, con cada paso que se da en la carrera por reducir el tamaño del transistor o incrementar su eficiencia, los problemas no científicos, como por ejemplo el coste de producción, el monopolio de las empresas fotolitográficas, la globalización y los problemas que esto conlleva, ponen de manifiesto la necesidad de investigar otras tecnologías alternativas a la industria actual basada en el silicio.

Una tecnología alternativa y/o complementaria puede ser la **Electrónica Molecular**.

De forma general, la Electrónica Molecular se basa en aprovechar las propiedades electrónicas inherentes de las moléculas orgánicas para fabricar con ellas dispositivos similares a los que se tienen en la electrónica convencional, como transistores, diodos, interruptores, cables, etc.³⁰⁻³² El uso de moléculas orgánicas como componentes electrónicos tiene una serie de ventajas frente a la tecnología actual basada en silicio: i) el tamaño de las moléculas es del orden de pocos nanómetros, por lo que los problemas de miniaturización que actualmente tiene la industria del silicio podrían solventarse; ii) debido a la amplia diversidad de moléculas orgánicas y la facilidad con la que se pueden modificar las mismas a través de la síntesis de estas, es más sencillo amoldar las nuevas necesidades tecnológicas y solventar los problemas futuros que con la industria actual; iii) debido al gran número de moléculas que pueden sintetizarse, el coste del proceso de fabricación de los dispositivos electrónicos se vería reducido.

Actualmente, la electrónica molecular es un campo científico que se centra en la fabricación y caracterización de dispositivos electrónicos moleculares, junto al estudio de los fenómenos eléctricos y físicos que ocurren en la escala nanométrica. Aunque es una investigación de nivel básico a día de hoy, durante la última década se han producido grandes avances en la integración de dispositivos electrónicos moleculares en diversos dispositivos funcionales, como por ejemplo la inclusión de un dispositivo molecular de tipo sándwich en un pedal de guitarra³³ o el primer chip electrónico molecular diseñado como sensor biológico por Roswell Biotechnologies.³⁴ Estos ejemplos revelan el potencial de la Electrónica Molecular como tecnología alternativa o complementaria a la del silicio en un futuro no muy lejano, con los objetivos de aumentar la escalabilidad del proceso de fabricación así como la completa integración de éstos en dispositivos comerciales. Por otro lado, la evolución de la Electrónica Molecular no sólo se ha centrado en la búsqueda de dispositivos complementarios/alternativos a la industria de los semiconductores.³⁵ Durante la última década, este campo ha conseguido avances dentro de otras aplicaciones tan diversas como por ejemplo la termoelectricidad,³⁶ espintrónica,³⁷ emisión de luz,^{38,39} o la memoria molecular entre otros.³¹

Sin embargo, antes de llegar al momento en el que se encuentra la Electrónica Molecular hoy en día, se ha requerido de más de 50 años de un esfuerzo continuado por parte de la comunidad científica.

La primera evidencia de la determinación de la conductividad a través de un compuesto orgánico tuvo lugar en 1971, cuando Bernhard Mann y Hans Kuhn

consiguieron medir la conductividad de películas formadas por sales de cadmio de ácidos grasos de diferente longitud de la cadena embebidas entre dos metales.⁴⁰ Este primer estudio puso de manifiesto la dependencia de la conductividad respecto al espesor de la capa orgánica. Esto es, la existencia de una conducción a través de esta de tipo túnel. Años más tarde en 1974, Mark Ratner y Ari Aviram propusieron de forma teórica que moléculas orgánicas compuestas de un aceptor unidas a un dador a través de un puente molecular podían actuar a modo de rectificador.³³ Este estudio es considerado el origen de la Electrónica Molecular y, por ende, uno de los trabajos más importantes de este campo con más de 3000 citas. Esta propuesta suscitó el interés de científicos de todo el mundo, conmovidos por las posibilidades que se abrían ante ellos en el campo de la electrónica utilizando moléculas orgánicas. En 1982, la invención del microscopio de efecto túnel (“*scanning tunneling microscope*”, STM) por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, y, seguidamente, del microscopio de fuerza atómica (“*atomic force microscope*”, AFM) por Calvin Quate y Christoph Gerber, impulsaron el desarrollo del campo de la Electrónica Molecular.⁴¹ De hecho, el descubrimiento del STM por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer les permitió ganar el Nobel de Física de 1986, solamente cuatro años más tarde desde su desarrollo, lo que pone de manifiesto la relevancia de esta invención. Estas técnicas permiten caracterizar tanto la topografía de una superficie, como determinar las propiedades eléctricas de moléculas orgánicas como fue demostrado en años posteriores^{42, 43} y recopilado por Ratner en un artículo publicado en la prestigiosa revista *Nature Nanotechnology* en 2013.⁴⁴ En la década de los 90 se desarrollaron las diferentes teorías del transporte de carga a través de compuestos orgánicos. En un primer lugar, se utilizó la fórmula de Landauer para explicar el comportamiento del transporte electrónico. Esta aproximación permite de manera simple, interpretar el transporte de carga a través de un ensamblaje molecular en términos de una dispersión electrónica elástica, incluyendo el parámetro del coeficiente de transmisión, que describe cómo de eficiente es una molécula para conducir un electrón de un electrodo al otro.^{45, 46} Desde entonces, surgieron interpretaciones adicionales como por ejemplo la fórmula de Breit-Wigner, la función de no equilibrio de Green, el modelo de Simmons o el modelo de Fowler–Nordheim.⁴⁷⁻⁴⁹

Todas estas teorías sobre el transporte electrónico, el rápido desarrollo de las microscopías de sonda de barrido (“*scanning probe microscopy*”, SPM) así como de técnicas de caracterización y nanofabricación junto al surgimiento de nuevos materiales, han hecho que el campo de la Electrónica Molecular creciera de manera particular a partir del siglo XXI, como queda reflejado en el número de publicaciones aparecidas en las últimas dos décadas referidas al término “*Molecular Electronics*” (Figura 5).

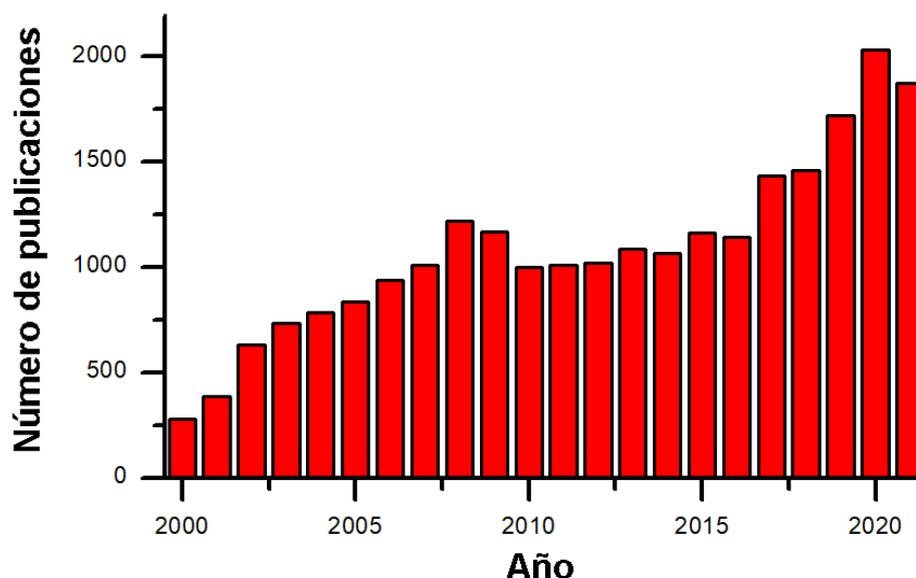


Figura 5. Numero de publicaciones en función del año de publicación que tienen el término “*Molecular Electronics*” en su título acorde a la base de datos *Web Of Science*.

Aunque son muchos los eventos importantes que han ocurrido durante estas dos últimas décadas respecto a los avances en el campo de la Electrónica Molecular, me gustaría destacar algunos de ellos que considero especialmente importantes para el desarrollo de esta tesis doctoral: i) el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores⁵⁰ por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa (galardonados con el premio Nobel en Química en el año 2000); ii) el descubrimiento del grafeno en el año 2004 por Novoselov, Geim y col. (galardonados con el premio nobel en Física en el año 2010),⁴ y cuyo material se empezó a utilizar en innumerables aplicaciones como sensores, transistores de efecto campo o como electrodo transparente;⁵¹⁻⁵⁵ iii) la deposición de moléculas orgánicas a través de la metodología del *electrografting* realizada por Daniel Bélanger, Jean Pinson y Stève Baranton, basada en la deposición de sales de diazonio sintetizadas *in situ*, lo que permite la formación de mono y multicapas orgánicas de forma controlada.⁵⁶ Además, dentro de este campo cabe destacar el trabajo realizado por Richard McCreery, profesor de la Universidad de Alberta (Canadá), en la fabricación de dispositivos electrónicos basados en la deposición de una película orgánica mediante el uso del *electrografting*;⁵⁷⁻⁶³ iv) el desarrollo de metodologías que permiten determinar las propiedades eléctricas de películas orgánicas sin dañar las mismas, como por ejemplo el modo de *PeakForce* TUNA AFM (PF-Tuna) de Bruker.⁶⁴

Uno de los diseños más generales que un dispositivo electrónico molecular suele presentar es una estructura de tipo sándwich (Figura 6), la cual consiste en embeber una película orgánica de la molécula a estudio entre dos electrodos.⁶⁵

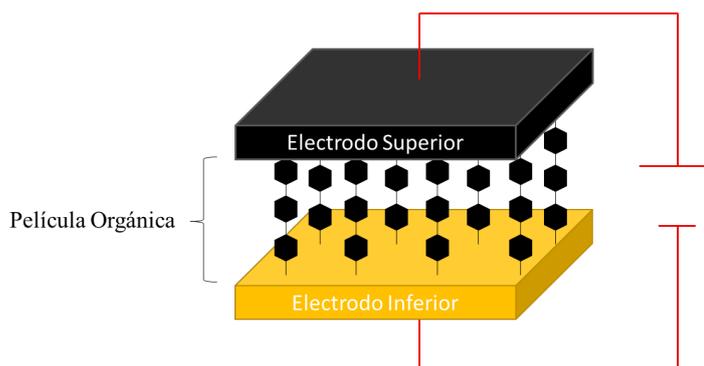


Figura 6. Esquema de un dispositivo electrónico molecular de tipo sándwich.

Pero ¿cómo se fabrican los dispositivos de tipo sándwich? A priori, no existe una metodología global que sirva para cada una de las moléculas que pueden usarse, por lo que el proceso de fabricación suele diseñarse de manera específica en función de las características y funcionalidades de este. En la literatura existe una amplia variedad de revisiones sobre el proceso de fabricación de dispositivos electrónicos moleculares y,⁶⁶⁻⁷¹ aunque no voy a entrar en detalle, quiero exponer de manera resumida una serie de aspectos clave para el proceso de fabricación de este tipo de dispositivos. En función de la molécula orgánica (u organometálica) objeto de estudio, esta suele poseer grupos de anclaje que van a favorecer la deposición de esta sobre el electrodo inferior y/o superior. Un grupo de anclaje es un grupo químico que tiene una interacción específica con un material (como por ejemplo, el grupo tiol con el oro⁷² o el uso de aminas para generar sales de diazonio *in situ* que pueden depositarse sobre un electrodo por la técnica de *electrografting*).⁵⁶

Respecto a la elección del **electrodo inferior**, se deben de tener en cuenta tres aspectos fundamentales: la interacción que va a tener lugar entre la molécula y el electrodo, sus propiedades eléctricas y su estabilidad química/física. Dependiendo de los grupos de anclaje que posea la molécula de estudio, se habrá elegido una técnica de deposición u otra para favorecer dicha interacción. Por ejemplo, el uso de la técnica de autoensamblaje para depositar moléculas que posean un grupo tiol viene favorecida sobre sustratos de oro. Por otro lado, en función de la aplicabilidad final del dispositivo, se elegirá un electrodo con unas características u otras. Así, si el objetivo es fabricar un dispositivo optoelectrónico se requiere que los electrodos sean transparentes; como por ejemplo el óxido de indio y estaño, conocido como ITO (*indium tin oxide*). O, si deseamos un dispositivo maleable y flexible, se tendrá que elegir un electrodo polimérico. Finalmente, y teniendo en cuenta todo el proceso de fabricación desde el inicio hasta el proceso de caracterización, se deberá elegir un electrodo que sea capaz de resistir estos procesos sin llegar a degradarse, por lo que es importante conocer la estabilidad química y física del mismo.

En cuanto a la **deposición de la película orgánica** de la molécula objeto de estudio, existen principalmente tres técnicas: el autoensamblaje (*“self assembly”*, SA), la técnica de Langmuir-Blodgett y el *electrografting*. De manera muy resumida (una explicación más detallada del SA y del *electrografting* se da en el capítulo 2 de esta tesis doctoral), la

técnica de SA consiste en aprovechar la interacción química entre los grupos de anclaje que presente la molécula y el electrodo, permitiendo que las moléculas formen una película de manera espontánea.⁷² La técnica de Langmuir-Blodgett consiste en la compresión física de una película de moléculas orgánicas depositadas sobre una superficie generalmente acuosa para, posteriormente, transferir dicha película sobre un sustrato físico.⁷³ La técnica de *electrografting* consiste en inducir una corriente eléctrica en el electrodo inferior - el cual se encuentra sumergido en una disolución de la molécula objetivo - para formar especies reactivas que se depositen sobre este y formar así una película.⁵⁶

Finalmente, para cerrar el circuito se tiene que **depositar el electrodo superior**. Esto ha sido, y continúa siendo hoy en día, uno de los retos en el proceso de fabricación de dispositivos de tipo sándwich. Las técnicas tradicionales usadas para la deposición de metales, tales como la deposición química (CVD) o física de vapor (PVD) de materiales metálicos como aluminio u oro,⁷⁴ son muy agresivas y causan daños en la película orgánica. Esto es debido a que los átomos metálicos se depositan sobre la película con una energía tan alta que la dañan. Además, si la capa orgánica no es muy compacta y presenta defectos, se forman canales/filtraciones del metal a depositar que conectan con el electrodo inferior, dando lugar a cortocircuitos.⁷⁵ No obstante, y dado que la deposición/fabricación del electrodo superior es primordial, en los últimos años se ha hecho un esfuerzo considerable para lograr estrategias y metodologías que permitan la deposición del electrodo superior sin dañar la película orgánica o evitar cortocircuitos.⁷⁶⁻⁷⁸ En el caso de la evaporación directa del metal sobre la película orgánica, debido a que los átomos metálicos adquieren una energía cinética muy elevada, se ha empleado una variedad de estrategias para reducir esta energía e intentar así reducir el daño causado sobre la película orgánica, como por ejemplo: utilizar una fuente de electrones para evaporar la fuente metálica, enfriar la muestra durante el proceso de deposición, emplear una distancia fuente-sustrato elevada o disminuir mucho la velocidad de deposición.^{61, 69-71} Sin embargo, cuando se fabrican dispositivos de áreas grandes utilizando estas metodologías, la mayoría han presentado problemas de cortocircuitos, por lo que se han buscado técnicas y metodologías de deposición alternativas. Algunos ejemplos de estas otras metodologías son: la inclusión de una película protectora intermedia entre el electrodo superior y la película orgánica, utilizando como por ejemplo polímeros conductores^{79, 80} o materiales carbonosos;^{61, 81} la nanotransferencia de impresión,⁸² donde una delgada película metálica es transferida sobre la película orgánica utilizando un proceso de estampación;⁸³ la deposición superficial mediante difusión ("*surface-diffusion-mediated deposition*", SDMD) donde la fabricación del electrodo metálico superior se hace sobre una superficie adyacente a la película orgánica y, una vez se produce la deposición metálica, esta difunde hasta la película orgánica donde se produce el contacto entre ambas.^{84, 85} Todas estas metodologías han conseguido reducir en gran medida el porcentaje de cortocircuitos al fabricar dispositivos electrónicos de áreas elevadas utilizando principalmente electrodos metálicos de oro.

Una vez cerrado el circuito con la deposición del electrodo superior es necesario determinar **sus propiedades eléctricas** a fin de comprobar la viabilidad de este y sus

características. Existe un número significativo de técnicas de caracterización que permiten determinar las propiedades eléctricas de un dispositivo de tipo sándwich, de una película orgánica o incluso de una molécula individual. Entre estas, se pueden destacar el C-AFM o el microscopio de efecto túnel, STM.^{67, 86-88} Los microscopios conductores de fuerza atómica, permiten registrar curvas corriente-voltaje (I-V), en función de la fuerza aplicada al sustrato. Esto se consigue induciendo una diferencia de potencial entre la punta de AFM, que se coloca encima del electrodo superior o de la película orgánica, y el electrodo inferior. Por otro lado, el STM se ha utilizado principalmente para la caracterización de propiedades eléctricas de moléculas individuales, utilizando técnicas como la “*break junction*”,⁸⁹ la $I(s)$,⁹⁰ o el “*touch-to-contact*”.⁹¹ Finalmente, la metodología del uso de puntas (bien mediante una combinación de dos o cuatro) de tamaño micrométrico, se basa en posicionar estas sobre los electrodos para medir la corriente eléctrica o el voltaje entre dichas puntas.^{61, 92}

De las etapas descritas para la fabricación de un dispositivo molecular de tipo sándwich, la deposición y caracterización de la película orgánica sobre un soporte sólido ha sido solventado sin mayor dificultad, siendo el cuello de botella en dicha fabricación la deposición del electrodo superior. Desde los orígenes de la electrónica molecular, como electrodo se ha usado ampliamente el oro dado que es un material estable y resistente tanto física como químicamente y es un excelente conductor metálico.⁹³ Sin embargo, el descubrimiento de materiales de origen carbonoso como los nanotubos de carbono en los 90,⁹⁴ el auge de los polímeros conductores desde el año 2000, el descubrimiento del grafeno en el año 2004 y la continua investigación sobre plataformas carbonosas como el grafito o el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), suscitó el interés de los científicos por utilizar estos materiales como electrodos en el campo de la electrónica molecular.^{59, 81, 95, 96} Pero no sólo estos descubrimientos han hecho que los investigadores se fijan más en materiales ajenos a los metales nobles. Desde el año 2000, el precio de los metales nobles (principalmente el oro) se ha ido incrementando de forma imparable, multiplicando por cuatro su precio tras la recesión mundial por la crisis del 2008 y hasta por seis en épocas de crisis financieras. Por lo que la tendencia general de estos es alcista como se muestra en la Figura 7 para el oro. Además, no existen indicadores de que su precio se vaya a reducir en los próximos años.



Figura 7. Precio del oro por onza en USD por año (gráfico extraído en tiempo real de Xstation, XTB Online trading, el día 21/12/2022).

Asimismo, si observamos un mapa mundial sobre qué país produce más oro (Figura 8) podemos deducir que, dados los acontecimientos recientes en el año 2022 con la guerra de Ucrania, la situación geopolítica no va a ayudar a que el precio del oro se reduzca, por lo que es esperable un incremento del coste de estos metales nobles en términos generales.

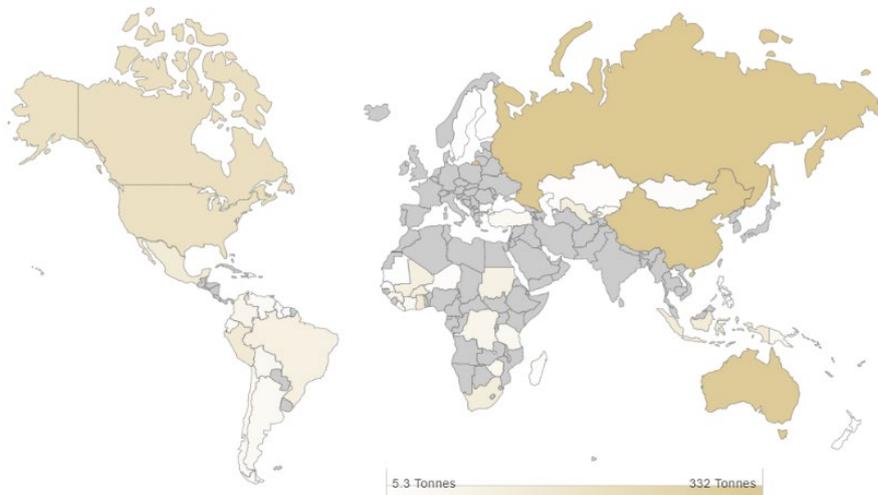


Figura 8. Mapa mundial de la producción de oro a 31 de diciembre de 2021.⁹⁷

Esta situación hace que los metales preciosos, en general, se vayan a encarecer mucho dentro de los próximos años, por lo que el uso de materiales alternativos a éstos es una necesidad para reducir los costes de fabricación de estos dispositivos. Por otro lado, es bien conocido que los metales sufren de problemas de oxidación, electromigración y difusión debido a la gran movilidad de sus átomos superficiales.⁹⁸⁻¹⁰¹ Finalmente, el auge de la optoelectrónica molecular (impulsada por el avance de la electrónica orgánica y su evolución) plantea el reto de usar electrodos ajenos a los metálicos. Esto es debido a que los metales producen un efecto “*quenching*” sobre los estados excitados de las moléculas, enmascarando las propiedades optoelectrónicas del sistema;¹⁰² además de no ser transparentes. Y, aunque uno pudiese pensar en el uso de ITO o similares (ampliamente usados en electrónica orgánica) como alternativa (pues son transparentes)¹⁰³ el encarecimiento del indio y los problemas geopolíticos para su extracción y explotación limitan su uso, por no mencionar su rigidez, que impide su implementación en dispositivos moleculares flexibles.

Por ello, los materiales de base carbonosa han surgido en los últimos años como alternativa al uso de electrodos de base metálica. Entre estos materiales podemos destacar el grafito, grafeno, HOPG, las películas fotoprotectoras pirolizadas (PPF) o los polímeros conductores. Estos materiales no se oxidan y no se ven afectados por procesos de electromigración o difusión a la vez que la mayoría son químicamente inertes. Sin embargo, una clara desventaja de este grupo de electrodos es su conductividad, menor que la de los metales nobles. A pesar de ello, el auge de las técnicas de producción escalables del grafeno¹⁰⁴ o el desarrollo de polímeros conductores como el ((3,4-etilendioxitiofeno):sulfonato de poliestireno, más conocido como PEDOT:PSS,^{79, 105} hacen de estos materiales idóneos para la fabricación de dispositivos transparentes y

flexibles de áreas grandes y, por lo tanto, prometedores para la nueva generación de dispositivos moleculares optoelectrónicos.^{106, 107}

Dentro de la electrónica molecular de base carbonosa desarrollada durante los últimos 20 años, para el electrodo inferior se han utilizado principalmente dos tipos de materiales: el **HOPG** y **PPF**. El **HOPG** está formado por capas cristalinas de carbono apiladas mediante interacciones de Van Der Waals con una orientación definida. Estas capas cristalinas tienen una topografía muy plana y una rugosidad superficial muy baja (RMS ~ 0,24 nm).¹⁰⁸ Una de las ventajas del HOPG es que es comercial y, que una vez utilizado, se puede exfoliar mecánicamente con celo para ser reutilizado. Además, gracias a que posee una rugosidad muy baja del plano basal del sustrato, es idóneo para la deposición de monocapas.⁹² Respecto a su reactividad, se ha observado que trabajar con dicho sustrato es complicado al utilizar sales de diazonio, ya que los radicales formados prefieren reaccionar con los defectos y salientes de las terrazas del HOPG y formar agregados antes que formar una monocapa.¹⁰⁹ Sin embargo, existen ejemplos en la literatura donde se ha conseguido formar una monocapa sobre el plano basal del HOPG, como por ejemplo utilizando la molécula de 3,5-bis-terbutylanilina junto a la técnica de *electrografting*, propuesto por Steven De Feyter y col.,¹¹⁰ o la aplicación del ácido ascórbico para la formación de los radicales arilo a partir de diferentes sales de diazonio, propuesto por Miriam C. Rodríguez González y col..¹¹¹ Esto implica que, aunque la deposición covalente de monocapas orgánicas sobre este sustrato es complicada, es posible. El **PPF** consiste en una película carbonosa fabricada a partir de la pirólisis de un polímero fotoprotector depositado comúnmente sobre una oblea de silicio. Tiene la característica de tener un comportamiento electroquímico similar a la de un electrodo de carbono vidrioso (GC) pero con una rugosidad muy baja, menor a 0,5 nm.¹¹² Además, dependiendo de las características de la pirólisis se puede modificar la cantidad de hidrógenos terminales y, junto a la presencia de una relación baja de oxígeno/carbono, es relativamente estable. Además, la peculiaridad de este material es que se puede funcionalizar fácilmente con sales de diazonio, lo que a diferencia del HOPG o el grafeno es una gran ventaja.⁵⁷ Esto ha permitido al profesor R. McCreery trabajar durante los últimos 20 años con este electrodo tan versátil, investigando desde la formación de monocapas a través de sales de diazonio, las propiedades eléctricas y de transporte de carga de áreas grandes,⁵⁸ o la fabricación de dispositivos mal llamados “*All-Carbon*”,⁵⁹ dado que como el PPF no es un material muy conductor en comparación con el HOPG, el grafeno u otros polímeros conductores,⁶⁹ es necesario depositar sobre él una capa de un metal – comúnmente oro – para mejorar su conductividad.

De este modo, hay dispositivos electrónicos moleculares que utilizan materiales carbonosos como componente del electrodo superior cuya función principal es proteger la película orgánica de la evaporación posterior del metal correspondiente. Los materiales carbonosos más utilizados han sido: el **grafeno**, el carbono depositado por electrones, **eC** y el **PEDOT:PSS**. El **grafeno** ha sido el material de moda de los últimos 20 años, siendo uno de los materiales más revolucionarios del comienzo del siglo XXI.¹¹³ Este material consiste en una única lámina atómica de grafito (Figura 9), un alótropo del carbón que está conformado por resistentes enlaces entre átomos de carbono organizados en una red

hexagonal. Esta lámina de grafeno tiene la peculiaridad de que todos sus átomos de carbono se encuentran en una hibridación sp^2 , lo que le confiere unas propiedades determinadas: alta movilidad de carga ($5000-200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),¹¹⁴⁻¹¹⁶ alta transparencia óptica (97,7%),¹¹⁷ alta conductividad térmica ($5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),¹¹⁸ módulo de Young elevado ($\approx 1 \text{ TPa}$)¹¹⁹ así como una gran área superficial específica de $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.¹²⁰

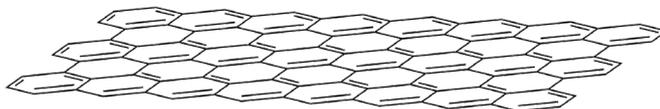


Figura 9. Estructura molecular del grafeno.

Debido a sus magníficas propiedades, el grafeno se ha utilizado en electrónica molecular principalmente como:¹²¹ película protectora entre la película orgánica y el electrodo metálico, consiguiendo de esta manera reducir el porcentaje de cortocircuitos en los dispositivos;⁸¹ o de forma puntual como electrodo superior,¹²² electrodo inferior¹²³ e incluso ambos.¹²⁴ En cuanto al uso de carbono depositado por eC; éste se deposita por el impacto de un cañón de electrones sobre una superficie de grafito puro a una velocidad baja. Esto produce la eyección de átomos de carbono de manera controlada. Estos átomos de carbono, que tienen una baja energía cinética, se proyectan desde el grafito hacia el sustrato, situado en frente de la fuente de átomos de carbono produciéndose así la deposición controlada del material. El depósito obtenido es carbono amorfo con una morfología muy plana, una resistividad baja ($0,03 - 0,016 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) y parcialmente transparente si se depositan espesores en torno a 10 nm .^{61, 63} Sin embargo, este electrodo carbonoso se ha utilizado siempre en combinación con otros electrodos metálicos para incrementar su conductividad. Finalmente, y dentro del campo de los polímeros conductores, el **PEDOT:PSS** ha sido (y sigue siendo), uno de los materiales más utilizados en electrónica orgánica durante los últimos 20 años,¹²⁵⁻¹²⁷ y por ende se está investigando su uso en electrónica molecular. La Figura 10 muestra la evolución en el número de publicaciones durante los últimos 20 años en la búsqueda del término “PEDOT:PSS” en la base de datos “*Web Of Science*”, lo que pone de manifiesto la actualidad de este material y su relevancia.



Figura 10. Evolución en el número de publicaciones en la búsqueda del término “PEDOT:PSS” en la página web *Web of Science* en los últimos 20 años.

El PEDOT:PSS posee una transparencia cercana al 90% en el visible, se puede modificar su conductividad y función de trabajo mediante la adición de aditivos, es muy flexible y completamente maleable.^{128, 129} Así, una capa de 100 nm de espesor de este polímero posee una transmitancia del 90% a una longitud de onda de 550 nm, el rango de conductividades para el PEDOT:PSS puede variar entre 10^{-2} y 10^3 S·cm⁻¹ y posee una rugosidad superficial menor a 5 nm. Estas propiedades tan peculiares se deben a la composición (Figura 11) y estructura de sus monómeros. Por un lado, el PEDOT en su forma oxidada se encuentra cargado positivamente, mientras que el PSS se encuentra cargado negativamente dando lugar a una dispersión acuosa estable mediante la formación de nanopartículas coloidales. Estas nanopartículas tienen un centro hidrofóbico de PEDOT recubierto por el PSS, que es hidrófilo, formando una nanopartícula de tipo “core-shell”. Esta dispersión acuosa suele tener un color azul oscuro, que es característico del polímero.¹³⁰

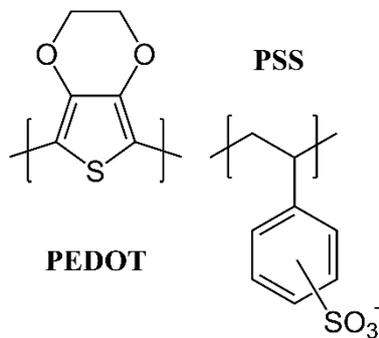


Figura 11. Estructura molecular de los monómeros correspondientes al PEDOT (izquierda) y PSS (derecha).

La técnica más utilizada a nivel de laboratorio para formar una película de PEDOT:PSS sobre un soporte sólido es la técnica de “*spin-coating*”, aunque es

importante señalar que existen otras metodologías escalables como la impresión de tinta.¹³¹ Dentro de la electrónica molecular, este material se ha utilizado puntualmente como material protector para películas orgánicas y evitar así ser dañadas al depositar un metal como electrodo superior.^{81, 132-134} Sin embargo, y que me conste, el PEDOT:PSS no ha llegado a utilizarse sin combinarlo con otro metal, tanto como electrodo inferior como superior.

Otros electrodos carbonosos interesantes desde el punto de vista de la formación de un electrodo superior de áreas grandes son los derivados oxidados y oxidados reducidos del grafeno, **GO** y **RGO** respectivamente. En estos materiales, el plano basal de la estructura de red hexagonal de átomos de carbono - la cual otorga las características propiedades eléctricas y físicas al grafeno - se mantiene, a la vez que incluye grupos funcionales tales como hidroxilo, -OH, ácidos, -COOH, o epoxi, que hacen de éste un material hidrofílico (Figura 12) a diferencia del grafeno que es hidrófobo.¹³⁵ Por otro lado, una de las más importantes características que diferencian al grafeno y el GO en términos de su procesado es que mientras que las láminas de GO pueden ser fácilmente preparadas a través de un proceso de sonicación y agitación de una disolución de grafito oxidado (previamente obtenido a través del método de Hummers y Offeman¹³⁶) y depositadas sobre una superficie, la obtención de láminas de grafeno y su ulterior depósito es más complicado. De hecho, gracias a que el GO se puede dispersar en una disolución acuosa, uno de los métodos más utilizados para depositar dicho material sobre cualquier superficie de forma cómoda es el uso de aerosoles.^{137, 138} Además, si lo que se busca es obtener un recubrimiento cuyas propiedades sean más parecidas a las del grafeno que el GO, como la conductividad o la hidrofobicidad, éste se puede reducir a RGO. Existen diversas técnicas de reducción, tanto térmicas como el uso del calentamiento de Joule,^{139, 140} químicas como la exposición a hidracina¹⁴¹ además del uso de borohidruros o el reactivo de Lawesson,¹⁴² e incluso producirlo de manera escalable utilizando ácido ascórbico.¹⁴³

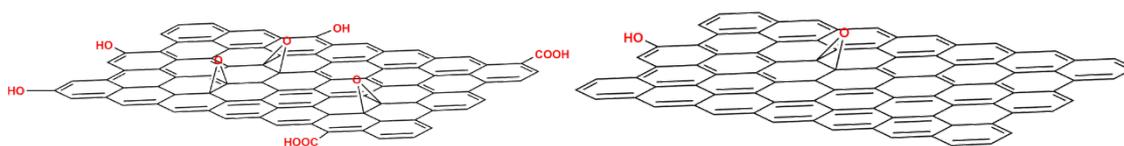


Figura 12. Estructura del GO (izquierda) y RGO (derecha).

Estas propiedades han hecho del RGO un electrodo muy atractivo para su implementación en dispositivos electrónicos moleculares. Algunos ejemplos puntuales de su aplicación en la literatura son la formación de una película de protección entre la película orgánica y el electrodo superior,¹⁴⁴ o como electrodo inferior y superior.^{145, 146}

La investigación de estos materiales para su implementación en dispositivos electrónicos moleculares facilitaría el camino hacia una tecnología optoelectrónica molecular que pudiera implementarse a nivel comercial. Sin embargo, como ya hemos visto anteriormente, casi siempre es necesaria la incorporación ya sea en el electrodo inferior o superior de un material metálico – normalmente oro – para mejorar las propiedades eléctricas de dichos electrodos. Como ya hemos comentado, esto es

incompatible con la optoelectrónica. Además, otro de los retos actuales es el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles y transparentes. Debido a esto, los científicos están poniendo su mirada principalmente en dos grupos de electrodos: los polímeros conductores y composites metálicos/carbonosos. Como ya se ha comentado anteriormente, la mayoría de los electrodos metálicos no son útiles, excepto algunas excepciones como los nanohilos de plata.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ Sin embargo, han surgido muchas líneas de investigación en la búsqueda de electrodos – tanto inferiores como superiores – transparentes y maleables, como por ejemplo: los nanotubos de carbono¹⁵⁰ o la combinación de estos con otros materiales como el PEDOT:PSS¹⁵¹ o nanohilos de plata;¹⁵² grafeno,^{153, 154} la combinación de éste con nanohilos de plata,¹⁵⁵ composites de óxido de grafeno y nanohilos de plata,¹⁵⁶ óxidos de galio y zinc,¹⁵⁷ derivados de diimidazoles de naftaleno,¹⁵⁸ etc. Como se puede ver, existe una gran variedad de materiales para su aplicación en optoelectrónica molecular, pero aún queda mucho trabajo por hacer para implementar estos materiales en dispositivos e integrar dichos materiales en dispositivos electrónicos moleculares funcionales.

Con todos estos antecedentes, esta tesis doctoral se ha orientado a investigar varios aspectos fundamentales para el desarrollo de una futura (opto)electrónica molecular, como son: la búsqueda de nuevas estrategias para la fabricación de electrodos superiores con alto recubrimiento sin la presencia de cortocircuitos; la deposición y caracterización de una monocapa orgánica robusta, compacta, libre de huecos y defectos sobre electrodos de base carbonosa, la deposición sobre esta de electrodos carbonosos y la determinación de sus propiedades eléctricas.

1.2 - Objetivos

Esta tesis doctoral tiene como objetivo principal el **diseño, fabricación y caracterización de dispositivos electrónicos moleculares de tipo sándwich de áreas grandes**, habiéndose puesto especial énfasis en el uso de electrodos carbonosos, aunque se ha comprobado también la viabilidad del uso de nanopartículas de oro sin recubrimiento como electrodo superior. Por ello, esta tesis doctoral posee un marcado carácter multidisciplinar.

Para alcanzar el objetivo general es necesario focalizarse en una serie de objetivos específicos abordados en los distintos capítulos de esta memoria:

- Fabricación de un electrodo metálico superior de gran área formado por nanopartículas sin recubrimiento sobre una monocapa orgánica.
- Optimización del proceso de *electrografting* de sales de diazonio sintetizadas *in situ* para la formación de una monocapa compacta y homogénea sobre electrodos de base carbonosa.
- Optimización del proceso de fabricación de un electrodo polimérico transparente y flexible para su aplicación en electrónica molecular como electrodo inferior.
- Deposición y caracterización eléctrica de electrodos superiores de base carbonosa de distinta naturaleza para la obtención de dispositivos electrónicos moleculares de tipo sándwich sin presencia de metales.

Por otro lado, el programa de doctorado en Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza contempla una serie de objetivos formativos que resulten en la adquisición de una serie de competencias y habilidades propias de un Doctor en Ciencias, concretamente:

- Ser capaz de diseñar, crear, desarrollar y emprender proyectos novedosos e innovadores en su ámbito de conocimiento; trabajar tanto en equipo como de manera autónoma en un contexto internacional o multidisciplinar y entre otras estipuladas en el RD 99/2011.
- Contar con habilidades de comunicación científica, en castellano y en inglés.
- Competencias en diseminación científica que permitan al nuevo doctor participar en actividades divulgativas, preparar comunicaciones y publicaciones científicas, impartir charlas y seminarios, etc.

1.3 - Referencias

1. <https://data.worldbank.org/indicator/IT.NET.USER.ZS>. (accessed 24/09/2022).
2. <https://www.asml.com/en/products/euv-lithography-systems>. (accessed 24/09/2022).
3. Seon, Y.; Chang, J.; Yoo, C.; Jeon, J., Device and Circuit Exploration of Multi-Nanosheet Transistor for Sub-3 nm Technology Node. *Electronics* **2021**, *10* (2), 180.
4. Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.; Grigorieva, I.; Firsov, A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *6*.
5. <https://techcrunch.com/2016/05/15/how-expiring-patents-are-ushering-in-the-next-generation-of-3d-printing/>. (accessed 24/09/2022).
6. <https://www.vrs.org.uk/virtual-reality/history.html>. (accessed 25/09/2022).
7. Nakamoto, S. J. D. B. R., Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system. **2008**, 21260.
8. Ormond, K. E.; Mortlock, D. P.; Scholes, D. T.; Bombard, Y.; Brody, L. C.; Faucett, W. A.; Garrison, N. A.; Hercher, L.; Isasi, R.; Middleton, A.; Musunuru, K.; Shriner, D.; Virani, A.; Young, C. E., Human Germline Genome Editing. *American journal of human genetics* **2017**, *101* (2), 167-176.
9. <https://cleantechnica.com/2020/03/10/tesla-passes-1-million-ev-milestone-and-model-3-becomes-all-time-best-seller/>. (accessed 25/09/2022).
10. Oliver S, G. J., Marin M, et al., The Advisory Committee on Immunization Practices' Interim Recommendation for Use of Pfizer-BioNTech COVID-19 Vaccine. *Morbidity and Mortality Weekly Report (MMWR)* **2020**, *69*, 1922-1924.
11. <https://www.forbes.com/sites/mikecollins/2015/05/06/the-pros-and-cons-of-globalization/?sh=56b56d19ccce>. (accessed 24/09/2022).
12. <https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2022/08/09/fact-sheet-chips-and-science-act-will-lower-costs-create-jobs-strengthen-supply-chains-and-counter-china/>. (accessed 24/09/2022).
13. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/europe-fit-digital-age/european-industrial-strategy/depth-reviews-strategic-areas-europes-interests_en#semiconductors. (accessed 24/09/2022).
14. [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2022\)733585](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2022)733585). (accessed 25/09/2022).
15. <https://www.ft.com/content/d365bfe0-98c4-49b5-8e82-dc4386623ace>. (accessed 25/09/2022).
16. <https://seekingalpha.com/article/4354007-asml-not-just-monopoly-in-euv-lithography>. (accessed 24/09/2022).
17. https://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor_industry#cite_note-20. (accessed 24/09/2022).
18. <https://www.icinsights.com/news/bulletins/Intel-To-Keep-Its-Number-One-Semiconductor-Supplier-Ranking-In-2020/> (accessed 24/09/2022).
19. <https://www.extremetech.com/computing/322695-why-we-cant-build-our-way-out-of-the-semiconductor-shortage> (accessed 25/09/2022).
20. <https://www.cnbc.com/2021/12/10/asmls-high-na-euv-lithography-machine-is-set-to-transform-chipmaking.html> (accessed 24/09/2022).
21. [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/photolithography-equipment-market-145860852.html#:~:text=The%20major%20market%20players%20include,%2C%20EV%20Group%20\(US\)](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/photolithography-equipment-market-145860852.html#:~:text=The%20major%20market%20players%20include,%2C%20EV%20Group%20(US)). (accessed 24/09/2022).

22. <https://seekingalpha.com/article/4354007-asml-not-just-monopoly-in-euv-lithography> (accessed 24/09/2022).
23. <https://www.cnbc.com/2022/03/23/inside-asml-the-company-advanced-chipmakers-use-for-euv-lithography.html#:~:text=a%20daily%20struggle.%E2%80%9D-%24200%20million%20machines,be%20more%20than%20%24300%20million.> (accessed 25/09/2022).
24. https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/logic/l_3nm. (accessed 24/09/2022).
25. Ye, P.; Ernst, T.; Khare, M. V. J. I. s., The last silicon transistor: Nanosheet devices could be the final evolutionary step for Moore's Law. *IEEE* **2019**, *56* (8), 30-35.
26. Jin, S. H.; Kang, S.-K.; Cho, I.-T.; Han, S. Y.; Chung, H. U.; Lee, D. J.; Shin, J.; Baek, G. W.; Kim, T.-i.; Lee, J.-H.; Rogers, J. A., Water-Soluble Thin Film Transistors and Circuits Based on Amorphous Indium–Gallium–Zinc Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (15), 8268-8274.
27. Chan, P. Y.; Suarez, E.; Gogna, M.; Miller, B. I.; Heller, E. K.; Ayers, J. E.; Jain, F. C., Indium Gallium Arsenide Quantum Dot Gate Field-Effect Transistor Using II–VI Tunnel Insulators Showing Three-State Behavior. *Journal of Electronic Materials* **2012**, *41* (10), 2810-2815.
28. Verhulst, A. S.; Vandenbergh, W. G.; Maex, K.; Gendt, S. D.; Heyns, M. M.; Groeseneken, G., Complementary Silicon-Based Heterostructure Tunnel-FETs With High Tunnel Rates. *IEEE Electron Device Letters* **2008**, *29* (12), 1398-1401.
29. Waldrop, M. M., The chips are down for Moore's law. *Nature* **2016**, *530* (7589), 144-7.
30. Mathew, P. T.; Fang, F., Advances in Molecular Electronics: A Brief Review. *Engineering* **2018**, *4* (6), 760-771.
31. Kong, G. D.; Byeon, S. E.; Park, S.; Song, H.; Kim, S.-Y.; Yoon, H. J., Mixed Molecular Electronics: Tunneling Behaviors and Applications of Mixed Self-Assembled Monolayers. *Advanced Electronics Materials* **2020**, *6* (2), 1901157.
32. Bryce, M. R., A review of functional linear carbon chains (oligoynes, polyynes, cumulenes) and their applications as molecular wires in molecular electronics and optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (33), 10524-10546.
33. Bergren, A. J.; Zeer-Wanklyn, L.; Semple, M.; Pekas, N.; Szeto, B.; McCreery, R. L., Musical molecules: the molecular junction as an active component in audio distortion circuits. *Journal of Physics. Condensed Matter* **2016**, *28* (9), 094011.
34. <https://www.roswellbiotech.com/>. (accessed 24/08/2022).
35. Xin, N.; Guo, X., Catalyst: The Renaissance of Molecular Electronics. *Chem* **2017**, *3* (3), 373-376.
36. Miao, R.; Xu, H.; Skripnik, M.; Cui, L.; Wang, K.; Pedersen, K. G. L.; Leijnse, M.; Pauly, F.; Wärnmark, K.; Meyhofer, E.; Reddy, P.; Linke, H., Influence of Quantum Interference on the Thermoelectric Properties of Molecular Junctions. *Nano Letters* **2018**, *18* (9), 5666-5672.
37. Gupta, R.; Jash, P.; Sachan, P.; Bayat, A.; Singh, V.; Mondal, P. C., Electrochemical Potential-Driven High-Throughput Molecular Electronic and Spintronic Devices: From Molecules to Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (52), 26904-26921.
38. Reecht, G.; Scheurer, F.; Speisser, V.; Dappe, Y. J.; Mathevet, F.; Schull, G., Electroluminescence of a Polythiophene Molecular Wire Suspended between a Metallic Surface and the Tip of a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters* **2014**, *112* (4), 047403.

39. Chen, L.; Feng, A.; Wang, M.; Liu, J.; Hong, W.; Guo, X.; Xiang, D., Towards single-molecule optoelectronic devices. *Science China Chemistry* **2018**, *61* (11), 1368-1384.
40. Mann, B.; Kuhn, H., Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *Journal of Applied Physics* **1971**, *42* (11), 4398-4405.
41. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **1982**, *49* (1), 57-61.
42. Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M., Conductance of a Molecular Junction. *Science* **1997**, *278* (5336), 252-254.
43. Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S., Are Single Molecular Wires Conducting? *Science* **1996**, *271* (5256), 1705-1707.
44. Ratner, M., A brief history of molecular electronics. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8* (6), 378-381.
45. Ratner, M. A.; Davis, B.; Kemp, M.; Mujica, V.; Roitberg, A.; Yaliraki, S., Molecular Wires: Charge Transport, Mechanisms, and Control. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1998**, *852* (1), 22-37.
46. Mujica, V.; Kemp, M.; Ratner, M. A., Electron conduction in molecular wires. II. Application to scanning tunneling microscopy. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101* (8), 6856-6864.
47. Zimbovskaya, N. A.; Pederson, M. R., Electron transport through molecular junctions. *Physics Reports* **2011**, *509* (1), 1-87.
48. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A., Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Physical Review B* **2003**, *68* (3), 035416.
49. Lambert, C. J., Basic concepts of quantum interference and electron transport in single-molecule electronics. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (4), 875-888.
50. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. (accessed 24/09/2022).
51. Wan, X.; Huang, Y.; Chen, Y., Focusing on Energy and Optoelectronic Applications: A Journey for Graphene and Graphene Oxide at Large Scale. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45* (4), 598-607.
52. Liu, S.; Guo, X., Carbon nanomaterials field-effect-transistor-based biosensors. *NPG Asia Materials* **2012**, *4* (8), e23-e23.
53. Cao, Y.; Wei, Z.; Liu, S.; Gan, L.; Guo, X.; Xu, W.; Steigerwald, M. L.; Liu, Z.; Zhu, D., High-performance Langmuir-Blodgett monolayer transistors with high responsivity. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (36), 6319-23.
54. Yang, W.; Ratinac, K. R.; Ringer, S. P.; Thordarson, P.; Gooding, J. J.; Braet, F., Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene? *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (12), 2114-38.
55. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (8), 574-578.
56. Bélanger, D.; Pinson, J., Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 3995-4048.
57. Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L., Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy "Scratching". *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (15), 3837-3844.

58. Bergren, A. J.; McCreery, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A., Electronic Characteristics and Charge Transport Mechanisms for Large Area Aromatic Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (37), 15806-15815.
59. Yan, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L., All-Carbon Molecular Tunnel Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (47), 19168-19177.
60. Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L., Bilayer Molecular Electronics: All-Carbon Electronic Junctions Containing Molecular Bilayers Made with “Click” Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (35), 12972-12975.
61. Morteza Najarian, A.; Szeto, B.; Tefashe, U. M.; McCreery, R. L., Robust All-Carbon Molecular Junctions on Flexible or Semi-Transparent Substrates Using “Process-Friendly” Fabrication. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8918-8928.
62. Morteza Najarian, A.; McCreery, R. L., Structure Controlled Long-Range Sequential Tunneling in Carbon-Based Molecular Junctions. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 3542-3552.
63. Supur, M.; Van Dyck, C.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L., Bottom-up, Robust Graphene Ribbon Electronics in All-Carbon Molecular Junctions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (7), 6090-6095.
64. <https://www.bruker.com/ko/news-and-events/news/2019/brukers-peakforce-tapping-is-fastest-growing-afm-mode.html>. (accessed 24/09/2022).
65. Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D., Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (5), 4248-4286.
66. Mantooth, B. A.; Weiss, P. S., Fabrication, assembly, and characterization of molecular electronic components. *Proceedings of the IEEE* **2003**, *91* (11), 1785-1802.
67. Jia, C.; Guo, X., Molecule–electrode interfaces in molecular electronic devices. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (13), 5642-5660.
68. Haick, H.; Cahen, D., Contacting Organic Molecules by Soft Methods: Towards Molecule-Based Electronic Devices. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (3), 359-366.
69. Jeong, H.; Kim, D.; Xiang, D.; Lee, T., High-Yield Functional Molecular Electronic Devices. *ACS Nano* **2017**, *11* (7), 6511-6548.
70. Herrer, L.; Martín, S.; Cea, P., Nanofabrication Techniques in Large-Area Molecular Electronic Devices. *Applied Sciences* **2020**, *10* (17), 6064.
71. Gorenskaia, E.; Turner, K. L.; Martín, S.; Cea, P.; Low, P. J., Fabrication of metallic and non-metallic top electrodes for large-area molecular junctions. *Nanoscale* **2021**, *13* (20), 9055-9074.
72. Weisbecker, C. S.; Merritt, M. V.; Whitesides, G. M., Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids. *Langmuir* **1996**, *12* (16), 3763-3772.
73. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P., Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(Phenylene Ethynylene) Langmuir–Blodgett Films. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19* (17), 5352-5363.
74. Fisher, G. L.; Hooper, A. E.; Opila, R. L.; Allara, D. L.; Winograd, N., The Interaction of Vapor-Deposited Al Atoms with CO₂H Groups at the Surface of a Self-Assembled Alkanethiolate Monolayer on Gold. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (14), 3267-3273.
75. Silien, C.; Buck, M., On the Role of Extrinsic and Intrinsic Defects in the Underpotential Deposition of Cu on Thiol-Modified Au(111) Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (10), 3881-3890.

76. Lacroix, J. C., Electrochemistry does the impossible: Robust and reliable large area molecular junctions. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *7*, 153-160.
77. Frath, D.; Nguyen, V. Q.; Lafalet, F.; Martin, P.; Lacroix, J.-C., Electrografted monolayer based on a naphthalene diimide–ruthenium terpyridine complex dyad: efficient creation of large-area molecular junctions with high current densities. *Chemical Communications* **2017**, *53* (80), 10997-11000.
78. Nguyen, Q. V.; Martin, P.; Frath, D.; Della Rocca, M. L.; Lafalet, F.; Bellinck, S.; Lafarge, P.; Lacroix, J.-C., Highly Efficient Long-Range Electron Transport in a Viologen-Based Molecular Junction. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (32), 10131-10134.
79. Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B., Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **2006**, *441* (7089), 69-72.
80. Neuhausen, A. B.; Hosseini, A.; Sulpizio, J. A.; Chidsey, C. E. D.; Goldhaber-Gordon, D., Molecular Junctions of Self-Assembled Monolayers with Conducting Polymer Contacts. *ACS Nano* **2012**, *6* (11), 9920-9931.
81. Wang, G.; Kim, Y.; Choe, M.; Kim, T.-W.; Lee, T., A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode. *Advanced Materials* **2011**, *23* (6), 755-760.
82. Loo, Y.-L.; Willett, R. L.; Baldwin, K. W.; Rogers, J. A., Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Applications in plastic electronics. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (3), 562-564.
83. Loo, Y.-L.; Lang, D. V.; Rogers, J. A.; Hsu, J. W. P., Electrical Contacts to Molecular Layers by Nanotransfer Printing. *Nano Letters* **2003**, *3* (7), 913-917.
84. Bonifas, A. P.; McCreery, R. L., 'Soft' Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (8), 612-617.
85. Bonifas, A. P.; McCreery, R. L., Assembling Molecular Electronic Junctions One Molecule at a Time. *Nano Letters* **2011**, *11* (11), 4725-4729.
86. Herrer, L.; Sebastian, V.; Martín, S.; González-Orive, A.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Serrano, J. L.; Santamaría, J.; Cea, P., High surface coverage of a self-assembled monolayer by in situ synthesis of palladium nanodeposits. *Nanoscale* **2017**, *9* (35), 13281-13290.
87. Moneo, A.; González-Orive, A.; Bock, S.; Fenero, M.; Herrer, I. L.; Milan, D. C.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Cea, P.; Perez-Murano, F.; Low, P. J.; Martin, S., Towards molecular electronic devices based on 'all-carbon' wires. *Nanoscale* **2018**, *10* (29), 14128-14138.
88. Herrer, L.; González-Orive, A.; Marqués-González, S.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Serrano, J. L.; Low, P. J.; Cea, P., Electrically transmissive alkyne-anchored monolayers on gold. *Nanoscale* **2019**, *11* (16), 7976-7985.
89. He, J.; Sankey, O.; Lee, M.; Tao, N.; Li, X.; Lindsay, S., Measuring single molecule conductance with break junctions. *Faraday Discussions* **2006**, *131* (0), 145-154.
90. Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J., Redox state dependence of single molecule conductivity. *Journal of American Chemical Society* **2003**, *125* (50), 15294-5.
91. Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P., Metal–Molecule–Metal Junctions in Langmuir–Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (45), 13398-13405.

92. Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low Paul, J.; De Teresa José, M.; Cea, P., All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir–Blodgett Monolayers. *Small* **2016**, *13* (7), 1603207.
93. Strong, L.; Whitesides, G. M., Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies. *Langmuir* **1988**, *4* (3), 546-558.
94. Avouris, P., Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (12), 1026-1034.
95. Cea, P.; Martín, S.; Ballesteros, L., Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *J Nanofabrication* **2014**, (ART-2014-90706).
96. McCreery, R. L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (7), 2646-2687.
97. <https://www.gold.org/goldhub/data/gold-production-by-country>. (accessed 24/09/2022).
98. Meyer, M. A.; Herrmann, M.; Langer, E.; Zschech, E., In situ SEM observation of electromigration phenomena in fully embedded copper interconnect structures. *Microelectronic Engineering* **2002**, *64* (1), 375-382.
99. Teramae, Y.; Horiguchi, K.; Hashimoto, S.; Tsutsui, M.; Kurokawa, S.; Sakai, A., High-bias breakdown of Au/1,4-benzenedithiol/Au junctions. *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (8), 083121.
100. Strachan, D. R.; Smith, D. E.; Johnston, D. E.; Park, T.-H.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A.; Johnson, A. T., Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (4), 043109.
101. Díez-Pérez, I.; Hihath, J.; Lee, Y.; Yu, L.; Adamska, L.; Kozhushner, M. A.; Oleynik, II; Tao, N., Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation. *Nature Chemistry* **2009**, *1* (8), 635-41.
102. Jennings, T. L.; Singh, M. P.; Strouse, G. F., Fluorescent Lifetime Quenching near $d = 1.5$ nm Gold Nanoparticles: Probing NSET Validity. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (16), 5462-5467.
103. Lacroix, J.-C.; van Nguyen, Q.; Ai, Y.; van Nguyen, Q.; Martin, P.; Lacaze, P.-C., From active plasmonic devices to plasmonic molecular electronics. *Polymer International* **2019**, *68* (4), 607-619.
104. Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O. M.; King, P.; Higgins, T.; Barwich, S.; May, P.; Puczkarski, P.; Ahmed, I.; Moebius, M.; Pettersson, H.; Long, E.; Coelho, J.; O'Brien, S. E.; McGuire, E. K.; Sanchez, B. M.; Duesberg, G. S.; McEvoy, N.; Pennycook, T. J.; Downing, C.; Crossley, A.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N., Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* **2014**, *13* (6), 624-630.
105. Kayser, L. V.; Lipomi, D. J., Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Advanced Materials* **2019**, *31* (10), 1806133.
106. Prunet, G.; Pawula, F.; Fleury, G.; Cloutet, E.; Robinson, A. J.; Hadziioannou, G.; Pakdel, A., A review on conductive polymers and their hybrids for flexible and wearable thermoelectric applications. *Materials Today Physics* **2021**, *18*, 100402.
107. Wang, Y.; Liu, A.; Han, Y.; Li, T., Sensors based on conductive polymers and their composites: a review. *Polymer International* **2020**, *69* (1), 7-17.
108. McCreery, R. L.; Cline, K. K.; McDermott, C. A.; McDermott, M. T., Control of reactivity at carbon electrode surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *93*, 211-219.

109. McCreery, R. L., The merger of electrochemistry and molecular electronics. *The Chemical Record* **2012**, *12* (1), 149-163.
110. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S., Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520-5535.
111. Rodríguez González, M. C.; Brown, A.; Eyley, S.; Thielemans, W.; Mali, K. S.; De Feyter, S., Self-limiting covalent modification of carbon surfaces: diazonium chemistry with a twist. *Nanoscale* **2020**, *12* (36), 18782-18789.
112. Ranganathan, S.; McCreery, R. L., Electroanalytical performance of carbon films with near-atomic flatness. *Analytical Chemistry* **2001**, *73* (5), 893-900.
113. Randviir, E. P.; Brownson, D. A. C.; Banks, C. E., A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today* **2014**, *17* (9), 426-432.
114. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **2008**, *146* (9), 351-355.
115. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Hone, J.; Stormer, H. L.; Kim, P., Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene. *Physical Review Letters* **2008**, *101* (9), 096802.
116. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102* (30), 10451.
117. Brownson, D. A. C.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E., Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (21), 6944-6976.
118. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8* (3), 902-907.
119. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385-388.
120. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* **2010**, *22* (35), 3906-3924.
121. Zhao, S.; Chen, H.; Qian, Q.; Zhang, H.; Yang, Y.; Hong, W., Non-covalent interaction-based molecular electronics with graphene electrodes. *Nano Research* **2021**.
122. Li, B.; Famili, M.; Pensa, E.; Grace, I.; Long, N. J.; Lambert, C.; Albrecht, T.; Cohen, L. F., Cross-plane conductance through a graphene/molecular monolayer/Au sandwich. *Nanoscale* **2018**, *10* (42), 19791-19798.
123. Song, P.; Sangeeth, C. S. S.; Thompson, D.; Du, W.; Loh, K. P.; Nijhuis, C. A., Noncovalent Self-Assembled Monolayers on Graphene as a Highly Stable Platform for Molecular Tunnel Junctions. *Advanced Materials* **2016**, *28* (4), 631-639.
124. Seo, S.; Min, M.; Lee, S. M.; Lee, H., Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes. *Nature Communications* **2013**, *4* (1), 1920.
125. K, N.; Rout, C. S., Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances* **2021**, *11* (10), 5659-5697.
126. Tajik, S.; Beitollahi, H.; Nejad, F. G.; Shoaie, I. S.; Khalilzadeh, M. A.; Asl, M. S.; Van Le, Q.; Zhang, K.; Jang, H. W.; Shokouhimehr, M., Recent developments

- in conducting polymers: applications for electrochemistry. *RSC Advances* **2020**, *10* (62), 37834-37856.
127. Nezakati, T.; Seifalian, A.; Tan, A.; Seifalian, A. M., Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (14), 6766-6843.
128. Lipomi, D. J.; Lee, J. A.; Vosgueritchian, M.; Tee, B. C. K.; Bolander, J. A.; Bao, Z., Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (2), 373-382.
129. Kayser, L. V.; Lipomi, D. J. J. A. M., Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS. *Advanced Materials* **2019**, *31* (10), 1806133.
130. Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; Demadrille, R.; Simonato, J.-P., Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616.
131. Aernouts, T.; Vanlaeke, P.; Geens, W.; Poortmans, J.; Heremans, P.; Borghs, S.; Mertens, R.; Andriessen, R.; Leenders, L., Printable anodes for flexible organic solar cell modules. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 22-25.
132. Jeong, H.; Kim, D.; Wang, G.; Park, S.; Lee, H.; Cho, K.; Hwang, W.-T.; Yoon, M.-H.; Jang, Y. H.; Song, H.; Xiang, D.; Lee, T., Redox-Induced Asymmetric Electrical Characteristics of Ferrocene-Alkanethiolate Molecular Devices on Rigid and Flexible Substrates. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (17), 2472-2480.
133. Park, S.; Wang, G.; Cho, B.; Kim, Y.; Song, S.; Ji, Y.; Yoon, M.-H.; Lee, T., Flexible molecular-scale electronic devices. *Nature Nanotechnology* **2012**, *7* (7), 438-442.
134. Akkerman, H. B.; Naber, R. C. G.; Jongbloed, B.; van Hal, P. A.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B., Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104* (27), 11161.
135. Catania, F.; Marras, E.; Giorcelli, M.; Jagdale, P.; Lavagna, L.; Tagliaferro, A.; Bartoli, M., A Review on Recent Advancements of Graphene and Graphene-Related Materials in Biological Applications. *Applied Sciences* **2021**, *11* (2), 614.
136. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339-1339.
137. Parviz, D.; Metzler, S. D.; Das, S.; Irin, F.; Green, M. J., Tailored Crumpling and Unfolding of Spray-Dried Pristine Graphene and Graphene Oxide Sheets. *Small* **2015**, *11* (22), 2661-2668.
138. Kim, D.-Y.; Sinha-Ray, S.; Park, J.-J.; Lee, J.-G.; Cha, Y.-H.; Bae, S.-H.; Ahn, J.-H.; Jung, Y. C.; Kim, S. M.; Yarin, A. L.; Yoon, S. S., Self-Healing Reduced Graphene Oxide Films by Supersonic Kinetic Spraying. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (31), 4986-4995.
139. Chen, Y.; Fu, K.; Zhu, S.; Luo, W.; Wang, Y.; Li, Y.; Hitz, E.; Yao, Y.; Dai, J.; Wan, J.; Danner, V. A.; Li, T.; Hu, L., Reduced Graphene Oxide Films with Ultrahigh Conductivity as Li-Ion Battery Current Collectors. *Nano Letters* **2016**, *16* (6), 3616-3623.
140. Wang, Y.; Chen, Y.; Lacey, S. D.; Xu, L.; Xie, H.; Li, T.; Danner, V. A.; Hu, L., Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility. *Materials Today* **2018**, *21* (2), 186-192.
141. Vallés, C.; David Núñez, J.; Benito, A. M.; Maser, W. K., Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon* **2012**, *50* (3), 835-844.

142. Chua, C. K.; Pumera, M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (1), 291-312.
143. Abdolhosseinzadeh, S.; Asgharzadeh, H.; Seop Kim, H., Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports* **2015**, *5* (1), 10160.
144. Seo, S.; Min, M.; Lee, J.; Lee, T.; Choi, S.-Y.; Lee, H., Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Electronic Contacts for Molecular Monolayer Junctions. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (1), 108-112.
145. Min, M.; Seo, S.; Lee, S. M.; Lee, H., Voltage-controlled nonvolatile molecular memory of an azobenzene monolayer through solution-processed reduced graphene oxide contacts. *Advanced materials* **2013**, *25* (48), 7045-50.
146. Kim, D.; Jeong, H.; Hwang, W.-T.; Jang, Y.; Sysoiev, D.; Scheer, E.; Huhn, T.; Min, M.; Lee, H.; Lee, T., Reversible Switching Phenomenon in Diarylethene Molecular Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes on Flexible Substrates. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (37), 5918-5923.
147. Tokuno, T.; Nogi, M.; Karakawa, M.; Jiu, J.; Nge, T. T.; Aso, Y.; Suganuma, K., Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature. *Nano Research* **2011**, *4* (12), 1215-1222.
148. Kang, S.; Kim, T.; Cho, S.; Lee, Y.; Choe, A.; Walker, B.; Ko, S.-J.; Kim, J. Y.; Ko, H., Capillary Printing of Highly Aligned Silver Nanowire Transparent Electrodes for High-Performance Optoelectronic Devices. *Nano Letters* **2015**, *15* (12), 7933-7942.
149. Preston, C.; Fang, Z.; Murray, J.; Zhu, H.; Dai, J.; Munday, J. N.; Hu, L., Silver nanowire transparent conducting paper-based electrode with high optical haze. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (7), 1248-1254.
150. Hecht, D. S.; Heintz, A. M.; Lee, R.; Hu, L.; Moore, B.; Cucksey, C.; Risser, S., High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid. *Nanotechnology* **2011**, *22* (7), 075201.
151. Fischer, R.; Gregori, A.; Sahakalkan, S.; Hartmann, D.; Büchele, P.; Tedde, S. F.; Schmidt, O., Stable and highly conductive carbon nanotube enhanced PEDOT:PSS as transparent electrode for flexible electronics. *Organic Electronics* **2018**, *62*, 351-356.
152. Yang, M. K.; Lee, J.-K., CNT/AgNW Multilayer Electrodes on Flexible Organic Solar Cells. *Electronic Materials Letters* **2020**, *16* (6), 573-578.
153. Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K., Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics. *Advanced Materials* **2011**, *23* (25), 2779-2795.
154. Rana, K.; Singh, J.; Ahn, J.-H., A graphene-based transparent electrode for use in flexible optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (15), 2646-2656.
155. Ricciardulli, A. G.; Yang, S.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Feng, X.; Blom, P. W. M., Hybrid Silver Nanowire and Graphene-Based Solution-Processed Transparent Electrode for Organic Optoelectronics. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (14), 1706010.
156. Chae, W. H.; Sannicolo, T.; Grossman, J. C., Double-Sided Graphene Oxide Encapsulated Silver Nanowire Transparent Electrode with Improved Chemical and Electrical Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (15), 17909-17920.
157. Ponja, S. D.; Sathasivam, S.; Parkin, I. P.; Carmalt, C. J., Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports* **2020**, *10* (1), 638.
158. Jung, B. J.; Sun, J.; Lee, T.; Sarjeant, A.; Katz, H. E., Low-Temperature-Processible, Transparent, and Air-Operable n-Channel Fluorinated Phenylethylated Naphthalenetetracarboxylic Diimide Semiconductors Applied to Flexible Transistors. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (1), 94-101.

Capítulo 2 – Materiales y Métodos

Capítulo 2 – Materiales y Métodos

En este capítulo se explican y se detallan las técnicas de fabricación, caracterización y equipamiento de laboratorio utilizado en esta tesis doctoral, así como los distintos sustratos, reactivos y disolventes usados.

2.1 - Técnicas de fabricación de películas orgánicas

2.1.1 - *Electrografting*

El término *electrografting* se asocia a la deposición de material sobre un electrodo mediante una reacción electroquímica entre una superficie conductora y una molécula orgánica u organometálica que resulta en la formación de enlaces químicos entre dicha molécula y el electrodo. En 1977, J. Pinson y col. consiguieron utilizar por primera vez el proceso de *electrografting* con sales de diazonio sobre una superficie carbonosa,¹ pero por aquel entonces trabajar con sales de diazonio era muy complicado debido a su síntesis, su aislamiento y los problemas de conservación de las mismas, ya que se degradan rápidamente debido a la facilidad del grupo diazonio a desprenderse del anillo aromático.² Además, algunas de ellas son explosivas en estado sólido. No fue hasta 2008 cuando Daniel Bélanger y Stève Baranton propusieron el proceso de *electrografting* “*in situ*” para sales de diazonio en medio aprótico,³ sintetizando dichas sales de diazonio a través del proceso de reducción propuesto por Bryker y Doyle en 1979.⁴ Para ello, usaron fluoruro de nitrosilo, formado por la reacción química de un derivado de nitrito y el anión tetrafluoroborato (Figura 2.1, B). Además, se incide en la necesidad de realizar la reacción en un medio anhidro para aumentar el rendimiento y en la utilización de un exceso de sal que permita atrapar el agua que se obtiene como subproducto de la reacción de formación de la sal de diazonio (Figura 2.1, A). Esto hizo que no se necesitase aislar ni sintetizar las sales de diazonio previamente al proceso de *electrografting*, lo que conllevó un gran avance desde el punto de vista experimental.

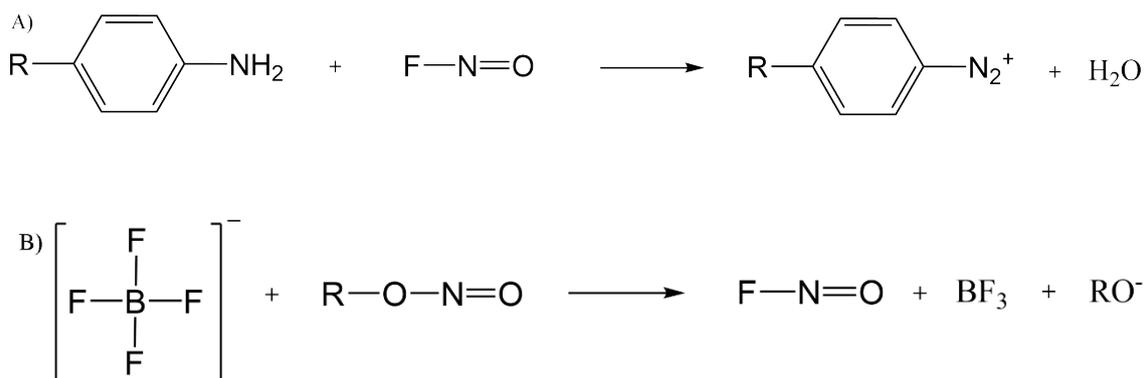


Figura 2.1. (A) Formación de la sal de diazonio por medio de la reducción de anilinas en medio orgánico con fluoruro de nitrosilo. (B) Formación de fluoruro de nitrosilo por la reacción química de un derivado de nitrito y tetrafluoroborato.

En nuestro caso, la formación del fluoruro de nitrosilo se llevó a cabo por reacción química del tetrafluoroborato de tetrabutilamonio con nitrito de terbutilo a través de un

intercambio haluro-alcóxido en medio anhidro, concretamente acetonitrilo (ACN), con borboteo de nitrógeno a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

Una vez formado el fluoruro de nitrosilo y en la misma celda electroquímica, éste reacciona con el grupo amina para formar la correspondiente sal de diazonio, formando agua como subproducto de la reacción que es atrapada por la sal de tetrabutylamonio.³

Para ilustrar de manera sencilla el proceso de *electrografting* utilizaremos como ejemplo representativo el de sales de diazonio acopladas a un anillo aromático sobre superficies carbonosas. Una vez se aplica una diferencia de potencial en la celda electroquímica, la sal de diazonio capta un electrón, formándose nitrógeno en fase gas y un radical arilo. Este radical, que es muy reactivo y se encuentra cerca de la superficie, reacciona con esta a través de un enlace covalente carbono-carbono, C-C (Figura 2.2).

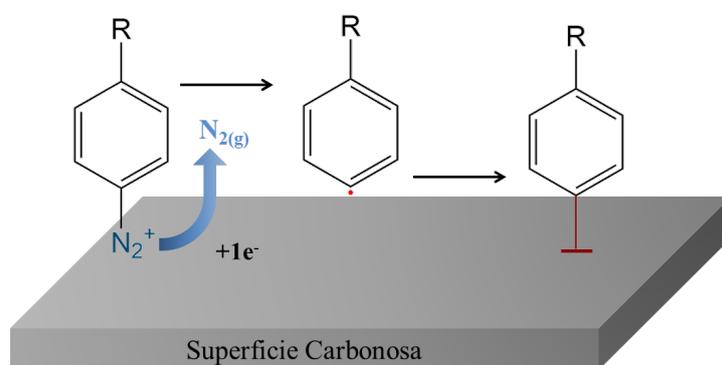


Figura 2.2. Esquema del proceso de *electrografting* para sales de diazonio acopladas a un anillo aromático sobre un electrodo carbonoso.

Una de las maneras más comunes de aplicar la diferencia de potencial requerida es mediante la voltametría cíclica (VC). Esta técnica consiste en aplicar una rampa de potencial de forma cíclica - por ejemplo, desde +0,5 V a -0,5 V y a continuación, desde -0,5 V a +0,5 V - en un electrodo inmerso en la disolución electrolítica a la vez que se registra la corriente resultante.⁵ Este electrodo se denomina electrodo de trabajo y el potencial se controla a través de un electrodo de referencia. Además, en la disolución se coloca un electrodo auxiliar, normalmente de platino, cuya función es la de cerrar el circuito. Una de las principales dificultades de la técnica de electrografting en la formación de monocapas es la tendencia a formar crecimientos 3D (formación de multicapas) en lugar de crecimientos 2D sobre el electrodo. Por ejemplo, si utilizásemos una molécula similar a la expuesta en la Figura 2.2 y el grupo R no fuera muy voluminoso, debido a que los radicales arilos son altamente reactivos, una vez se han empezado a depositar moléculas sobre la superficie estas mismas podrían ser objetivo del proceso de *electrografting*, ya que las posiciones 2 y 6 del anillo aromático están expuestas a los radicales. El ataque de los radicales a dichas posiciones produciría un crecimiento en 3D, favoreciendo la formación de islas de diferentes alturas en vez de la formación de una monocapa compacta (Figura 2.3).

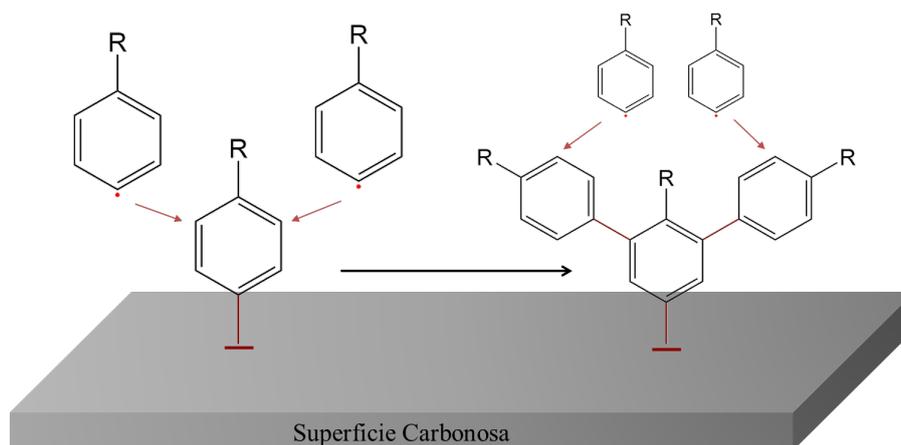


Figura 2.3. Esquema de la formación de multicapas durante el proceso de *electrografting*.

Existen dos estrategias principales que permiten evitar dicho crecimiento 3D: i) la utilización de un inhibidor de radicales; ii) el empleo de grupos terminales voluminosos que impidan el acceso a las posiciones 2 y 6 del anillo aromático. Uno de los inhibidores de radicales más utilizados para este propósito es el 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH). Este compuesto fue utilizado por primera vez para controlar la formación de multicapas en 2013 por Breton, Levillain y Menanteau.⁶ Al emplear un exceso de DPPH, los radicales tienden a adherirse a la superficie, ya que antes de ser capaces de reaccionar con el anillo aromático de una molécula, son atrapados por una molécula del inhibidor, manteniendo así una interacción: superficie \gg DPPH $>$ anillo aromático. La otra opción, el uso de un grupo voluminoso en el extremo de la molécula objetivo, permite proteger las posiciones 2 y 6 del anillo aromático (Figura 2.4). En 2008, J. Pinson propuso la utilización de grupos voluminosos como tertbutilos para evitar la formación de multicapas, consiguiéndolo gracias al impedimento estérico de dichos grupos.⁷ Dicha estrategia resultó ser tan efectiva que ha sido implementada por otros grupos de investigación de reconocido prestigio como el grupo de John Greenwood⁸ o Richard L. McCreery.⁹

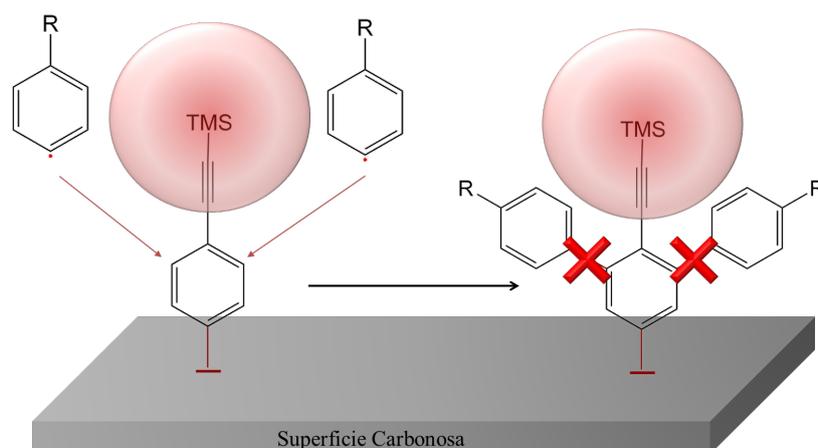


Figura 2.4. Esquema que muestra cómo la presencia de grupos voluminosos, como el trimetilsilano (TMS), son usados para evitar la formación de multicapas durante el proceso de *electrografting*.

En esta tesis doctoral se empleó un potenciostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm-Autolab, BV, Holanda). Todos los experimentos de *electrografting* se realizaron en medio orgánico, usando ACN como disolvente. Como contraelectrodo, se utilizó una lámina de platino y como electrodo de referencia, un electrodo no acuoso Ag/Ag⁺ (0,01 M AgNO₃) en ACN, adquirido en BAS. Dicho electrodo fue calibrado haciendo uso de la sonda redox ferroceno, Fc/Fc⁺, siendo $E_{1/2}(Fc/Fc^+) = 0,090$ V frente a Ag/Ag⁺. Como electrodo de trabajo se usó el electrodo objetivo sobre el que depositar la película orgánica, en nuestro caso HOPG o PEDOT:PSS.

2.1.2 - Autoensamblaje (SA, *self-assembly*)

El término autoensamblaje (SA) propiamente dicho fue acuñado por primera vez en 1983 por Nuzzo y Allara cuando consiguieron depositar disulfuros orgánicos sobre oro formando monocapas compactas.¹⁰ A día de hoy, el autoensamblaje es una técnica muy utilizada para la formación de monocapas de moléculas orgánicas u otros materiales. El autoensamblaje consiste en la inmersión del sustrato de interés en una disolución de la molécula a depositar, que contiene un grupo funcional específico que interacciona con el sustrato. Para ello, una vez se introduce el sustrato en la disolución con la molécula objetivo, se incuba un tiempo que es dependiente tanto de la interacción entre el sustrato y el grupo de anclaje de la molécula en disolución como de la estructura molecular de esta. Posteriormente, se lava el sustrato con el mismo disolvente que se ha utilizado para la incubación (Figura 2.5) y se seca al aire o utilizando una corriente de un gas inerte (nitrógeno o argón).

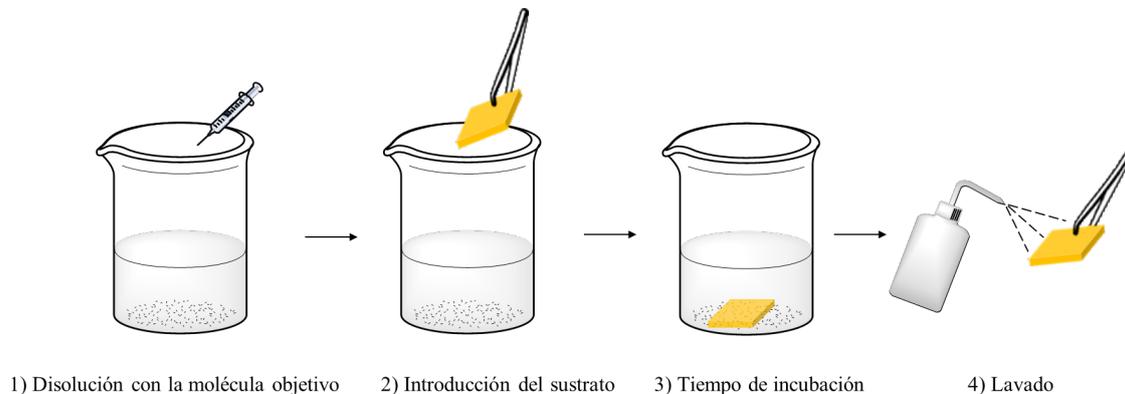


Figura 2.5. Esquema que ilustra la técnica de deposición por autoensamblaje.

La versatilidad de esta técnica junto a su simplicidad experimental y bajo coste hace que a día de hoy sea ampliamente utilizada para aplicaciones tan dispares como la modificación de la hidrofobicidad-hidrofilicidad de una superficie,¹¹ como parte de un transistor de efecto de campo¹², para incrementar las propiedades antimicrobianas,¹³ o en la construcción de copolímeros bloque.¹⁴

2.2 - Técnicas para la deposición de electrodos

2.2.1 - Deposición inducida por haz focalizado de electrones (FEBID)

La técnica de deposición inducida por haz focalizado de electrones (*focus electron beam induced deposition*, FEBID) se remonta a los años 1997 y 1999 cuando N. Miura y

col.,¹⁵ y M. Castagne y col.,¹⁶ respectivamente, usaron un haz de electrones para depositar material carbonoso sobre una superficie de forma controlada. Desde entonces, la técnica se ha mejorado y se ha ampliado el abanico de materiales que pueden ser utilizados en aplicaciones como magnetismo,¹⁷ sensores,¹⁸ diseño de objetos en 3D de tamaño nanométrico,¹⁹ etc. La metodología de esta técnica es la siguiente: una vez introducido el sustrato sobre el que se quiere depositar el material en la cámara de vacío, se reduce la presión hasta obtener un alto vacío, del orden de 10^{-7} mbar. Seguidamente, se introduce el precursor del material que se quiere depositar en fase gas. La naturaleza de este precursor es muy variada y se debe elegir acorde a las propiedades que se deseen obtener del material depositado. Por ejemplo, los ligandos de tipo CO y NH₃ son preferibles ante su facilidad de desorción mientras que los ligandos aniónicos con múltiples enlaces pueden causar problemas como la incorporación adicional de carbono o la descomposición de los propios ligandos.²⁰ Una vez alcanzada la presión del gas precursor adecuada en la cámara (en torno a 10^{-5} mbar), se enciende el haz de electrones el cual incide sobre la superficie del sustrato y las moléculas del precursor que se encuentran adsorbidas en la superficie. A partir de varios procesos electrónicos se produce la disociación de las moléculas del precursor en ligandos volátiles que se evaporan y material sólido adsorbido sobre la superficie (Figura 2.6).¹⁸ De este modo, el material se deposita en el lugar donde impacta el haz de electrones con un gran control tanto en el tamaño, como geometría y espesor del depósito.

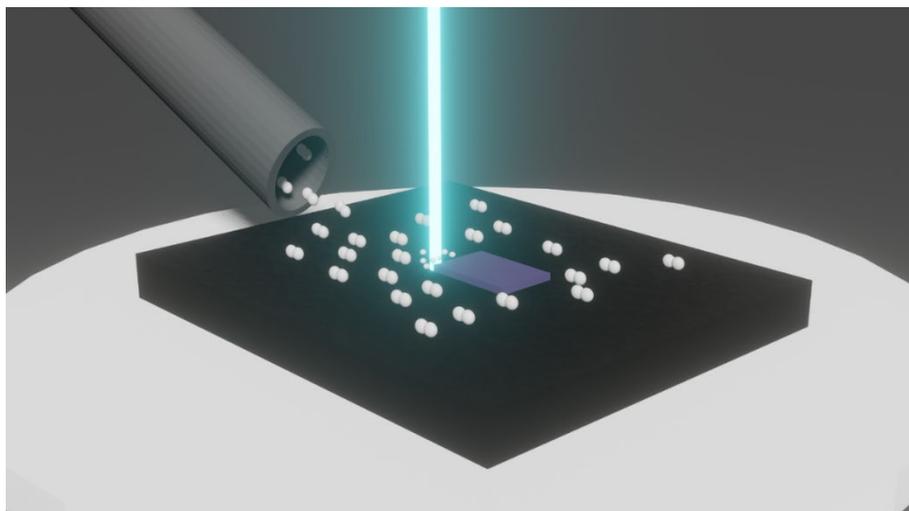


Figura 2.6. Esquema de la deposición de depósitos de C sobre un soporte sólido por medio de la técnica FEBID.

Una de las principales ventajas que ofrece la técnica FEBID respecto a otras técnicas de deposición de compuestos carbonosos o metálicos como la deposición física de vapor (PVD) o la deposición química de vapor (CVD) es que no es necesario el uso de máscaras.²¹

El equipo utilizado para fabricar los depósitos de carbono y platino haciendo uso de esta técnica fue un “*dual beam*” HELIOS Nanolab 650 de FEI, que posee un

microscopio electrónico de barrido (SEM) de 30 kV con una resolución de 0,9 nm perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA).

2.2.2 - Deposición inducida por haz focalizado de iones (FIBID)

La técnica de deposición inducida por haz focalizado de iones (*focus ion beam induced deposition*, FIBID) es similar a la técnica FEBID, con la salvedad de utilizar un haz focalizado de iones para disociar las moléculas del precursor en vez de un haz de electrones como sucede en la técnica FEBID.²² Los procesos por los cuales las moléculas del precursor se disocian son diferentes a los del haz de electrones, ya que los iones cuando impactan en la superficie generan una mayor cantidad de electrones secundarios.²³ Esto es debido a que al utilizar iones, como por ejemplo Ga^{2+} , estos tienen una energía muy superior a los electrones. Sin embargo, esta situación puede ser ventajosa frente a los electrones, ya que permite que los depósitos se formen a una velocidad superior, hasta 100 veces más rápido.²³ No obstante, debido a que los iones tienen una alta energía, se suele producir lo que se conoce como “implantación”: debido a que los iones impactan en la superficie con una energía muy elevada, hay una alta probabilidad de que el ion penetre en el sustrato, quedando atrapado en él.²⁴ Asimismo, debido a esta energía tan elevada de los iones, se puede producir la eliminación del material del sustrato, técnica conocida como FIB. Por lo tanto, existe un compromiso entre la retirada del material del sustrato por el impacto de los iones y la deposición del material, ya que ambos fenómenos ocurren a la vez.²⁵

El quipo utilizado tanto para realizar FIB como para fabricar los depósitos de Pt usados en esta tesis doctoral por FIBID fue un “*dual beam*” HELIOS Nanolab 650 de FEI, utilizando un haz de Ga^{2+} .

2.2.3 - *Spin-coating*

La técnica de *spin-coating* se remonta a los años 60, cuando Alfred G. Emslie y col. estudiaron la posibilidad de formar una película de un líquido viscoso sobre una superficie utilizando un disco giratorio.²⁶ Esta técnica consiste en depositar un líquido sobre una superficie a la que, posteriormente, se le aplica una fuerza centrífuga suficiente como para recubrir el sustrato completamente y dejar finalmente una capa de líquido sobre el sustrato debido a su viscosidad y la tensión superficial. La técnica de *spin-coating* se puede dividir en los siguientes procesos: deposición del líquido, aceleración, giro y secado (Figura 2.7). De éstos, los dos últimos son los más críticos a la hora de definir las propiedades de la película depositada sobre el sustrato, ya que la velocidad va a definir principalmente el espesor de la película mientras que el secado puede influir en una gran cantidad de propiedades dependiendo del material, como su estructura, porosidad, maleabilidad, etc.

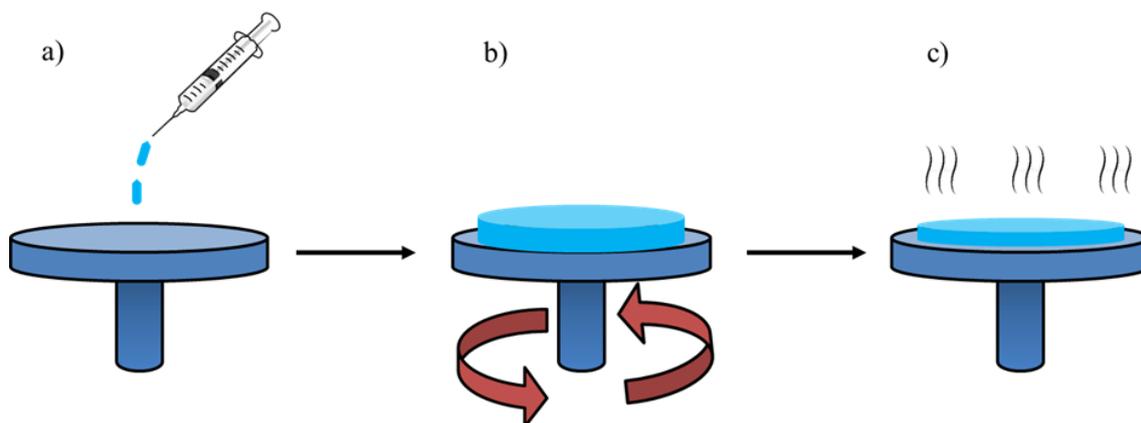


Figura 2.7. Esquema general del proceso de *spin-coating*: a) Deposición, b) Aceleración y control de la velocidad, c) Secado.

Debido a la facilidad experimental de la técnica se empezó a generalizar su uso con diversos materiales como los polímeros y,²⁷ a raíz de esto, su aplicación se extendió a diversos campos como el de los recubrimientos.²⁸ Sin embargo, durante los últimos 20 años su uso más importante ha sido en el campo de la fotolitografía de materiales semiconductores en la industria microelectrónica.²⁹⁻³¹

El equipo utilizado fue un Delta20T2/200 de Suss MicroTec, situado en la sala blanca 100, perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA).

2.3 - Técnicas de caracterización

2.3.1 - Voltametría cíclica (VC)

En esta tesis doctoral, además de usar la VC para los procesos de *electrografting* se ha usado también para detectar la presencia de huecos o defectos en monocapas orgánicas de manera indirecta. Para ello, se realiza un barrido de potencial sobre un electrodo de trabajo que se encuentra inmerso en una disolución que contiene una especie electroactiva o sonda redox y, dependiendo de las características de esta, se elegirá una ventana de potencial concreta. Al aplicar una diferencia de potencial en el rango adecuado, la sonda redox sufrirá procesos de oxidación y/o reducción gracias a la interacción electroquímica con el electrodo de trabajo. Para más información sobre las sondas redox, en el año 2008 Richard L. McCreery publicó un excelente trabajo sobre estas para analizar las propiedades electroquímicas de diferentes sustratos carbonosos.³² Las sondas redox se pueden dividir principalmente en dos tipos: de esfera interna o externa. Las sondas redox de esfera externa son aquellas que no requieren ningún proceso electrocatalítico o de adsorción sobre el electrodo para llevar a cabo el proceso de oxidación/reducción. Las sondas redox de esfera interna son aquellas cuyo comportamiento electroquímico se ve alterado por la interacción sonda-electrodo, como por ejemplo la presencia de óxidos superficiales que afecta a la velocidad de transferencia electrónica o la necesidad de una sonda de adsorberse sobre la superficie del electrodo para que se dé a cabo la reacción electroquímica.³² En esta tesis doctoral se ha hecho uso de tres sondas redox diferentes: hexaminorutenio, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, ferrocianuro, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ y dopamina (Figura 2.8).

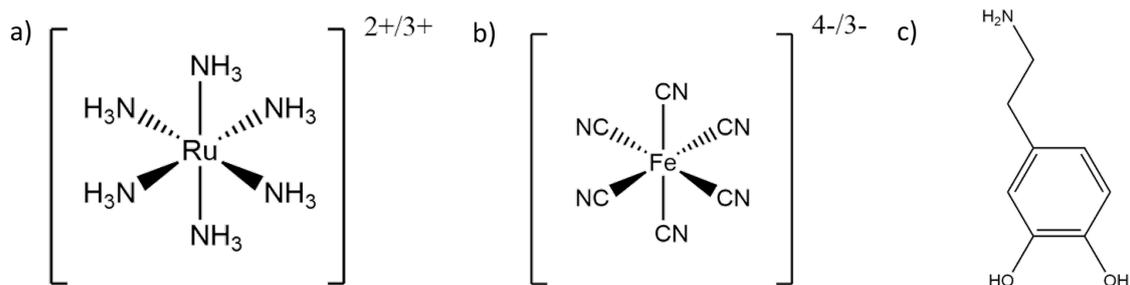


Figura 2.8. Estructura molecular de a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ y c) dopamina.

Mientras que la sonda redox de hexaminorutenio es considerada de esfera externa y la dopamina de esfera interna, el caso del ferrocianuro es especial. Se ha observado que su comportamiento viene influenciado por el estado de la superficie de electrodos carbonosos,^{32, 33} pero su mecanismo de transferencia electrónica es de esfera externa.^{34, 35} Este comportamiento tan peculiar ha sido (y sigue siendo) objeto de estudio por la comunidad científica.^{36, 37} Por ello, en el contexto de esta tesis doctoral se considerará a la sonda redox de ferrocianuro como una sonda redox de esfera interna sensible a los electrodos de carbono, con un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa.

De manera general, cuando el electrodo de trabajo se encuentra inmerso en la disolución de la sonda redox y recibe el barrido de potencial adecuado, se producen los procesos de oxidación y/o reducción de esta, observándose en el voltamograma los correspondientes picos a dichos procesos. Un ejemplo sobre estos procesos electroquímicos son los que aparecen en la Figura 2.9.

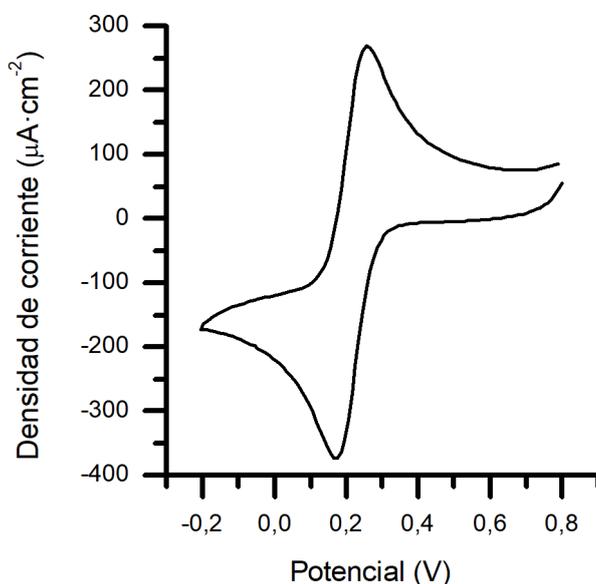


Figura 2.9. Voltamograma del proceso de oxidación y reducción de la sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Si el electrodo está recubierto por una película orgánica, esta bloquea el paso de los electrones a la sonda redox que se encuentra en disolución, evitando que se lleven a cabo

procesos electroquímicos. De esta manera, si una película orgánica tuviera huecos o defectos, se observarían picos electroquímicos de la sonda redox cuyas características dependerían de dicha sonda y de cómo compacta es la película. En la Figura 2.10 se observa un ejemplo sobre cómo una película compacta bloquea los procesos electroquímicos sobre el electrodo de trabajo.

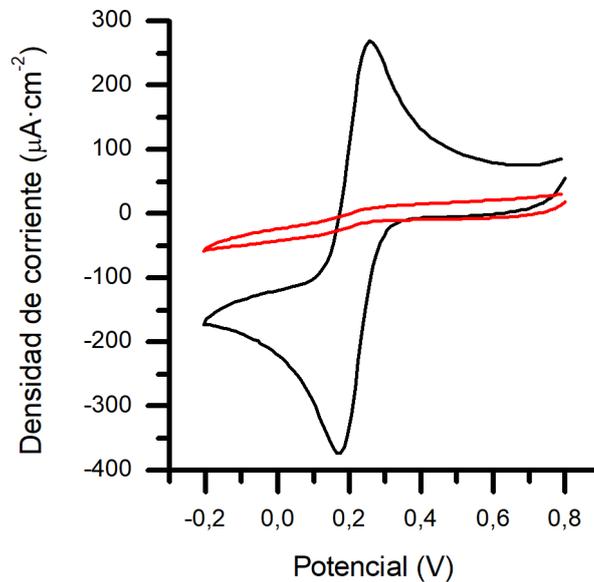


Figura 2.10. Voltamograma del proceso de oxidación y reducción de la sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con el electrodo desnudo (negro) y el electrodo cubierto por una película (rojo).

La velocidad de barrido utilizada en este tipo de experimentos fue de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y un paso de potencial de 10 mV. El electrodo auxiliar utilizado en todos los experimentos de VC fue una lámina de platino. El electrodo de referencia empleado en medio acuoso fue Ag/AgCl (3 M KCl) (Metrohm) y como electrodo de trabajo el propio sustrato desnudo o con la capa orgánica depositada.

2.3.2 - Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En 1986, G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerber publicaron la invención del microscopio de fuerza atómica (AFM), un equipo que permite estudiar la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes.³⁸ Desde entonces, la técnica ha ido ganando protagonismo como atesora el número de publicaciones cuyos estudios se basan en la misma (Figura 2.11).

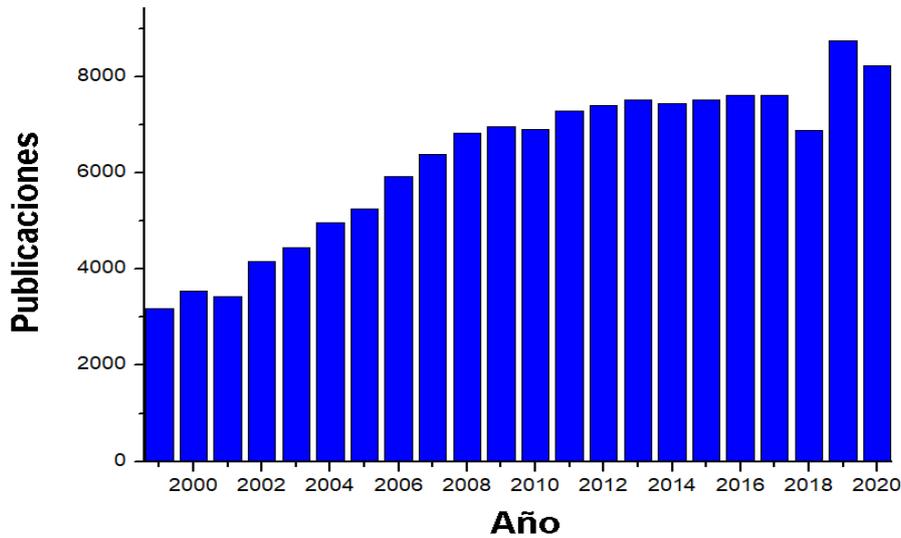


Figura 2.11. Número de publicaciones con el término “AFM” en el título del artículo, obtenido de la página “*Web of Science*”.

La microscopía de fuerza atómica se basa en la interacción entre una sonda o punta, con la superficie del material que se quiere analizar. Al aproximar la punta a la superficie, y dependiendo del tipo de material, aparecen una serie de fuerzas (Van der Waals, capilares, electrostáticas, magnéticas, etc). El mantenimiento de esta fuerza permite obtener una imagen de la superficie de la muestra ya que conforme se va moviendo la punta por la superficie, irá proporcionando información sobre la topografía de esta (Figura 2.12).

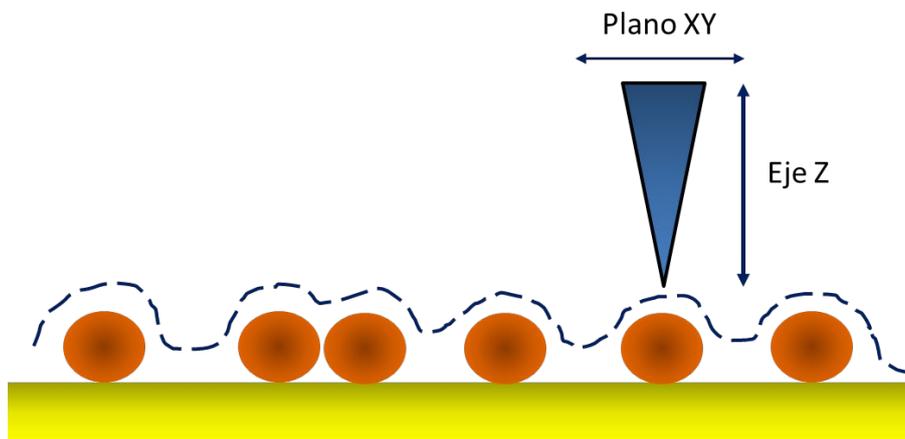


Figura 2.12. Ilustración esquemática del análisis de contorno de una punta de AFM sobre una superficie.

Debido a que existen diferentes interacciones entre la superficie y la punta que modifican la fuerza aplicada, y dado que es necesario mantenerla constante, se necesita incluir un sistema de retroalimentación en el equipo que permita mantener constante esta fuerza, y es esa diferencia la que nos permite trasladar la información a una imagen 2D o 3D. Para lograr esto, la punta del AFM se encuentra en el extremo de un cantiléver o

palanca, cuya deflexión cambia según las fuerzas que la punta sufra. Para trasladar la información de la deformación del cantiléver, se utiliza la reflexión de un láser que impacta en éste y se recoge en un fotodiodo. De esta manera, conforme el cantiléver se deforma, la posición de la luz que llega al fotodiodo cambia (Figura 2.13) debido al movimiento constante de posición del láser, lo que nos permite transformar la información de la influencia de las fuerzas entre la punta y la superficie a bits para formar una imagen 2D o 3D de la topografía del sustrato.

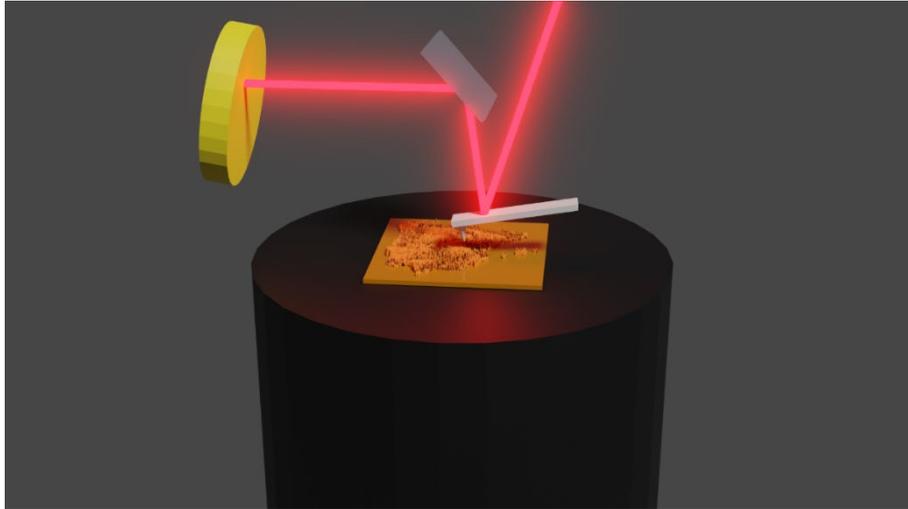


Figura 2.13. Esquema representativo del funcionamiento general de un equipo de AFM.

Existen principalmente tres modos básicos de trabajo con la técnica de AFM: modo contacto, “tapping” u oscilación, y no contacto.^{39, 40} En esta tesis doctoral se han utilizado tanto el modo de contacto como el de “tapping”.

En el modo **contacto**, la punta se encuentra tocando la superficie de la muestra constantemente. En este método, la retroalimentación del sistema debe mantener constante la fuerza de interacción que existe entre la punta y la muestra. Este modo es muy útil para medir superficies duras que no tienen estructuras muy altas o huecos muy profundos, ya que en ese caso se produciría un efecto de “vuelo” de la punta. Esto es, al encontrarse en modo contacto con una estructura muy alta o un hueco muy profundo, la punta no sería capaz de reaccionar con rapidez ante tal diferencia de alturas. Esto ocasionaría en la imagen un suavizado de la diferencia de alturas. Además, al estar en constante contacto la punta con la superficie, la punta se ve afectada por interacciones laterales y el deterioro de esta es mayor.

En el modo **“tapping”** la punta se encuentra oscilando a su frecuencia de resonancia. En este modo, la retroalimentación del sistema pasa por mantener constante la amplitud de la oscilación del cantiléver. Debido a que la punta sólo toca la superficie de la muestra en un punto, este modo sirve principalmente para analizar muestras blandas, como son las monocapas orgánicas. Además, en este modo no se tienen en cuenta las

fuerzas laterales puesto que sólo se toca la superficie en un punto en concreto a lo largo de su recorrido vertical en cada píxel de la imagen.

Como ya hemos comentado, una de las partes más importantes del AFM es el cantiléver. Existe una gran variedad de puntas, siendo las utilizadas principalmente en esta tesis (Figura 2.14) las siguientes (todas ellas proporcionadas por Bruker):

- **RTESPA-150**: 90-210 kHz, $1,5-10 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 8 nm de radio de punta. Material: silicio dopado con antimonio ($0,01-0,025 \text{ }\Omega\text{cm}$), geometría rectangular y recubrimiento de aluminio en el cantiléver.
- **RTESPA-300**: 200-300 kHz, $20-80 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 8 nm de radio de punta. Material: silicio dopado con antimonio ($0,01-0,025 \text{ }\Omega\text{cm}$), geometría rectangular y recubrimiento de aluminio en el cantiléver.
- **ScanAsyst-Air-HR**: 100-160 kHz, $0,2-0,6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 2 nm de radio de punta. Material: nitruro de silicio y recubrimiento de aluminio en el cantiléver junto con una geometría especial diseñada para el modo ScanAsyst.

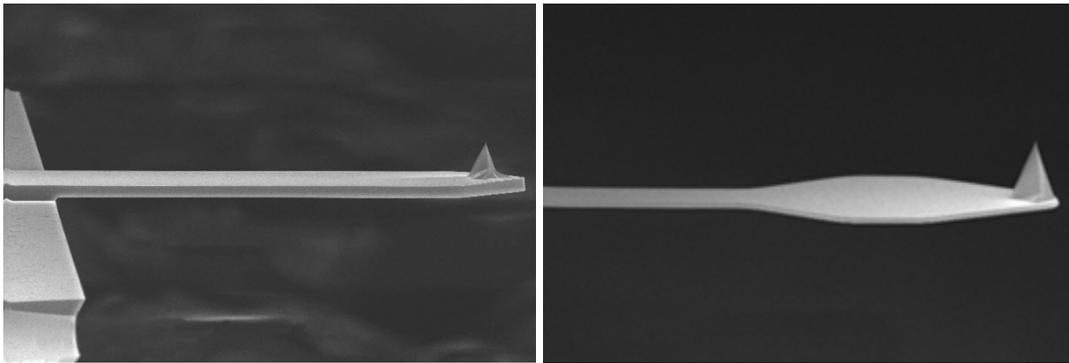


Figura 2.14. Imágenes de puntas RTESPA (izquierda) y ScanAsyst-Air-HR (derecha) (imágenes proporcionadas por Bruker).

Los equipos utilizados para la obtención de las imágenes de AFM fueron un Multimode 8 de Bruker con un controlador NANOSCOPE V y un AFM-CSI Nano Observer, de CSI Instruments. Todas las imágenes se obtuvieron en condiciones ambientales, con una resolución de 512 líneas por imagen y una velocidad de barrido entre 0,5 y 1,2 Hz. Además, en esta tesis doctoral se ha utilizado el software NanoScopeAnalysis 1.40 de Bruker para analizar las imágenes obtenidas por el equipo Multimode 8 de Bruker y el Gwyddion 2.58 para el tratamiento de las imágenes de AFM del equipo CSI Nano Observer de CSI Instruments.

2.3.2.1 - Cálculo de la Rugosidad (RMS)

Uno de los parámetros que se puede obtener de una imagen de AFM es la medida de la rugosidad de la superficie. Principalmente existen dos formas de calcular cuantitativamente la rugosidad de esta: a través de la media aritmética o a través de la raíz cuadrática media, denominada RMS. En esta tesis doctoral se ha determinado la rugosidad en términos de RMS debido a que otorga un dato más preciso que la media

aritmética de las alturas. La ecuación 2.1 muestra cómo se calcula la RMS, donde y es el valor de la altura en cada píxel i .

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

El cálculo de la RMS se realizó utilizando el programa NanoscopeAnalysis de Bruker y el Gwyddion 2.58.

2.3.2.2 – Rascado/“Scratch”

La metodología de rascado o “*scratch*” realizado sobre una película orgánica con la punta del AFM permite determinar el espesor de esta.⁴¹ De manera resumida, en esta tesis doctoral hemos trabajado del siguiente modo: primero se obtiene una imagen de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ con el modo *tapping* sobre la monocapa orgánica en una zona plana del sustrato. Seguidamente, se cambia a modo contacto, se reduce el tamaño de la imagen – en torno a $500 \times 125 \text{ nm}^2$ - y se aplica una fuerza necesaria a la punta a través de un determinado número de voltios como para eliminar la capa orgánica sin dañar o retirar material del sustrato inferior. Para ello, se aplica entre 1 y 2 V a la punta. A continuación, se pasa a modo *tapping*, se vuelve al tamaño de imagen original y se obtiene la correspondiente imagen. De esta manera, se obtendrá una imagen de la monocapa con el rascado del tamaño de la imagen de modo contacto, cuya profundidad permitirá estimar el espesor de la película orgánica siempre y cuando se haya eliminado por completo el material orgánico, no se haya dañado el sustrato base y la rugosidad de este sea pequeña en comparación con la altura a determinar.

2.3.3 - AFM conductor (C-AFM)

Una de las características que hacen tan versátil la técnica de AFM es la posibilidad de obtener otras propiedades de una muestra, no sólo topográficas. En 1993 M. P. Murrell y col. modificaron una punta de AFM para que fuese conductora y, tras realizar varias modificaciones al equipamiento de AFM, consiguieron registrar curvas de intensidad-voltaje (I-V) en cada punto de la imagen analizada, siendo los primeros en obtener una imagen que proporcionaba información eléctrica sobre la superficie de SiO_2 .⁴² A partir de entonces, los científicos empezaron a investigar las propiedades eléctricas superficiales de todo tipo de materiales utilizando lo que hoy conocemos como el AFM conductor (C-AFM). Al igual que el AFM, el C-AFM ha experimentado un crecimiento exponencial desde 1993.⁴³

El funcionamiento del C-AFM es similar al AFM, pero con tres importantes diferencias: la punta debe ser conductora, se necesita una fuente de voltaje para aplicar una diferencia de potencial entre el sustrato y la punta, y se necesita de un preamplificador que convierta la señal de corriente en voltajes que pueda transcribir un ordenador. Hoy en día existen puntas conductoras comerciales, existe equipamiento específico para realizar medidas de C-AFM y para aplicar la diferencia de potencial entre el sustrato y la punta se suele fijar la muestra a la plataforma a través de una pintura conductora, normalmente de plata si el sustrato no es conductor. Inicialmente, un C-AFM trabajaba en modo contacto por lo que la caracterización eléctrica de sustratos blandos era muy

problemática. Hoy en día, este hecho se ha solventado con el modo de trabajo *PeakForce TUNA*.

2.3.3.1 - *PeakForce TUNA AFM (PF-Tuna AFM)*

El *PeakForce TUNA AFM* es un modo diferente al C-AFM convencional para la obtención de medidas eléctricas en superficie. En este modo, la punta se encuentra oscilando a una frecuencia determinada a través de un voltaje fijo, de manera similar al modo *tapping*. De esta manera, el sistema es capaz de obtener la curva de fuerza-distancia en cada ciclo de oscilación para obtener las propiedades básicas de AFM como la topografía, el módulo o la adhesión. Además, es capaz de obtener la corriente de pico (cuando se aplica la máxima fuerza de contacto), la corriente de contacto (que se produce durante el contacto de la punta con la muestra) y la corriente Tuna (que es la corriente promedio durante un ciclo de oscilación) que juntas, representan la conductividad eléctrica del sustrato.⁴⁴ Debido a que la punta se encuentra en modo *tapping*, su interacción con la muestra es más blanda y menos agresiva, por lo que este modo permite obtener las propiedades eléctricas de una superficie (como curvas I-V) de muestras orgánicas sin dañarlas.

Se utilizó un PF-Tuna AFM modelo ICON (Bruker). Las imágenes y curvas I-V se obtuvieron en atmósfera de nitrógeno controlada con una humedad del 40%. Las medidas obtenidas con este equipo fueron realizadas con una punta (Bruker) de las siguientes características: recubrimiento Pt/Ir de 20 nm, radio de la punta de 25 nm, $0,4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ y 70 kHz. Las puntas utilizadas fueron calibradas previamente a través del método de “*thermal tuning*”.⁴⁵ Todas las medidas fueron realizadas en el Centro de Microelectrónica de Barcelona (CNM) bajo la dirección del Profesor Francesc Pérez-Murano.

2.3.4 - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico. Este efecto consiste en que cuando una radiación electromagnética (como la luz) impacta sobre un material, se produce la emisión de electrones, denominados fotoelectrones. Concretamente, cuando un fotón impacta sobre un átomo de un material con una energía determinada, es capaz de excitar los electrones internos hasta tal punto que estos adquieren la suficiente energía cinética como para salir del nivel energético del que se encuentran. Debido a que esta energía es conocida y única para cada nivel energético, la técnica permite tanto diferenciar la composición elemental de una superficie, como su estado de oxidación o el entorno en el que se encuentran dichos átomos.^{46, 47} Por otro lado, el XPS se considera una técnica de caracterización superficial, debido a que el efecto fotoeléctrico sólo se da en torno a los primeros 10 nm de profundidad. Esta característica es muy atractiva para la caracterización de películas delgadas como las monocapas, ya que permite identificar los elementos presentes en las mismas junto a su entorno, lo que ayuda a resolver su conformación y configuración sobre la superficie. Finalmente, aunque en esta tesis doctoral se ha utilizado la técnica de XPS de manera cualitativa, es reseñable destacar que en algunas ocasiones se puede realizar un análisis cuantitativo de monocapas orgánicas.⁴⁸

El equipo utilizado es un espectrofotómetro Kratos AXIS ultraDLD con una fuente monocromática de rayos X Al K α de 1486,6 eV con un ángulo de incidencia de 90°. Las energías de enlace se referenciaron al pico del C1s a 284,6 eV.

2.3.5 – Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía RAMAN se basa en los modos vibracionales de los enlaces moleculares para obtener información acerca de la composición de una superficie. Para ello, la muestra se irradia con un láser de una longitud de onda determinada. En esta tesis doctoral se ha usado un láser de 633 nm. Al incidir el haz de luz monocromático, una molécula absorbe la energía necesaria para pasar a un estado excitado, emitiendo luz durante su relajación al estado inicial. La frecuencia del fotón absorbido es diferente a la del fotón emitido, siendo esta diferencia de energía debida a que la molécula retorna a un estado vibracional distinto al de partida.⁴⁹ Para que se produzca un desplazamiento RAMAN, la interacción de los fotones con la nube electrónica de las moléculas debe crear un cambio en el momento de dipolo inducido lo suficientemente intenso como para ser detectado. Es por ello por lo que enlaces muy polarizados inicialmente como el -O-H presentarán una dispersión RAMAN muy débil, mientras que enlaces neutros como el -C-C- tendrán una intensidad superior. Además, debido a que la técnica se basa en analizar los fotones dispersados, es muy útil para la caracterización superficial de sustratos, ya que solo se obtienen fotones de los primeros nanómetros de la superficie.⁵⁰

El equipo utilizado es un Microscopio Confocal de imagen Raman de Witec, modelo Alpha 300 M+ del Instituto de Nanociencia y materiales de Aragon (INMA).

2.4.6 - Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)

El origen de la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) se remonta a finales de los años 50 del pasado siglo, cuando Sauerbray observó una relación lineal entre la disminución de la frecuencia de oscilación de un cristal de cuarzo y la deposición de masa de un metal.⁵¹ En los años 80, T. Nomura y M. Okuhara mejoraron la técnica de QCM para medir este cambio de frecuencia en disolventes orgánicos.⁵² Desde entonces, la técnica de QCM se ha utilizado principalmente para detectar la cantidad de masa depositada en la superficie de un sustrato en función de la variación de frecuencia detectada. Esta técnica se basa en el efecto piezoeléctrico. Algunos materiales (principalmente cristalinos) se deforman al aplicarse un campo eléctrico y viceversa, como por ejemplo el que observaron los hermanos Curie en 1880 al aplicar presión sobre un cuarzo.⁵³ Este efecto permite determinar la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo al aplicar una diferencia de potencial alterno sobre el mismo. Sin embargo, si sobre dicho cristal se adhiriera una cantidad determinada de masa, la frecuencia de oscilación del cuarzo se ve modificada y, tal y como Sauerbray postuló en 1959, la variación de frecuencia se puede relacionar con la masa depositada a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho_q^{\frac{1}{2}} \cdot \mu_q^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia del cuarzo, Δm es la masa depositada sobre el sustrato, A es el área del sensor y ρ_q y μ_q son la densidad y el módulo de rigidez del cuarzo, $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $2,95 \times 10^{11} \text{ din}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Teniendo en cuenta que tanto f_0 , A , ρ_q y μ_q son constantes relacionadas con el tipo de cuarzo que se utiliza, la ecuación 2.2 puede resumirse en la ecuación 2.3, donde C_f es una constante que engloba las propiedades físicas del cuarzo.

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Respecto a la instrumentación utilizada, como sensor se utilizó un disco de cuarzo cortado en dirección AT ($35^\circ 15'$) que tiene electrodos de oro por ambas caras (Figura 2.15) siendo su frecuencia fundamental de resonancia de 5 MHz. Es en estos electrodos de oro donde se deposita la masa de la que se mide la variación de frecuencia.

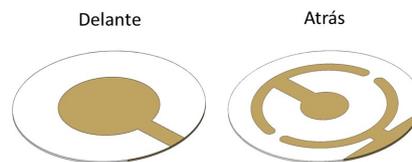


Figura 2.15. Sensores para QCM. (Imágenes obtenidas de <https://qcm-sensors.com/>)

El equipo utilizado es un Modelo QCM200 de Stanford Research Systems con sensor de QCM25.

2.3.7 - Perfilómetro

La determinación de espesores de películas - como el de un sustrato polimérico - se llevó a cabo mediante un perfilómetro de contacto P-6 Stylus, ubicado en la sala blanca 1000 del LMA. Esta técnica permite medir saltos de alturas de una superficie conforme una punta de diamante se mueve de forma lateral sobre la superficie a una fuerza determinada.

2.3.8 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El funcionamiento resumido de esta técnica es el siguiente. Una vez introducida la muestra a analizar en la cámara de vacío (10^{-7} mbar), se hace incidir un haz focalizado de electrones sobre la muestra a cierto voltaje e intensidad de corriente.⁵⁴ Una vez los electrones impactan en la muestra, estos pierden energía por dispersión y absorción en forma de gota conforme se introducen en la muestra. A este volumen se le conoce como volumen de interacción.⁵⁵ Una vez se da esta interacción de los electrones con la muestra, se produce una reflexión de electrones altamente energéticos por dispersión elástica, la emisión de electrones secundarios por dispersión inelástica y la emisión de radiación electromagnética. Cada una de estas emisiones se puede detectar y por tanto extraer información de naturaleza diferente.

Para obtener imágenes con el SEM el detector que se suele utilizar es el de electrones secundarios. Estos son producidos desde la banda de conducción de los átomos

de la muestra de manera inelástica y, debido a su baja energía, estos electrones se originan muy cerca de la superficie que, tras ser amplificados y acelerados por el equipo, dicha señal eléctrica se puede representar como una distribución bidimensional que posteriormente se pasa a formato digital, obteniendo finalmente una imagen de la superficie de la muestra. Para la obtención de imágenes de alta resolución por microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó un equipo “*dual-beam*” HELIOS 650 Nanolab de FEI, titularidad del LMA.

2.3.9 - Microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM)

Para explicar cómo funciona la técnica de STEM antes es necesario explicar de forma resumida en qué consiste la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La técnica de TEM se basa en detectar los electrones transmitidos por un haz de electrones a través de una muestra muy delgada (100 nm), o una dispersión de material sobre una rejilla. Al traspasar un material, los electrones cambian tanto su energía como su momento, lo que se puede detectar y por tanto obtener información tan diversa como cristalográfica, topográfica, estructural o elemental. La técnica de STEM funciona de una manera similar al TEM excepto con una diferencia: el tamaño del haz de electrones está más focalizado y es más pequeño que en SEM. Además, se escanea la superficie de la muestra a través de un patrón de tipo “*bitmap*”.

El equipo utilizado fue un microscopio Tecnai F30, de la empresa FEI (ahora Thermofisher) perteneciente al LMA.

2.3.10 - Sistema de dos micropuntas

El registro de curvas I-V de algunos dispositivos fabricados en esta tesis doctoral (como se especificará en las correspondientes secciones), se llevó a cabo mediante un sistema de dos puntas situadas en el equipo de “*dual beam*”, en el que el SEM permite visualizar el lugar donde posicionar las dos puntas. Las dos puntas son de tamaño micrométrico y son de la casa comercial Kleindiek. Estas micropuntas se conectan desde un sistema de alimentación a un sistema Keithley, el cual combina una fuente de corriente DC 6220 y un nanovoltímetro 2182, ambos situados fuera de la cámara de microscopía del “*dual beam*”. La caracterización de los dispositivos fabricados en esta tesis requiere que no exista una caída de potencial óhmico importante debido a una alta resistencia eléctrica por parte de alguno de los electrodos superior o inferior.²¹

2.3.11 - Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) se basa en el cambio de la energía cinética de los electrones cuando estos interactúan con la materia, ya que una vez un electrón interactúa con una muestra, cambia tanto su energía como su momento. Cuando un electrón interactúa con los electrones de un átomo, éstos pueden promocionar a estados de energía superiores desocupados debido a una transferencia de energía. Dichos estados energéticos vienen definidos tanto por el elemento como por su estado electrónico. Como se conoce dicha energía, se puede analizar la energía perdida del electrón que ha interactuado con la muestra y por tanto relacionarlo con la naturaleza atómica y el estado electrónico de la muestra.

Los experimentos de EELS se realizaron en un microscopio de transmisión electrónica FEI Titan Low Base trabajando a 300 kV y utilizando un ajuste de alto brillo del cañón de electrones (X-FEG) y un sistema óptico de corrección electrónico (CETCOR) que produce un spot inferior a 1 Å en STEM junto a un “*Gatan Imaging Filter*” (GIF) Tridiem 866 ERS. La adquisición de los espectros EELS se realizó con una dispersión energética de $0,2 \text{ eV} \cdot \text{píxel}^{-1}$, con una resolución de 0,9 eV (FWHM desde el pico *zero-loss*) y una apertura GIF de 6 mm para obtener un ángulo de detección de 55 mrad. Para minimizar posibles daños debido al rayo de electrones, el espectro se obtuvo con un tiempo de exposición de 40 segundos mientras se escaneaba un área de $10 \times 10 \text{ nm}^2$.

2.4 - Otro equipamiento de laboratorio

2.4.1 - Plasma de oxígeno

Aunque a día de hoy el plasma de oxígeno se usa en aplicaciones tan dispares como biomedicina,⁵⁶ celdas solares⁵⁷ o litografía,⁵⁸ su uso más importante es para la modificación de superficies, concretamente la de polímeros.⁵⁹⁻⁶¹ Esto es debido a que gracias al uso del plasma de oxígeno se puede modificar la superficie de un material al introducir grupos funcionales hidrofílicos como alcoholes, -OH, cetonas, -C=O, o ácidos, -COOH.⁶² La modificación de una superficie polimérica por plasma de oxígeno se basa en la siguiente metodología: una vez realizado el vacío en la cámara donde se encuentra el sustrato objetivo, se introduce el gas empleado para generar el plasma. Una vez dentro, el gas se irradia con radiofrecuencias entre una serie de electrodos para ionizarlo y formar así el plasma. Una vez obtenido, los iones de este comienzan a acelerarse y vibrar, impactando sobre la superficie del material con una energía elevada. Esto resulta en la formación de especies hidrofílicas en la superficie, pero también origina un desgaste en esta, que se traduce en un incremento de la rugosidad.^{62, 63} Por lo tanto, si se requiere de una rugosidad determinada del sustrato objeto de estudio, como es nuestro caso, se debe de controlar el tiempo y la potencia de la radiofrecuencia para evitar incrementar demasiado la rugosidad de la superficie.

En esta tesis doctoral se ha utilizado un modelo ATTO de baja presión de Diener Electronic (Modelo 1). Los experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones: 50% O₂, 0,4 mbar de presión, una potencia de 300 W y un tiempo de exposición de 60 segundos.

2.4.2 - Baño de Ultrasonidos

A lo largo de la tesis doctoral se ha utilizado un limpiador ultrasónico para la eliminación de material adsorbido físicamente sobre la superficie de diferentes sustratos, así como para favorecer la dilución de material sólido en las disoluciones empleadas.

El baño ultrasónico utilizado en esta tesis doctoral es de J.P. SELECTA, con una potencia de 110 W, un voltaje de 230 V y una frecuencia de 50/60 Hz. Los tiempos de inmersión del sustrato dependen de la aplicación y de la naturaleza de este.

2.5 - Reactivos, disolventes y sustratos

Disolvente/Reactivo	Pureza	Casa comercial
Tetrahidrofurano (THF)	Grado HPLC ≥99.9%, libre de radicales	Merck
Acetonitrilo (ACN)	99,8%, anhidro	Fischer
Etanol (EtOH)	99,5%	Panreac
Acetona	99,8%	Fischer
Metanol (MeOH)	99,8%	Fischer
Tetrafluoroborato de Tetrabutilamonio (TBATF)	99,8%	Merck
Fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF)	1 M en THF	Merck
Nitrito de tertbutilo	90%	Merck
Ferrocianuro de potasio	99,8%	Panreac
Ferricianuro de potasio	99,8%	Panreac
Dopamina	99,9%	Merck
Tricloruro de hexaminorutenio [Ru(NH₃)₆]Cl₃	99%	Merck
Cloruro de potasio (KCl)	99%	Panreac
Perclorato de potasio (KClO₄)	99%	Panreac
Ácido sulfúrico (H₂SO₄)	95-98%	Merck
PEDOT:PSS, PH1000	Contenido sólido: 1,3%	Heraeus
Etilenglicol (EG)	99,8% anhidro	Merck
Dimetilsulfóxido (DMSO)	99,9%	Merck
3-Glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GOPS)	99,8%	Merck
Carbonato de potasio (K₂CO₃)	99%	Labkem

Sustrato	Casa comercial
Oro	Arrandee, Schroeder, Alemania
Mica/Oro	Georg Albert PVD Beschichtunben, Alemania
Plata	Arrandee, Schroeder, Alemania
HOPG	Bruker
Vidrio	Portaobjetos SLIU-010-050, Labbox
ITO	Merck

2.6 - Referencias

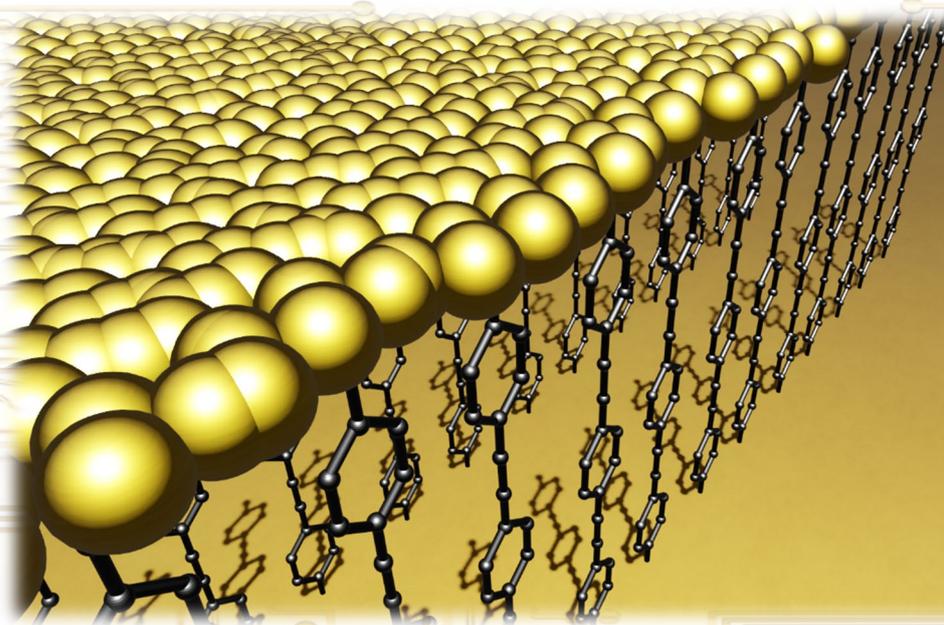
1. Delamar, M.; Désarmot, G.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinsonc, J.; Savéant, J. M., Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites. *Carbon* **1997**, *35* (6), 801-807.
2. Sheng, M.; Frurip, D.; Gorman, D., Reactive chemical hazards of diazonium salts. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2015**, *38*, 114-118.
3. Baranton, S.; Bélanger, D., In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (23), 6961-6967.
4. Doyle, M. P.; Bryker, W. J., Alkyl nitrite-metal halide deamination reactions. 6. Direct synthesis of arenediazonium tetrafluoroborate salts from aromatic amines, tert-butyl nitrite, and boron trifluoride etherate in anhydrous media. *The Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44* (9), 1572-1574.
5. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60* (9), 702.
6. Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T., Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (14), 2905-2909.
7. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (27), 8576-7.
8. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S., Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520-5535.
9. Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L., Bilayer Molecular Electronics: All-Carbon Electronic Junctions Containing Molecular Bilayers Made with “Click” Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (35), 12972-12975.
10. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105* (13), 4481-4483.
11. Elbert, K. C.; Jishkariani, D.; Wu, Y.; Lee, J. D.; Donnio, B.; Murray, C. B., Design, Self-Assembly, and Switchable Wettability in Hydrophobic, Hydrophilic, and Janus Dendritic Ligand–Gold Nanoparticle Hybrid Materials. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (20), 8737-8746.
12. Yang, F.; Suda, M.; Yamamoto, H. M., Fabrication and Operation of Monolayer Mott FET at Room Temperature. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2017**, *90* (11), 1259-1266.
13. Li, L.-L.; An, H.-W.; Peng, B.; Zheng, R.; Wang, H., Self-assembled nanomaterials: design principles, the nanostructural effect, and their functional mechanisms as antimicrobial or detection agents. *Materials Horizons* **2019**, *6* (9), 1794-1811.
14. Albert, J. N. L.; Epps, T. H., Self-assembly of block copolymer thin films. *Materials Today* **2010**, *13* (6), 24-33.
15. Miura, N.; Ishii, H.; Shirakashi, J.-i.; Yamada, A.; Konagai, M., Electron-beam-induced deposition of carbonaceous microstructures using scanning electron microscopy. *Applied Surface Science* **1997**, *113-114*, 269-273.
16. Castagné, M.; Benfedda, M.; Lahimer, S.; Falgayrettes, P.; Fillard, J. P., Near field optical behaviour of C supertips. *Ultramicroscopy* **1999**, *76* (4), 187-194.

17. De Teresa, J. M.; Fernández-Pacheco, A.; Córdoba, R.; Serrano-Ramón, L.; Sangiao, S.; Ibarra, M. R., Review of magnetic nanostructures grown by focused electron beam induced deposition (FEBID). *Journal of Physics D: Applied Physics* **2016**, *49* (24), 243003.
18. Huth, M.; Porrati, F.; Schwab, C.; Winhold, M.; Sachser, R.; Dukic, M.; Adams, J.; Fantner, G. J. B. j. o. n., Focused electron beam induced deposition: A perspective. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2012**, *3* (1), 597-619.
19. Winkler, R.; Fowlkes, J. D.; Rack, P. D.; Plank, H., 3D nanoprinting via focused electron beams. *Journal of Applied Physics* **2019**, *125* (21), 210901.
20. Carden, W. G.; Lu, H.; Spencer, J. A.; Fairbrother, D. H.; McElwee-White, L., Mechanism-based design of precursors for focused electron beam-induced deposition. *MRS Communications* **2018**, *8* (2), 343-357.
21. Morteza Najarian, A.; Szeto, B.; Tefashe, U. M.; McCreery, R. L., Robust All-Carbon Molecular Junctions on Flexible or Semi-Transparent Substrates Using “Process-Friendly” Fabrication. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8918-8928.
22. De Teresa, J. M.; Orús, P.; Córdoba, R.; Philipp, P., Comparison between Focused Electron/Ion Beam-Induced Deposition at Room Temperature and under Cryogenic Conditions. *Micromachines* **2019**, *10* (12), 799.
23. De Teresa, J. M.; Córdoba, R.; Fernández-Pacheco, A.; Montero, O.; Strichovanec, P.; Ibarra, M. R., Origin of the Difference in the Resistivity of As-Grown Focused-Ion- and Focused-Electron-Beam-Induced Pt Nanodeposits. *Journal of Nanomaterials* **2009**, *2009*, 936863.
24. Drezner, Y.; Fishman, D.; Greenzweig, Y.; Raveh, A., Characterization of damage induced by FIB etch and tungsten deposition in high aspect ratio vias. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2011**, *29* (1), 011026.
25. De Teresa, J. M.; Córdoba, R., Arrays of Densely Packed Isolated Nanowires by Focused Beam Induced Deposition Plus Ar⁺ Milling. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3788-3795.
26. Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G., Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics* **1958**, *29* (5), 858-862.
27. Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. J. P. E., Science, Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science* **1998**, *38* (12), 2039-2045.
28. Scriven, L. M. O. P. L., Physics and applications of dip coating and spin coating. *MRS Online Proceedings Library* **1988**, 121.
29. Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B., 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" Physical Chemistry* **2005**, *101* (0), 174-201.
30. Deng, W.; Zhang, X.; Wang, L.; Wang, J.; Shang, Q.; Zhang, X.; Huang, L.; Jie, J. J. A. M., Wafer-Scale Precise Patterning of Organic Single-Crystal Nanowire Arrays via a Photolithography-Assisted Spin-Coating Method. *Advanced Materials* **2015**, *27* (45), 7305-7312.
31. Choi, E.-S. L.-H. C.-S. Spin coating apparatus for coating photoresist. 2003.
32. McCreery, R. L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (7), 2646-2687.
33. Ji, X.; Banks, C. E.; Crossley, A.; Compton, R. G., Oxygenated edge plane sites slow the electron transfer of the ferro-/ferricyanide redox couple at graphite electrodes. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (6), 1337-44.
34. Duo, I.; Fujishima, A.; Comninellis, C., Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)–graphite (sp²) electrodes. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5* (8), 695-700.

35. Berchmans, S.; Yegnaraman, V.; Rao, G. P., Characteristics of redox systems on self-assembled monolayer-covered electrodes. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* **1997**, *109* (4), 277-287.
36. Xiong, L.; Batchelor-McAuley, C.; Ward, K. R.; Downing, C.; Hartshorne, R. S.; Lawrence, N. S.; Compton, R. G., Voltammetry at graphite electrodes: The oxidation of hexacyanoferrate (II) (ferrocyanide) does not exhibit pure outer-sphere electron transfer kinetics and is sensitive to pre-exposure of the electrode to organic solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *661* (1), 144-149.
37. Sanchez-Amaya, M.; Bárcena-Soto, M.; Antaño-López, R.; Rodríguez-López, A.; Barragan, J. A.; Gutierrez-Becerra, A.; Larios-Durán, Effect of Wide Ranges of Polarization and Concentration on the Behavior of Ferricyanide/Ferrocyanide Systems Studied Through Electrochemical Measurements. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* **2022**, *17* (22016), 2.
38. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **1986**, *56* (9), 930-933.
39. Martin, Y.; Williams, C. C.; Wickramasinghe, H. K., Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics* **1987**, *61* (10), 4723-4729.
40. Zhong, Q.; Inniss, D.; Kjoller, K.; Elings, V. B., Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters* **1993**, *290* (1), L688-L692.
41. Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L., Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching”. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (15), 3837-3844.
42. Murrell, M. P.; Welland, M. E.; O’Shea, S. J.; Wong, T. M. H.; Barnes, J. R.; McKinnon, A. W.; Heyns, M.; Verhaverbeke, S., Spatially resolved electrical measurements of SiO₂ gate oxides using atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* **1993**, *62* (7), 786-788.
43. Pan, C.; Shi, Y.; Hui, F.; Grustan-Gutierrez, E.; Lanza, M., History and Status of the CAFM. In *Conductive Atomic Force Microscopy*, **2017**; pp 1-28.
44. Xu, K.; Sun, W.; Shao, Y.; Wei, F.; Zhang, X.; Wang, W.; Li, P., Recent development of PeakForce Tapping mode atomic force microscopy and its applications on nanoscience *Nanotechnology Reviews* **2018**, *7* (6), 605-621.
45. Cleveland, J. P.; Manne, S.; Bocek, D.; Hansma, P. K., A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments* **1993**, *64* (2), 403-405.
46. Seah, M. P., The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review. *Surface and Interface Analysis* **1980**, *2* (6), 222-239.
47. Seah, M. P., A review of the analysis of surfaces and thin films by AES and XPS. *Vacuum* **1984**, *34* (3), 463-478.
48. Wallart, X.; Henry de Villeneuve, C.; Allongue, P., Truly Quantitative XPS Characterization of Organic Monolayers on Silicon: Study of Alkyl and Alkoxy Monolayers on H-Si(111). *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (21), 7871-7878.
49. Long, D. A., *Raman spectroscopy*. **1977**; Vol. 1.
50. Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S., Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (35), 7348-7355.

51. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959**, 155 (2), 206-222.
52. Nomura, T.; Okuhara, M., Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Analytica Chimica Acta* **1982**, 142, 281-284.
53. Marx, K. A., Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution–Surface Interface. *Biomacromolecules* **2003**, 4 (5), 1099-1120.
54. Leamy, H. J., Charge collection scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics* **1982**, 53 (6), R51-R80.
55. Vernon-Parry, K. D., Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* **2000**, 13 (4), 40-44.
56. Graves, D. B., The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2012**, 45 (26), 263001.
57. Park, Y. S.; Kim, E.; Hong, B.; Lee, J., Characteristics of ITO films with oxygen plasma treatment for thin film solar cell applications. *Journal of Materials Research Bulletin* **2013**, 48 (12), 5115-5120.
58. Hartney, M.; Hess, D.; Soane, D., Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics Processing Phenomena* **1989**, 7 (1), 1-13.
59. Wilson, D.; Pond, R.; Williams, R., Wettability of chemically modified polymers: experiment and theory. *Interface Science* **2000**, 8 (4), 389-399.
60. Tsougeni, K.; Vourdas, N.; Tserepi, A.; Gogolides, E.; Cardinaud, C., Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces. *Langmuir* **2009**, 25 (19), 11748-11759.
61. Murakami, T.; Kuroda, S.-i.; Osawa, Z., Dynamics of polymeric solid surfaces treated with oxygen plasma: Effect of aging media after plasma treatment. *Journal of Colloid Interface Science* **1998**, 202 (1), 37-44.
62. Vesel, A.; Junkar, I.; Cvelbar, U.; Kovac, J.; Mozetic, M., Surface modification of polyester by oxygen- and nitrogen-plasma treatment. *Surface and Interface Analysis* **2008**, 40 (11), 1444-1453.
63. Junkar, I.; Vesel, A.; Cvelbar, U.; Mozetič, M.; Strnad, S., Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers. *Vacuum* **2009**, 84 (1), 83-85.

Capítulo 3 - Dispositivo electrónico molecular de base metálica



Capítulo 3 - Dispositivo electrónico molecular de base metálica

3.1 – Introducción

Como ya se ha descrito en el capítulo 1, un importante reto en el campo de la electrónica molecular es la deposición de electrodos superiores que permitan cerrar el circuito - en lugar de usar la punta de un STM o un C-AFM como se hace a nivel de investigación fundamental - y, por ende, hacer viables y escalables los dispositivos electrónicos moleculares para su aplicación industrial. Por ello, se han desarrollado una gran variedad de técnicas y estrategias para la deposición del electrodo superior en áreas grandes.¹⁻³ Entre ellas cabe citar la evaporación directa y/o indirecta de metales,⁴⁻⁹ la deposición de nanopartículas metálicas desprotegidas recién preparadas,^{10, 11} la electrodeposición de metales,^{12, 13} la deposición no electrolítica controlada,¹⁴ la fotoreducción de precursores metálicos,^{15, 16} el uso de metales líquidos,¹⁷⁻²¹ la deposición asistida por haz de electrones,²² la deposición inducida por haz focalizado de electrones,²³ la nanotransferencia de litografía impresa,²⁴ la deposición mediante difusión en superficie,²⁵ la descomposición térmica de compuestos organometálicos,²⁶⁻²⁸ la laminación “*flip-chip*”,¹⁷ etc. Sin embargo, en el caso de los metales sólidos, como se depositan sobre una capa orgánica que suele ser blanda y frágil, surgen problemas asociados a la técnica de deposición en sí, dado que si el metal llega a la superficie con una alta energía, éste frecuentemente penetra a través de la capa orgánica, causando cortocircuitos si los átomos metálicos alcanzan el electrodo inferior.²⁹ Asimismo, puede darse la modificación de las especies orgánicas de la capa debido a una interacción química con los átomos metálicos.⁸ Otros métodos más suaves que evitan formación de cortocircuitos o la degradación de la película resultan en cambio en un recubrimiento superficial bajo.^{3, 30-32} Estos problemas dificultan la fabricación de dispositivos de áreas grandes, ya que disminuyen el rendimiento en la fabricación y aumentan la heterogeneidad del sistema. Por otro lado, y aunque el uso de metales líquidos continúa siendo un campo de intensa investigación debido a que su metodología de deposición permite fabricar áreas grandes,²⁰ su implementación en un dispositivo real viene dificultada por dos motivos: i) al trabajar con un material líquido, éste tendría que ser encapsulado y añadiría un paso adicional al proceso de fabricación; ii) los metales líquidos a presión y temperatura ambiente son el mercurio, que es tóxico, o el Galio e Indio (e-GaIn) que son costosos y escasos.

En este contexto de deposición metálica sobre monocapas orgánicas, G. Puebla-Hellmann y col. propusieron en 2018 la deposición de nanopartículas de oro recubiertas con ligandos débiles sobre alcanotioles. Posteriormente, depositaron una película delgada de oro utilizando la deposición física de vapor (PVD), logrando un buen rendimiento en la fabricación de los dispositivos y una alta reproducibilidad.³³ Por tanto, esta metodología hace uso de nanopartículas como capa protectora para crear en un segundo paso electrodos superiores continuos permitiendo la fabricación de dispositivos escalables.

El oro ha sido, y sigue siendo, uno de los metales más usados en electrónica molecular tanto como electrodo inferior como para fabricar el electrodo superior. Esto es debido a su facilidad para formar enlaces covalentes con diversos grupos de anclaje como tioles, piridinas, carboxilatos o aminas; su carácter noble, alta estabilidad y conductividad; o su baja toxicidad, gran biocompatibilidad^{34,35} y sus propiedades redox cuando forma nanopartículas o *nanoclusters*.³⁶ Cabe destacar así mismo las propiedades espectroscópicas de las nanopartículas de oro (AuNPs),³⁷ las cuales poseen una densidad de estados energéticos continuos que resulta en la generación de un plasmón superficial que depende del tamaño de estas.³⁸ Esta propiedad las hace muy interesantes en el campo de los sensores y las técnicas de obtención de imágenes. El hecho de que las AuNPs tiendan a agregarse se solventa utilizando materiales que las recubran y eviten dicho fenómeno de agregación.³⁹ Pero, para el fin que nos ocupa - la fabricación del electrodo superior - el recubrimiento superficial puede modificar las propiedades eléctricas o incluso resultar en una capa semi-aislante que impida su utilización.⁴⁰ Una forma de evitar este problema sería la síntesis de AuNPs sin recubrimiento orgánico pero evitando de algún modo su agregación. En este contexto, cabe citar la técnica de ablación láser en medio líquido (LAL), que permite obtener AuNPs estables sin la necesidad de surfactantes.⁴¹ Al producirse la ablación, las nanopartículas se encuentran negativamente cargadas debido a la oxidación parcial del Au⁰ a Au¹⁺, Au²⁺ o Au³⁺, lo que conlleva la adsorción de aniones hidroxilo provenientes del medio acuoso que contribuyen a la estabilización electrostática de las nanopartículas y, por tanto, previenen su agregación.⁴² Los estudios de XPS de AuNPs preparadas por LAL han demostrado que el porcentaje de átomos de oro oxidados es del orden de un 10%,⁴³ aunque dicho valor varía ligeramente dependiendo del electrolito, el tamaño y el sustrato sobre el que las nanopartículas son depositadas para su análisis.⁴²

Inspirados por la posibilidad de usar nanopartículas de oro estables sin necesidad de recubrimientos, se contactó con el grupo de investigación de Nanosensores y Sistemas Bioanalíticos (N&SB) del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza dirigido por el Profesor Javier Galbán. Este grupo ha desarrollado una metodología para la síntesis de nanopartículas de oro estables en medio acuoso sin necesidad de un recubrimiento externo para prevenir su agregación. Con estos antecedentes, se inició una colaboración con el grupo N&SB, el cual sintetizó nanopartículas de oro a través de un proceso de termólisis sobre nanopartículas de oro estabilizadas con ácido lipoico, para ensayar su deposición sobre monocapas con la función de que actúen como electrodo superior en un dispositivo tipo sándwich. Como monocapa orgánica se utilizó el compuesto 4,4'-(1,4-fenilenobis(etino-2,1-diil)dianilina, que en esta tesis doctoral abreviaremos como NOPEN (Figura 3.1).



Figura 3.1. Estructura molecular del 4,4'-(1,4-fenilenobis(etino-2,1-diil)dianilina, NOPEN.

3.2 - Deposición de la monocapa de NOPEN sobre oro

La deposición de moléculas con grupos funcionales amina sobre un sustrato de oro por medio de la técnica de autoensamblaje resulta en películas muy homogéneas gracias a la interacción entre el sustrato y los grupos de anclaje de la molécula, tal y como se describe en detalle en el apartado 2.1.2 del capítulo 2 de esta tesis doctoral.

El tiempo de incubación óptimo para formar una monocapa de NOPEN homogénea se determinó haciendo un seguimiento del recubrimiento superficial mediante la QCM frente al tiempo. Para ello, se incubó un sustrato de QCM en una disolución 10^{-4} M de NOPEN en etanol. Utilizando la ecuación de Sauerbrey (ecuación 2.2, capítulo 2)⁴⁴ y, tras un tiempo de incubación de 50 horas, se obtuvo un recubrimiento superficial máximo de $8,02 \times 10^{-10}$ mol·cm⁻². Este recubrimiento equivale a un área por molécula de 0,20 nm²·molécula⁻¹, en consonancia con el área molecular determinada para el NOPEN (Spartan®08 V1.0.0) de 0,18 nm²·molécula⁻¹ suponiendo una orientación cuasi-vertical de las moléculas respecto a la superficie del sustrato. Este resultado es indicativo de la formación de una monocapa de NOPEN con una alta densidad superficial.

La confirmación de que esta metodología de fabricación conduce a una monocapa de NOPEN altamente empaquetada vino de la mano de la técnica de voltametría cíclica, empleando una sonda redox de ferricianuro de potasio, K₃[Fe(CN)₆], tal y como se ilustra en la Figura 3.2. Esta Figura muestra también los voltamogramas obtenidos para una sonda redox de ferricianuro potásico empleando un electrodo de oro desnudo y un electrodo de oro modificado por la monocapa de NOPEN. Como puede observarse, cuando un electrodo de oro desnudo es usado como electrodo de trabajo, se ven claramente los picos de oxidación y reducción de la sonda redox, mientras que, si se emplea un electrodo modificado con la monocapa de NOPEN, no se aprecian tales picos de oxidación y reducción, lo que indica un bloqueo total del electrodo. Este resultado confirma un grado de recubrimiento y compactación de la monocapa elevado.

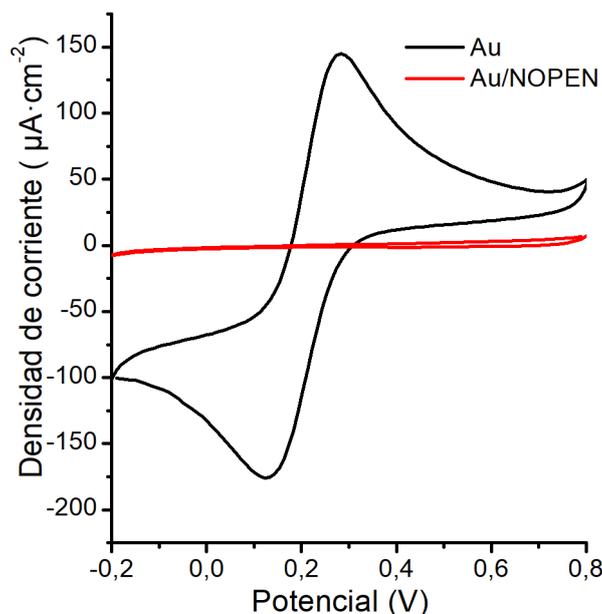
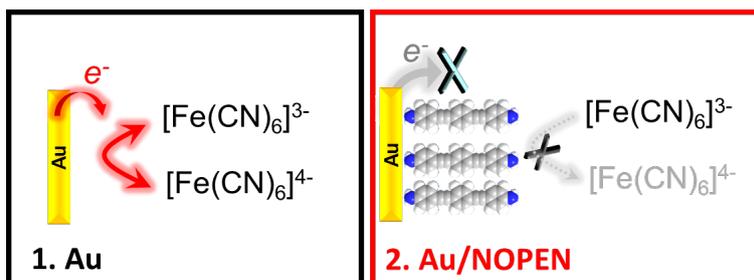


Figura 3.2. Arriba) Esquema del proceso electroquímico de la sonda redox de $K_3[Fe(CN)_6]$ para un electrodo de oro desnudo (negro) y un electrodo de oro modificado con una SAM de NOPEN (rojo). **Abajo)** Voltamogramas cíclicos de un electrodo de oro desnudo (negro) y un electrodo de oro modificado con una SAM de NOPEN (rojo) empleando como sonda redox una disolución 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ y como electrolito KCl de concentración 0,1 M. Los voltamogramas se registraron a una velocidad de barrido de $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Mediante la técnica de AFM se caracterizó la morfología de la superficie y se determinó la altura de la monocapa depositada mediante el rascado de esta con la punta del AFM. Como se observa en la Figura 3.3, se obtiene una monocapa altamente compacta y homogénea con un valor de la raíz cuadrática media (RMS) de la rugosidad de $0,5 \pm 0,1 \text{ nm}$, confirmando lo observado por VC. En la Figura 3.3 también se muestra uno de los rascados realizados, así como un perfil de alturas sobre tal rascado, que da un espesor de la monocapa de $1,78 \pm 0,14 \text{ nm}$. Este resultado está en concordancia con el obtenido a partir de la atenuación de la señal de oro del espectro XPS para un sustrato desnudo y con la monocapa de NOPEN depositada.¹¹ Comparando este espesor con la longitud molecular del NOPEN determinada suponiendo una orientación vertical respecto a la superficie, 1,98 nm (Spartan®08 V1.0.0), permite estimar que el NOPEN se orienta respecto al sustrato con un ángulo de 64° . De hecho, al tener en cuenta que la molécula no se dispone de manera vertical, se ha calculado el área por molécula teórica suponiendo

una inclinación de 64° , que resulta ser de $0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, valor que concuerda con el obtenido mediante los experimentos de QCM.

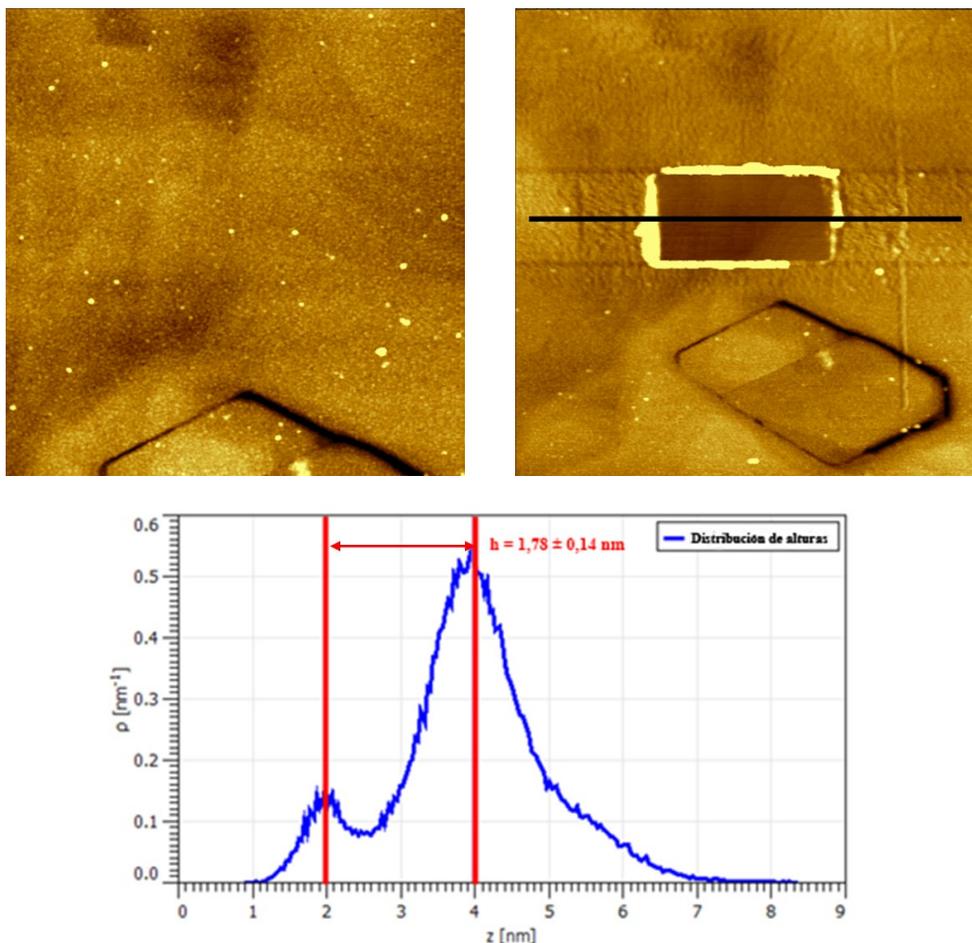


Figura 3.3. Arriba) imágenes de AFM de Au/NOPEN antes del raspado de $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$ (izquierda) y después del raspado de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (derecha). Abajo) Distribución de la altura de la película obtenida de la zona de raspado.

Estos resultados confirmaron que la deposición de la molécula de NOPEN sobre oro a través de la técnica de SA da como resultado una monocapa homogénea, compacta y libre de huecos o defectos.

3.3 - Fabricación del electrodo superior

3.3.1 - Síntesis y caracterización de las nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro sin recubrimiento sintetizadas en el grupo del Profesor Galbán del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias se obtuvieron por termólisis de “nanoclusters” de oro estabilizados con ácido lipoico.⁴⁵ Para preparar las nanopartículas de oro se empleó una dispersión de “nanoclusters” de oro estabilizados con ácido lipoico en agua, con una concentración de $2,265 \text{ mg}_{\text{Au}} \cdot \text{L}^{-1}$, que se colocó en un recipiente de Pyrex y se introdujo en una mufla a la temperatura deseada durante 1 hora. Posteriormente, el recipiente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se diluyó el residuo sólido en agua Milli-Q. Seguidamente, dicha dispersión se introdujo en ultrasonidos

durante 15 minutos y se dejó reposar durante 2 horas para después separar la disolución del residuo seco por decantación. Tras el proceso de termólisis descrito, se analizaron y caracterizaron nanopartículas obtenidas a diferentes temperaturas: 200, 300, 500 y 700 °C. Se caracterizó el plasmón de las diferentes nanopartículas observando los espectros de absorción (Figura 3.4) que presentaban cada una de ellas mediante espectroscopía ultravioleta-visible. Un análisis detallado de estos espectros (Figura 3.4), muestra como conforme se incrementa la temperatura durante el proceso de pirolisis aparece un plasmón característico de las nanopartículas de oro a 530 nm, cuya intensidad aumenta hasta alcanzarse los 500 °C. Además, se puede observar otro pico alrededor de los 650 nm que se debe a la aparición de nanopartículas más grandes que se forman por agregación de las más pequeñas. Cuando se alcanzan los 700 °C, la intensidad del pico a 530 nm disminuye y el plasmón a 650 nm se desplaza a longitudes de onda más elevadas, lo que indica una mayor agregación de las nanopartículas.³⁸

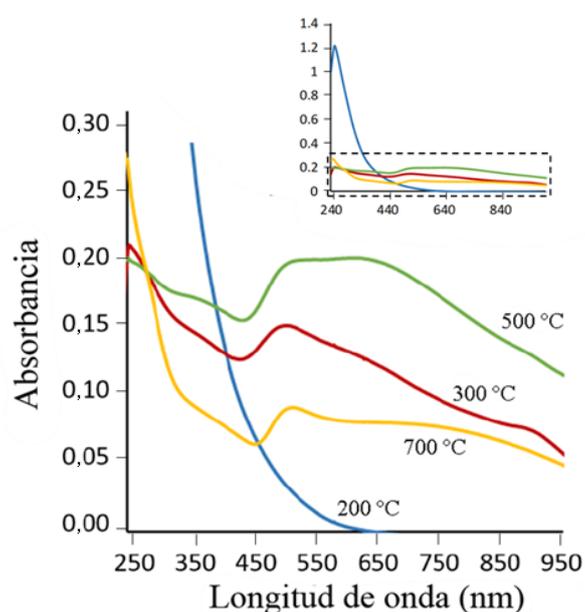


Figura 3.4. Espectros UV-Vis de absorción de nanopartículas de oro sintetizadas por termólisis de “nanoclusters” de oro a diferentes temperaturas.

Asimismo, se analizó el cambio de fluorescencia que presentaban dichas nanopartículas. Debido a la mezcla de componentes fluorescentes que se encuentran en la disolución tras la termólisis, se decidió analizar la fluorescencia a través de un mapa de fluorescencia de contorno (Figura 3.5). Como se puede observar, cuando se realiza la termólisis a 100 °C aparece una zona de fluorescencia alrededor de 700 nm ($\lambda_{\text{ext}} = 300\text{-}500$ nm) que, conforme se incrementa la temperatura hasta 500 °C, desaparece y aparece otra zona a 320 nm. Esto coincide con la aparición del plasmón que se observa en el espectro de absorción a 530 nm en UV-Vis. Por otro lado, al incrementar la temperatura se observa como la intensidad de dicha fluorescencia empieza a disminuir, debido a la agregación de las nanopartículas de oro.

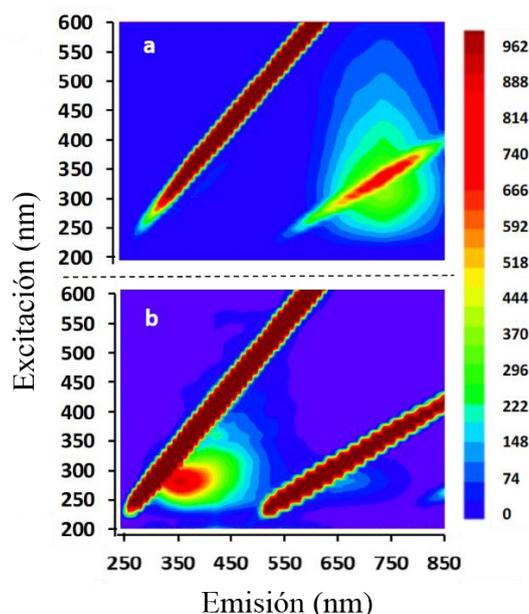


Figura 3.5. Mapa de fluorescencia de contorno de nanopartículas de oro sintetizadas por termólisis a diferentes temperaturas: 100 °C (arriba) y 500 °C (abajo).

Las nanopartículas de oro fueron estudiadas mediante XPS para analizar su composición atómica. Conforme se incrementa la temperatura de termólisis se puede apreciar en la Figura 3.6 como los picos asociados al $Au4f_{7/2}$ y $Au4f_{5/2}$, que aparecen a 84,0 eV y 87,8 eV respectivamente, se desplazan hacia energías de enlace menores. Esto es debido a dos razones: i) conforme se incrementa el tamaño de las nanopartículas de oro se produce una redistribución de la carga que implica un desplazamiento hacia menores energías de enlace; ii) debido a que el ácido lipoico estabiliza las nanopartículas de oro utilizando un enlace Au-S, conforme se eliminan estos enlaces, se produce una rehibridación de los átomos de oro que reduce la energía superficial de dichos átomos junto a un incremento de la interacción d-d. Por otro lado, tras alcanzar los 500 °C aparecen dos picos más, atribuibles a bajos estados de oxidación del oro, como Au^{1+} u Au^{2+} . Mientras la presencia de Au_2O_3 produce un desplazamiento del pico de 1,8 eV o más,^{46, 47} otras especies de oro con un menor estado de oxidación como AuO y Au_2O muestran un desplazamiento de 1,5 eV o menor en comparación con el metal.⁴⁸ Por lo tanto, los picos que aparecen a 84,7 y 88,3 eV se han asignado aquí a las especies de bajo estado de oxidación. Tras integrar dichos picos, se obtiene una relación del 9% y 12% de óxidos de oro a 500 °C y 700 °C respectivamente. Dado que estas nanopartículas además de estar integradas por Au(0) cuentan también con especies oxidadas, en adelante nos vamos a referir a ellas como (Au/ Au_nO)NPs.

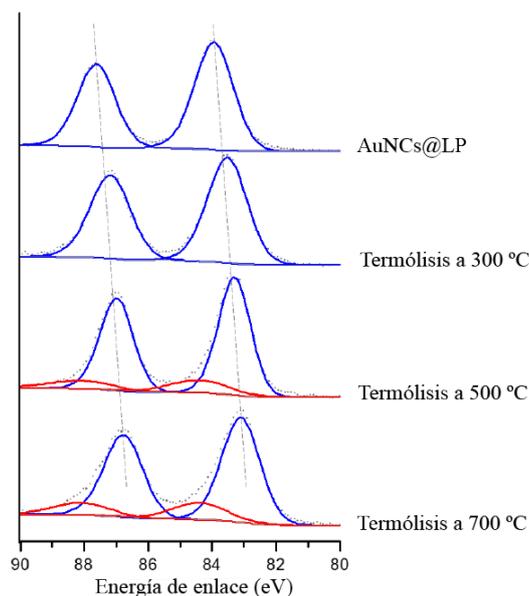


Figura 3.6. Espectros XPS de nanopartículas de oro sintetizadas por termólisis a diferentes temperaturas: 300, 500 y 700 °C. En azul se indican los picos atribuidos a Au^0 mientras que en rojo se representan los picos atribuidos a las especies oxidadas Au^{1+} u Au^{2+} . Se incluye también el espectro de los “nanoclusters” de oro estabilizados con ácido lipoico (AuNCs@LP) a efectos comparativos.

En el espectro completo de XPS de las nanopartículas de oro sintetizadas a 500 °C (Figura 3.7) no se observó ninguna especie contaminante que pudiera provenir del aire o la síntesis, como por ejemplo aminas, cloruros, tioles, etc. Finalmente, para evitar que las nanopartículas de oro se contaminasen por su exposición al aire, se dispersaron en agua Milli-Q para su conservación.

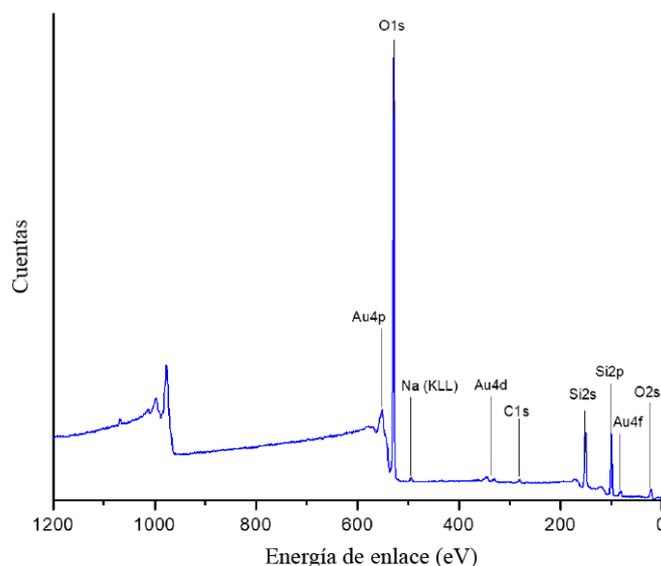


Figura 3.7. Espectro XPS de las nanopartículas de oro sintetizadas a 500 °C soportadas en gel de silicio sobre una lámina de aluminio de cromatografía de película delgada (TLC, del inglés *Thin Liquid Chromatography*).

A la vista de estos resultados, se decidió utilizar las nanopartículas obtenidas por termólisis de *nanoclusters* de oro a 500 °C, debido a que presentan una cantidad ligeramente menor de óxidos de oro y presentaban la mayor intensidad del plasmón de absorbancia a 530 nm. El tamaño de las nanopartículas se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) y por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), usando un Plus Particle Size-Analyser, Brookhaven Instruments Corporation. El STEM mostró que existen dos poblaciones de nanopartículas, una población pequeña de $3,95 \pm 1,08$ nm y otra población grande de $13,66 \pm 3,37$ nm. Por otro lado, el DLS determinó un radio hidrodinámico de $h_{NPs} = 12,5$ nm, que coincide con la población de nanopartículas más grandes encontradas en STEM (Figura 3.8). También se observaron radios de 15,5 y 19,5 nm en menores cantidades, atribuibles a la agregación entre nanopartículas. Por otra parte, se analizó el potencial zeta de una suspensión de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de nanopartículas de oro en 1 mM de KCl a 25 °C, siendo el potencial zeta de $-43,82 \pm 0,63$ mV, lo que es indicativo de la presencia de aniones en el exterior de las nanopartículas.

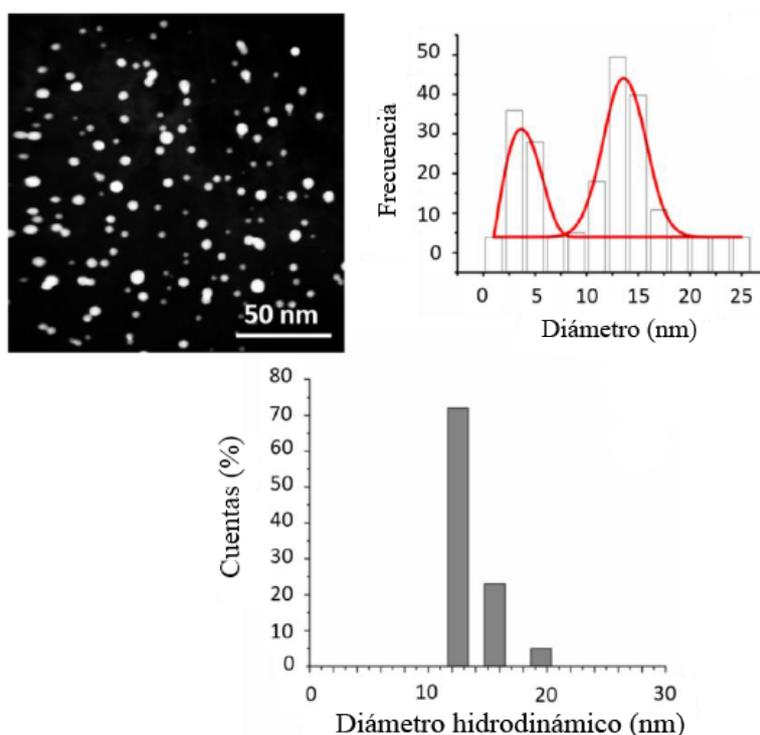


Figura 3.8. Arriba) Imagen del STEM de las nanopartículas de oro sintetizadas a 500 °C (izquierda) y distribución de las poblaciones de las nanopartículas analizadas por STEM (derecha). Abajo) Análisis del radio hidrodinámico de las nanopartículas de oro sintetizadas a 500 °C.

3.3.2 - Deposición de las nanopartículas de oro

Una vez depositada la monocapa de NOPEN sobre un sustrato de oro, Au/NOPEN, se introdujo dicho sustrato en una dispersión acuosa de las nanopartículas de oro con una concentración de $2,265 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 48 horas. Tras el proceso de autoensamblaje, se caracterizó la superficie para observar la topografía. En la Figura 3.9 (imágenes AFM y

SEM), se puede observar un recubrimiento muy homogéneo en la zona de las terrazas del sustrato (claramente observables), con una rugosidad obtenida por AFM muy baja, $RMS = 2,3 \pm 0,4$ nm.

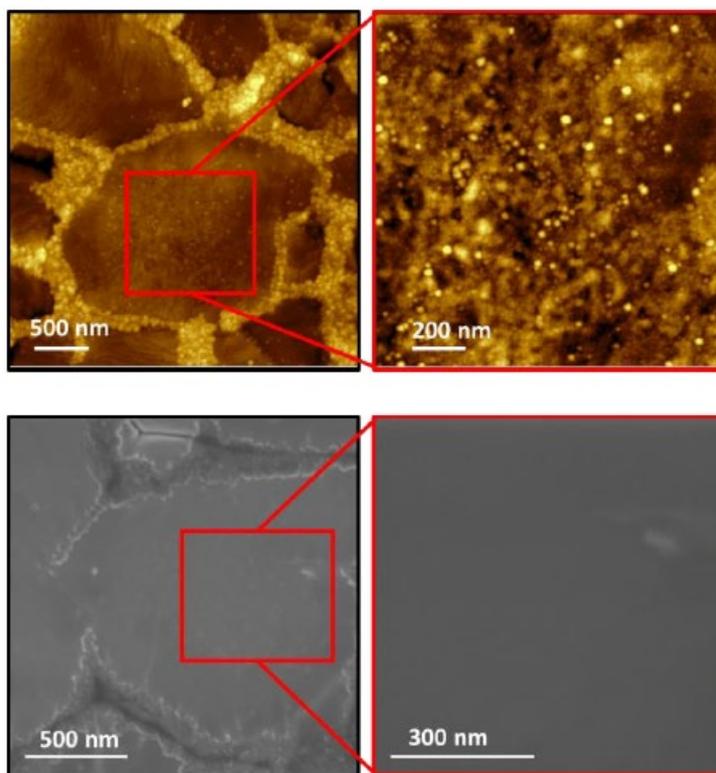


Figura 3.9. Imagen de AFM de Au/NOPEN/AuNPs (arriba) e imagen de SEM de Au/NOPEN/AuNPs (abajo).

Este valor de RMS es indicativo de un grado de recubrimiento elevado y dado que tal valor es mayor al obtenido para el sistema Au/NOPEN, es indicativo de la incorporación de las nanopartículas de oro (Figura 3.10). En los bordes de las terrazas se observa una topografía más granular y rugosa, correspondiente a una mayor acumulación de nanopartículas de oro, ya que son zonas más reactivas. Un análisis detallado de las terrazas observadas en las imágenes de superficie mostradas en la Figura 3.9, revela que en lugar de tener una dispersión de (Au/Au_nO)NPs sobre la monocapa, la superficie presenta un aspecto de recubrimiento completo de esta. Este recubrimiento parece estar libre de agujeros o defectos y parece estar compuesto por una película condensada de nanopartículas, aunque con algunas protuberancias 3D (Figura 3.10).

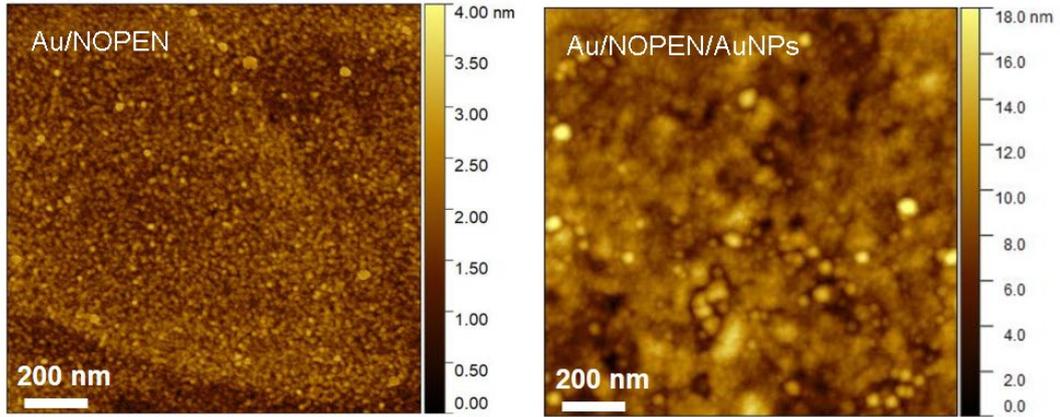


Figura 3.10. Imágenes de AFM de Au/NOPEN (izquierda) y Au/NOPEN/AuNPs (derecha).

Para confirmar esta observación, se realizó un rascado de la superficie en una terraza con la punta del AFM (Figura 3.11). Se obtuvo una altura total respecto al sustrato de $12,6 \pm 0,1$ nm, lo que interpretamos como la suma de la monocapa más el depósito de (Au/Au_nO)NPs. Teniendo en cuenta que la monocapa de NOPEN tiene una altura de $\sim 1,8$ nm, podemos decir que la altura de la capa de (Au/Au_nO)NPs es de 10,8 nm, aproximadamente.

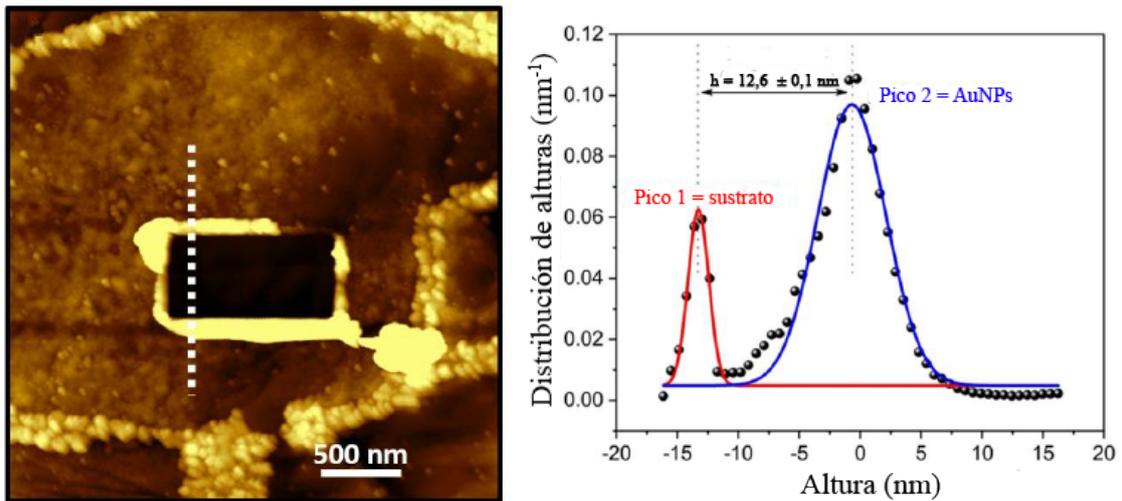


Figura 3.11. Imagen de AFM de un rascado sobre Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs (izquierda) y gráfico de distribución de alturas del rascado (derecha).

Se llevó a cabo un análisis más detallado del perfil de alturas del recubrimiento de la monocapa por las (Au/Au_nO)NPs. Para ello, se analizaron tres zonas diferentes de tres sustratos mediante las imágenes de AFM correspondientes (Figura 3.12). Así, se seleccionaron diferentes umbrales de profundidad, como indica la flecha superior de la Figura 3.12, que corresponden a las zonas resaltadas en azul en las distintas imágenes mostradas. Como puede verse, si la profundidad del umbral es de -9 nm o inferior no se observa la presencia de defectos o agujeros. Esto es indicativo de un excelente

recubrimiento de la película orgánica subyacente por la capa formada por las nanopartículas de oro, próximo al 100%.

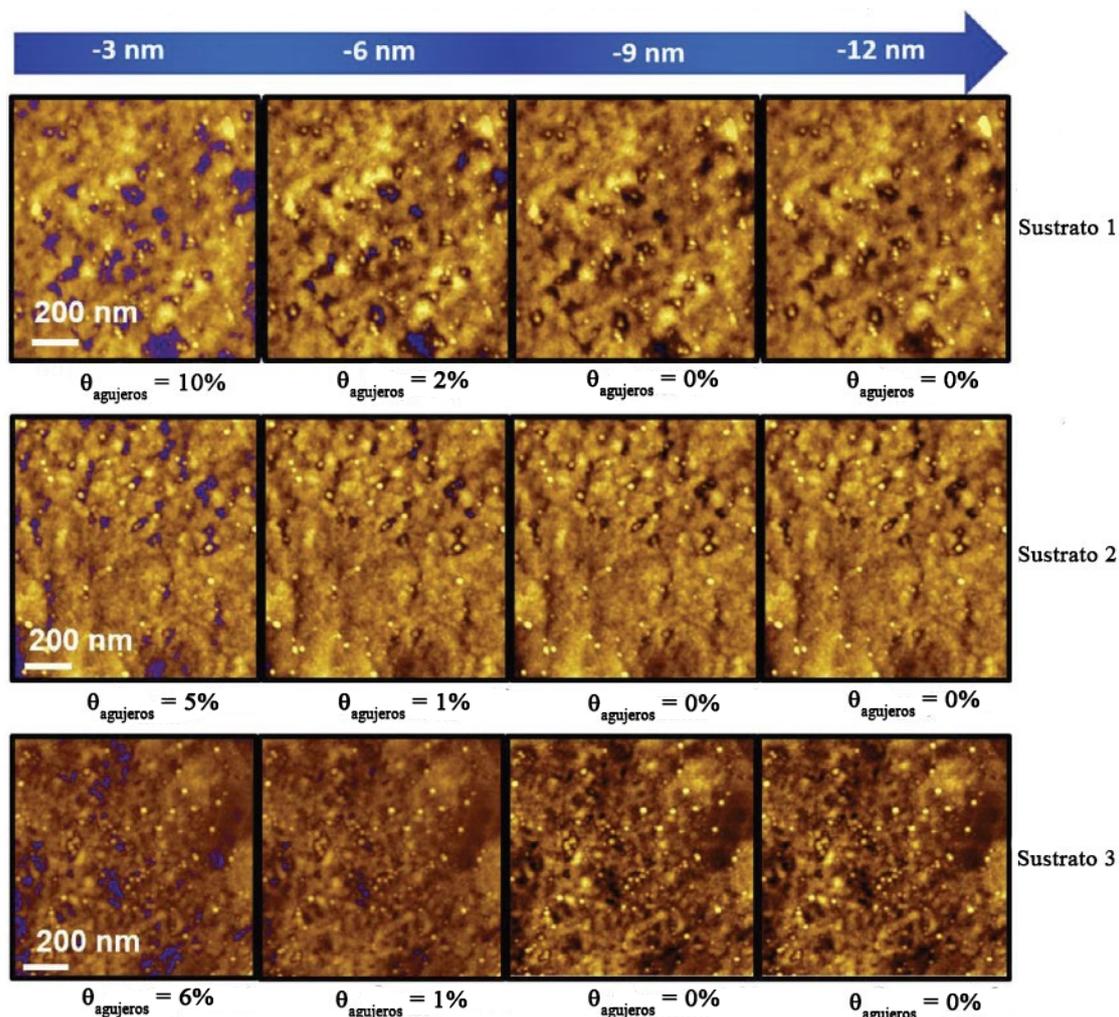


Figura 3.12. Imágenes de AFM de diferentes zonas de Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs de tres sustratos diferentes. Para cada una de las imágenes se ha realizado un análisis estadístico de un umbral de profundidad, mostrado en la flecha azul. Debajo de cada imagen aparece el porcentaje de agujeros a dicha profundidad.

Tras estas observaciones, puede afirmarse que el proceso de formación de esta película metálica se debe al autoensamblaje de las (Au/Au_nO)NPs sobre la monocapa de NOPEN (grupo terminal amina) que viene seguido de una sinterización espontánea que, sorprendentemente, ocurre a temperatura ambiente y que se interpreta en términos de un valor muy remarcable de la entalpía de reacción resultante de la reducción del área superficial de las nanopartículas cuando sinterizan y que resulta en una $\Delta G < 0$ a p y T ambientes para dicho proceso.⁴⁹

Asimismo, se llevó a cabo un análisis de las nanopartículas depositadas mediante XPS a fin de estudiar la composición de estas. Para evitar problemas de acoplamiento con el oro del electrodo inferior, estas medidas se realizaron sobre un electrodo inferior de plata. Como se puede observar en la Figura 3.13, se aprecia un doblete a 84,1 y 87,7 eV, debidos a las señales 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, atribuidas a la especie Au(0), así como un doblete a 84,6

y 88,2 eV atribuido a la presencia de óxidos de oro, Au₂O y AuO, en un porcentaje del 9% del total; valor similar al obtenido previamente en las nanopartículas antes de ser depositadas. Esto implica que la composición de óxidos de oro en superficie no varía significativamente durante el proceso de deposición.

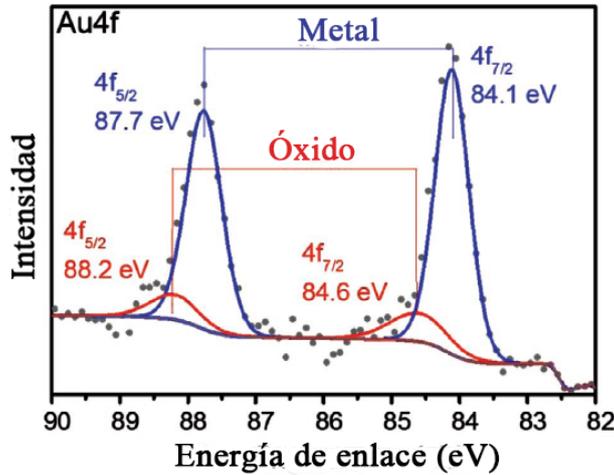


Figura 3.13. XPS de la región de Au4f del dispositivo Ag/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs.

Estos óxidos de oro son semiconductores de banda estrecha.⁵⁰ Por lo que se puede considerar que dichas nanopartículas (con un 91% de oro y 9% de óxidos de oro) presentan un carácter esencialmente metálico en cuanto a sus propiedades eléctricas y, de este modo, son idóneas para actuar como el electrodo superior en dispositivos electrónicos moleculares. Además, el espectro de XPS completo no muestra la presencia de ninguna otra especie que no sea la composición de las nanopartículas, ni de la monocapa de NOPEN, por lo que se confirma que estas nanopartículas no poseen recubrimiento alguno y que se mantienen íntegras durante el proceso de deposición (Figura 3.14).

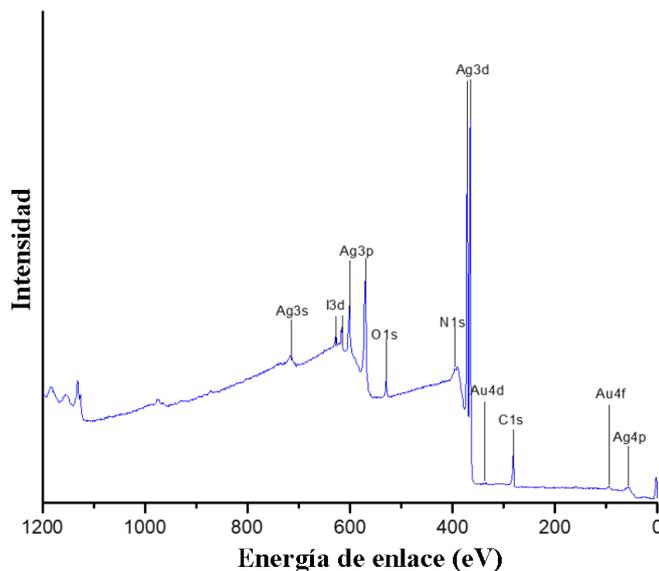


Figura 3.14. XPS completo del dispositivo Ag/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs.

A este respecto, la voltametría cíclica mediante el uso de la sonda redox ferricianuro de potasio demostró que, tras depositar las nanopartículas de oro se produce una recuperación parcial de la señal electroquímica (Figura 3.15). Este mismo efecto se ha descrito previamente en la literatura para otros sistemas basados en la presencia de una capa orgánica que bloquea completamente la señal electroquímica pero que, tras depositar un material conductor sobre dicha capa, muestran la recuperación de la corriente faradaica sin evidencias de daño en la monocapa.⁵¹⁻⁵⁵ Esta recuperación y, por lo tanto, el mecanismo de transferencia electrónica a través de esta estructura metal/capa orgánica/metal, se ha interpretado previamente en términos de dos etapas consecutivas:⁵³ i) la transferencia electrónica entre el electrodo y la estructura conductora (en nuestro caso las nanopartículas) y ii) la transferencia electrónica entre la capa de nanopartículas y la sonda redox.

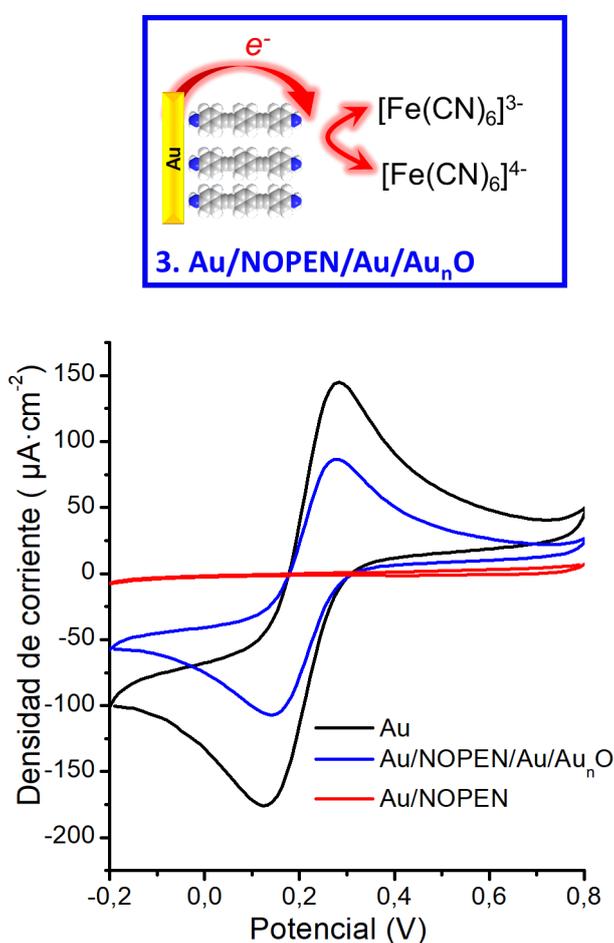


Figura 3.15. Voltamogramas cíclicos de un electrodo de oro desnudo (negro), Au/NOPEN (rojo) y Au/NOPEN/(Au/Au_nO) (azul) utilizando 1 mM K₃[Fe(CN)₆] como sonda redox y 0,1 M KCl como electrolito a una velocidad de barrido de 0,1 V·s⁻¹.

Llegados a este punto, es importante comprobar que esta metodología no daña la monocapa orgánica ni que se pueda dar una penetración de las nanopartículas a través de esta, cortocircuitando el sistema. Para ello, se usó un C-AFM con el modo *PeakForce TUNA* para determinar las propiedades eléctricas del dispositivo Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs.

3.4 - Caracterización eléctrica

Para caracterizar eléctricamente el dispositivo se utilizó el equipo de AFM con el modo PF-Tuna. Sin embargo, antes de determinar las propiedades eléctricas mediante el registro de curvas intensidad-corriente (I-V), se debe encontrar un compromiso de la fuerza a aplicar. De este modo, se realizó un estudio de la dependencia de la conductividad de nuestro sistema en función de la fuerza aplicada, dado que si aplicásemos una fuerza pequeña no llegaríamos a hacer un buen contacto entre la punta y el dispositivo mientras que si la fuerza es elevada, podríamos deformar demasiado el sistema, lo que conllevaría una perturbación en las propiedades eléctricas. En la Figura 3.16 se muestran los posibles escenarios que pueden ocurrir en función de la fuerza aplicada:

- En la primera aproximación, como no conocemos la fuerza óptima a la que realizar las medidas, aplicamos una fuerza mínima a la punta, incrementando poco a poco esta. Este rango de fuerzas no es adecuado para asignar un valor de conductancia al dispositivo, ya que al estar en modo intermitente el contacto de la punta con la superficie es casi nulo. A esta zona la denominaremos de no contacto (NC), representada por la banda azul de la Figura 3.16.
- Al continuar incrementando la fuerza, llegará un punto donde se obtendrá una conducción eléctrica a través de la unión molecular. Esto implica que se ha encontrado la fuerza mínima necesaria para obtener una conductancia significativa o, lo que hemos denominado en el esquema de la Figura 16, el rango de contacto. Este rango de fuerzas es pequeño, tal y como se observa en la Figura 16, aunque depende del sistema en el que nos encontremos. Dependiendo de cómo de fácil se deforma el sistema conforme se incrementa la fuerza aplicada, este rango de fuerzas será más o menos amplio. Además, esta zona tiene como característica que la curva de conductancia en función de la fuerza es casi lineal y su pendiente no es muy elevada. Este rango está representado por la banda amarilla de la Figura 3.16.
- Una vez hemos traspasado la zona de contacto, si seguimos incrementando la fuerza lo que se consigue es una deformación significativa del sistema apreciable por el incremento exponencial de la conductividad. Al incrementar la fuerza, la punta incide en la superficie del sustrato, produciéndose una deformación de este y modificando la monocapa. Al reducir directamente la distancia entre el electrodo superior y el inferior, es decir, disminuir la barrera túnel, se produce un aumento exponencial de la conductancia, tal y como se observa en la región sombreada en rojo de la Figura 3.16, que denominaremos de deformación (D).

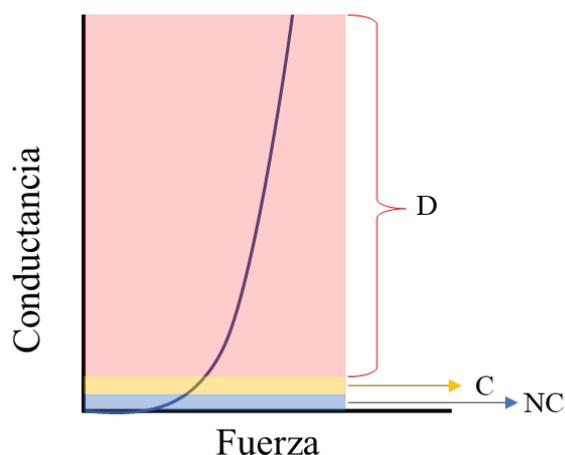


Figura 3.16. Figura que ilustra la conductancia obtenida en función de la fuerza aplicada con la punta del AFM PF-Tuna.

Para obtener la conductancia del dispositivo en función de la fuerza aplicada se registraron curvas I-V a distintos valores de fuerza. Posteriormente, se calculó la conductancia para cada una de estas a partir de la pendiente de la región lineal óhmica de las curvas I-V registradas, en este caso entre $\pm 0,4$ V. Dicha pendiente, que tiene unidades de $nA \cdot V^{-1}$ o, lo que es lo mismo, de nS, se corresponde con la conductancia del dispositivo para esa fuerza aplicada. Dado que es muy común en la literatura representar los valores de conductancia en función del cuanto de conductancia, $G_0 = 7,75 \times 10^{-5}$ S, en la Figura 3.17 se muestra la dependencia de la conductancia (G_0) en función de la fuerza aplicada (nN).

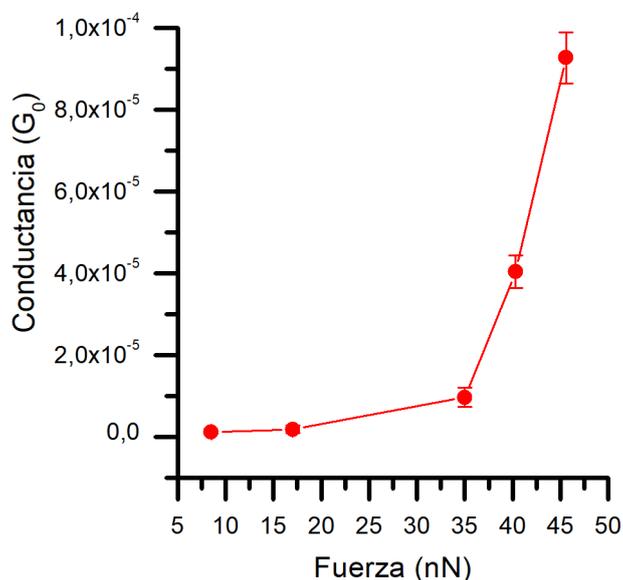


Figura 3.17. Valores de conductancia (G_0) obtenidos en función de la fuerza aplicada (nN) al posicionar la punta del C-AFM encima de la estructura Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs.

Como se observa en la Figura 3.17, la conductancia muestra un incremento exponencial con respecto a la fuerza. A 8 y 16 nN no se observa una corriente apreciable,

lo que indica que la punta no está realizando un buen contacto con el electrodo superior. Esto es, la zona de no contacto. A 35 nN ya se observa un valor de conductancia significativo, que es indicativo de que esta es la fuerza mínima para tener un buen contacto entre la punta del AFM y el electrodo superior. Esto es, la zona de contacto. A mayores fuerzas aplicadas (40,3 o 45,6 nN) se observa un incremento considerable de la conductancia atribuido probablemente a una mayor deformación de la monocapa orgánica. Esto es, la zona de deformación.

Una vez analizado el efecto de la fuerza aplicada, y a la vista de la Figura 3.17, se registraron en torno a 30 curvas I-V para cada una de las fuerzas a 35 y 40,3 nN. En este rango de fuerzas se tiene un buen contacto entre la punta del AFM y la estructura Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs sin producir una considerable deformación en la monocapa orgánica. Para obtener una reproducibilidad y homogeneidad de las medidas adecuada, las curvas I-V se obtuvieron en diferentes zonas de las terrazas de la superficie del dispositivo Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs, además de en tres muestras diferentes. La Figura 3.18 muestra las curvas I-V promedio obtenidas a estas fuerzas aplicadas, mientras que en la Figura 3.19 se muestran todas las curvas log(I)-V registradas a ambas fuerzas, así como las curvas promedio resultantes (en azul y rojo, respectivamente). La variación de menos de un orden de magnitud observada para la intensidad de corriente en todas las curvas registradas es indicativa de una alta reproducibilidad, fiabilidad y baja dispersión de las medidas realizadas.

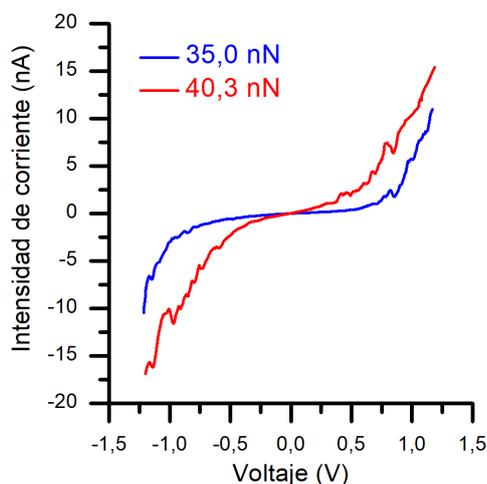


Figura 3.18. Curvas I-V promedio registradas para el dispositivo Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs para una fuerza de 35 nN (azul) y 40,3 nN (rojo).

La característica más reseñable de estas curvas I-V es su aspecto sigmoideal, propia de una unión metal-molécula-metal, en vez de un comportamiento óhmico lineal indicativo de la presencia de cortocircuitos en el dispositivo, unión metal-metal. Por lo que se puede decir que la deposición de las nanopartículas sobre la capa orgánica no daña esta ni altera o contamina las interfaces creadas.²

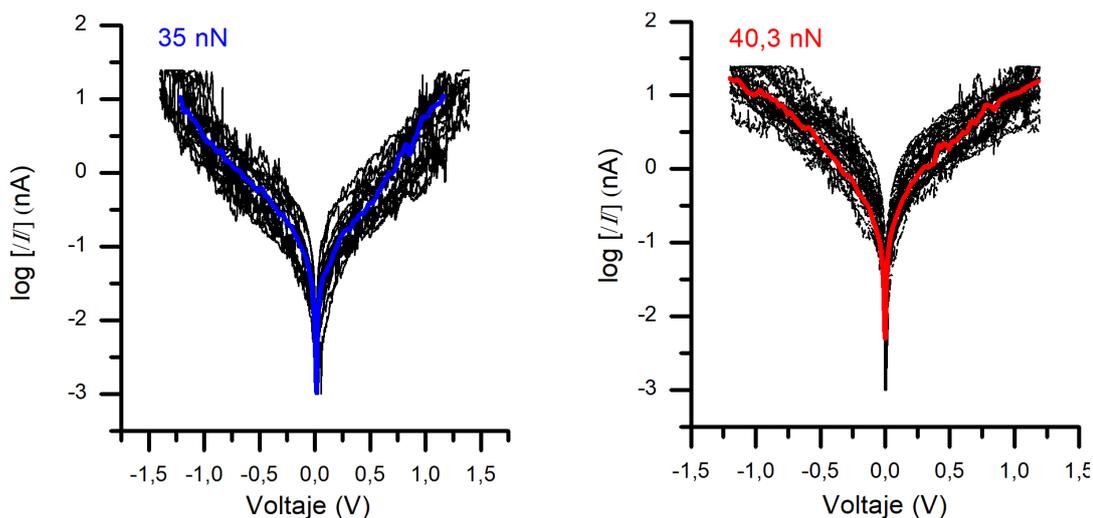


Figura 3.19. Curvas $\log(I)$ frente a V registradas a 35 nN (izquierda) y 40.3 nN (derecha), así como las curvas promedio en azul (35 nN) y rojo (40,3 nN).

Un análisis más detallado de las curvas I-V permite determinar el valor del voltaje de transición, V_{trans} , a través del punto de inflexión en la representación $\ln(I/V^2)$ en función de $1/V$ (Figura 3.20), denominado análisis de Fowler-Nordheim. El V_{trans} es el voltaje al cual el sistema cambia el mecanismo por el cual tiene lugar el transporte electrónico. En 2006, Jeremy M. Beebe y col. demostraron que el transporte electrónico en dispositivos electrónicos moleculares cuyas moléculas tuvieran grupos π -conjugados sufrían una transición del mecanismo de transporte desde túnel directo a emisión de efecto campo a voltajes cercanos a 1 V.⁵⁶ El mecanismo de transporte de túnel directo es el que ocurre cuando se tiene una barrera túnel clásica y su comportamiento puede ser modelado utilizando la aproximación de Simmons,⁵⁷ mientras que la emisión de efecto campo viene inducida por la presencia de un campo eléctrico a voltajes elevados.⁵⁸ La barrera efectiva pasa de ser rectangular cuando el voltaje es menor al V_{trans} - debido a que el mecanismo de transporte electrónico es túnel directo - a triangular - similar a la que se obtiene con la emisión de efecto campo - al superarse dicho voltaje; aplicándose por tanto los términos de mecanismo túnel de Fowler-Nordheim (F-N).⁵⁹ Para comprender mejor dicho concepto, se ha extraído de la demostración de J. M. Beebe y col. la ecuación que prueba el cambio de transición entre mecanismos, en la cual vendrían representadas las variables de $\ln(I/V^2)$ en función de $1/V$ (ecuación 3.1). En dicha ecuación, I es la intensidad de corriente, V el voltaje, d la anchura de la barrera, m_e la masa efectiva del electrón, ϕ la altura de la barrera efectiva y \hbar la constante de Planck.

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto \ln\left(\frac{1}{V}\right) - \frac{2d\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

De acuerdo con la ecuación 3.1 y como se refleja en la Figura 3.20, el logaritmo de la corriente escala con $1/V$ en el régimen de baja polarización (zona 1), lo que es indicativo de un mecanismo túnel directo; mientras que en la zona 2, la corriente escala linealmente con $1/V$ y con pendiente negativa, lo que es típico de un mecanismo de emisión de campo.

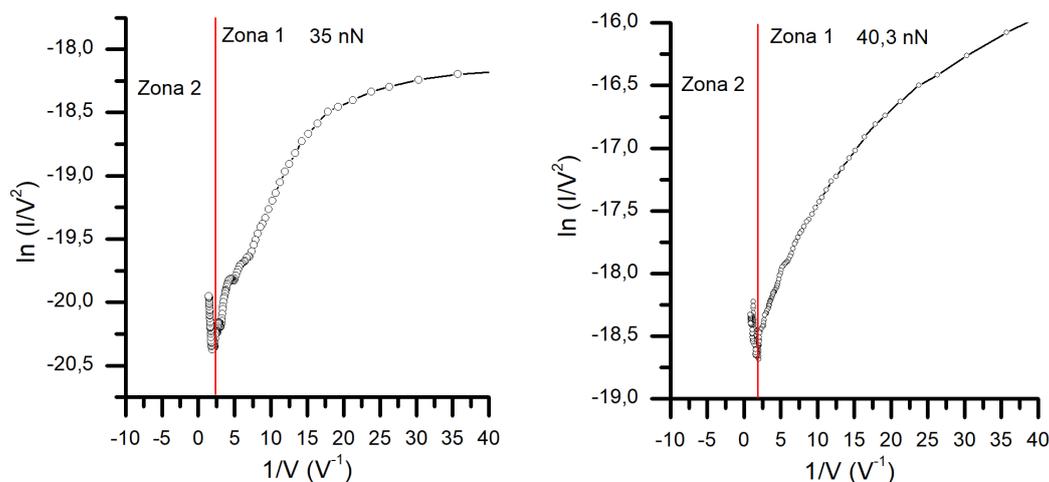


Figura 3.20. Representación del $\ln(1/V^2) - 1/V$ de las curvas I-V obtenidas a diferentes fuerzas, 35 nN (izquierda) y 40,3 nN (derecha).

Para ambas fuerzas se obtiene un valor de V_{trans} muy bajo, de 0,49 V para 35 nN y de 0,52 V para 40,3 nN. Dado que la medida de V_{trans} permite estimar experimentalmente la altura de la barrera rectangular, los bajos valores obtenidos sugieren una buena alineación entre el nivel de Fermi del metal y los orbitales moleculares frontera en estas uniones moleculares. Esto es debido a que el V_{trans} está linealmente correlacionado con - aunque no es directamente igual - la diferencia de energía entre el nivel del orbital molecular fronterizo y el nivel de Fermi del metal.^{56, 60}

3.5 – Resumen, conclusiones y perspectivas futuras

La utilización de nanopartículas metálicas como electrodo superior siempre se ha visto limitada debido a los - generalmente - bajos recubrimientos obtenidos. Esto ha hecho que los dispositivos electrónicos moleculares fabricados con nanopartículas como electrodo superior se vieran limitados al tamaño discreto de estas (con las consiguientes dificultades para la conexión del dispositivo al mundo macroscópico). En este capítulo se ha descrito la deposición de una monocapa de la molécula de NOPEN sobre oro junto a la fabricación, caracterización y deposición de nanopartículas de oro sin recubrimiento externo orgánico como electrodo superior. Se han sintetizado nanopartículas de oro con una pequeña presencia de óxidos de oro (ca. 9%) a partir de “nanoclusters” de oro recubiertos con ácido lipoico utilizando un proceso de termólisis que evita el proceso de agregación observado en nanopartículas sin recubrimiento. Estas nanopartículas, estables en medio acuoso, se han utilizado para fabricar el electrodo superior, dando lugar a una película compacta de nanopartículas sinterizadas de forma espontánea, formando así el dispositivo Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs. La deposición de dichas nanopartículas sobre la capa orgánica de NOPEN da lugar a una capa homogénea que recubre el 100% de la superficie, lo que da lugar a un dispositivo de gran área. La determinación de las propiedades eléctricas del dispositivo revela la ausencia de cortocircuitos y una alta

reproducibilidad, fiabilidad y baja dispersión de las medidas obtenidas. Por otro lado, utilizando una sonda redox de ferricianuro se observa que tras depositar la capa de nanopartículas se recupera la señal electroquímica que, asociada a la no presencia de cortocircuitos, demuestra la robustez del proceso de fabricación y la viabilidad de estas nanopartículas como electrodo superior sin dañar la monocapa. Asimismo, los bajos valores del voltaje de transición obtenidos reflejan una buena alineación entre el nivel de Fermi del oro y los orbitales moleculares de la molécula de NOPEN. De este modo, podemos concluir que estas nanopartículas de oro sin la presencia de recubrimiento orgánico pero estabilizadas por la formación en una baja proporción de óxidos (del 9%), pueden ser usadas como electrodo superior en dispositivos electrónicos moleculares de grandes áreas. Además, dado que la fabricación del dispositivo Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs utiliza procesos químicos sencillos y es de coste reducido, aporta un valor añadido desde el punto de vista industrial. No obstante, y debido a la presencia de un 9% de óxidos de oro en estas nanopartículas - que podría reducir ligeramente las propiedades eléctricas del dispositivo - se podría llevar a cabo una ulterior reducción química o eléctrica de dichos óxidos para mejorar aún más las propiedades de este, lo que abre la puerta a una mejora de las propiedades previamente descritas.

3.6 - Referencias

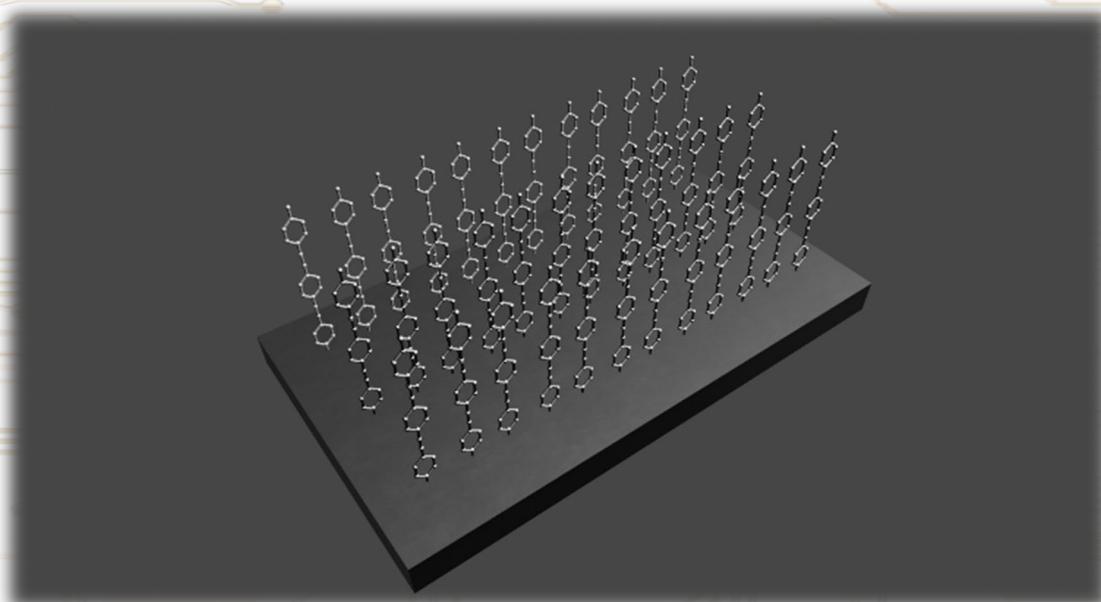
1. Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B., Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **2006**, *441* (7089), 69-72.
2. Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D., Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (5), 4248-4286.
3. Gorenskaia, E.; Turner, K. L.; Martín, S.; Cea, P.; Low, P. J., Fabrication of metallic and non-metallic top electrodes for large-area molecular junctions. *Nanoscale* **2021**, *13* (20), 9055-9074.
4. Bergren, A. J.; McCreery, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A., Electronic Characteristics and Charge Transport Mechanisms for Large Area Aromatic Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (37), 15806-15815.
5. Leary, E.; González, M. T.; van der Pol, C.; Bryce, M. R.; Filippone, S.; Martín, N.; Rubio-Bollinger, G.; Agraït, N., Unambiguous One-Molecule Conductance Measurements under Ambient Conditions. *Nano Letters* **2011**, *11* (6), 2236-2241.
6. Walker, A. V.; Tighe, T. B.; Cabarcos, O. M.; Reinard, M. D.; Haynie, B. C.; Uppili, S.; Winograd, N.; Allara, D. L., The Dynamics of Noble Metal Atom Penetration through Methoxy-Terminated Alkanethiolate Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (12), 3954-3963.
7. Lovrinčić, R.; Kraynis, O.; Har-Lavan, R.; Haj-Yahya, A.-E.; Li, W.; Vilan, A.; Cahen, D., A New Route to Nondestructive Top-Contacts for Molecular Electronics on Si: Pb Evaporated on Organic Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4* (3), 426-430.
8. Fisher, G. L.; Hooper, A. E.; Opila, R. L.; Allara, D. L.; Winograd, N., The Interaction of Vapor-Deposited Al Atoms with CO₂H Groups at the Surface of a Self-Assembled Alkanethiolate Monolayer on Gold. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (14), 3267-3273.
9. Costelle, L.; Räisänen, M. T.; Joyce, J. T.; Silien, C.; Johansson, L.-S.; Campbell, J. M.; Räisänen, J., Structural Evolution of Gas-Phase Coinage Metal Clusters in Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (42), 22602-22607.
10. Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S., Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (35), 7348-7355.
11. Herrer, L.; Sebastian, V.; Martín, S.; González-Orive, A.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Serrano, J. L.; Santamaría, J.; Cea, P., High surface coverage of a self-assembled monolayer by in situ synthesis of palladium nanodeposits. *Nanoscale* **2017**, *9* (35), 13281-13290.
12. Chiu, Y.-D.; Dow, W.-P.; Krug, K.; Liu, Y.-F.; Lee, Y.-L.; Yau, S.-L., Adsorption and Desorption of Bis-(3-sulfopropyl) Disulfide during Cu Electrodeposition and Stripping at Au Electrodes. *Langmuir* **2012**, *28* (40), 14476-14487.
13. Silien, C.; Lahaye, D.; Caffio, M.; Schaub, R.; Champness, N. R.; Buck, M., Electrodeposition of Palladium onto a Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayer. *Langmuir* **2011**, *27* (6), 2567-2574.
14. Ulapane, S. B.; Kamathewatta, N. J. B.; Ashberry, H. M.; Berrie, C. L., Controlled Electroless Deposition of Noble Metals on Silicon Substrates Using Self-Assembled Monolayers as Molecular Resists To Generate Nanopatterned Surfaces for Electronics and Plasmonics. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2* (11), 7114-7125.

15. Martín, S.; Pera, G.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Marqués-González, S.; Low, P. J.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Cea, P., Towards the fabrication of the top-contact electrode in molecular junctions by photoreduction of a metal precursor. *Chemistry A European Journal* **2014**, *20* (12), 3421-6.
16. Martín, S.; Ballesteros, L. M.; González-Orive, A.; Oliva, H.; Marqués-González, S.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Cea, P., Towards a metallic top contact electrode in molecular electronic devices exhibiting a large surface coverage by photoreduction of silver cations. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4* (38), 9036-9043.
17. Popoff, R. T. W.; Kavanagh, K. L.; Yu, H.-Z., Preparation of ideal molecular junctions: depositing non-invasive gold contacts on molecularly modified silicon. *Nanoscale* **2011**, *3* (4), 1434-1445.
18. Har-Lavan, R.; Yaffe, O.; Joshi, P.; Kazaz, R.; Cohen, H.; Cahen, D., Ambient organic molecular passivation of Si yields near-ideal, Schottky-Mott limited, junctions. *AIP Advances* **2012**, *2* (1), 012164.
19. Yaffe, O.; Scheres, L.; Segev, L.; Biller, A.; Ron, I.; Salomon, E.; Giesbers, M.; Kahn, A.; Kronik, L.; Zuilhof, H.; Vilan, A.; Cahen, D., Hg/Molecular Monolayer–Si Junctions: Electrical Interplay between Monolayer Properties and Semiconductor Doping Density. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (22), 10270-10279.
20. Dickey, M. D., Stretchable and Soft Electronics using Liquid Metals. *Advanced Materials* **2017**, *29* (27), 1606425.
21. Song, H.; Kim, T.; Kang, S.; Jin, H.; Lee, K.; Yoon, H. J., Ga-Based Liquid Metal Micro/Nanoparticles: Recent Advances and Applications. *Small* **2020**, *16* (12), 1903391.
22. Morteza Najarian, A.; Szeto, B.; Tefashe, U. M.; McCreery, R. L., Robust All-Carbon Molecular Junctions on Flexible or Semi-Transparent Substrates Using “Process-Friendly” Fabrication. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8918-8928.
23. Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low Paul, J.; De Teresa José, M.; Cea, P., All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir–Blodgett Monolayers. *Small* **2016**, *13* (7), 1603207.
24. Loo, Y.-L.; Lang, D. V.; Rogers, J. A.; Hsu, J. W. P., Electrical Contacts to Molecular Layers by Nanotransfer Printing. *Nano Letters* **2003**, *3* (7), 913-917.
25. Bonifas, A. P.; McCreery, R. L., 'Soft' Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (8), 612-7.
26. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P., From an Organometallic Monolayer to an Organic Monolayer Covered by Metal Nanoislands: A Simple Thermal Protocol for the Fabrication of the Top Contact Electrode in Molecular Electronic Devices. *Advanced Materials Interfaces* **2014**, *1* (9), 1400128.
27. Ezquerra, R.; Eaves, S. G.; Bock, S.; Skelton, B. W.; Pérez-Murano, F.; Cea, P.; Martín, S.; Low, P. J., New routes to organometallic molecular junctions via a simple thermal processing protocol. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7* (22), 6630-6640.
28. Bonifas, A. P.; McCreery, R. L., 'Soft' Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (8), 612-617.
29. Silien, C.; Buck, M., On the Role of Extrinsic and Intrinsic Defects in the Underpotential Deposition of Cu on Thiol-Modified Au(111) Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (10), 3881-3890.

30. Vuillaume, D., Molecular-scale electronics. *Comptes Rendus Physique* **2008**, *9* (1), 78-94.
31. Haick, H.; Cahen, D., Making contact : Connecting molecules electrically to the macroscopic world. *Progress in Surface Science* **2008**, *83*, 217-261.
32. Walker, A. V., Toward a new world of molecular devices: Making metallic contacts to molecules. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2013**, *31* (5), 050816.
33. Puebla-Hellmann, G.; Venkatesan, K.; Mayor, M.; Lörtscher, E., Metallic nanoparticle contacts for high-yield, ambient-stable molecular-monolayer devices. *Nature* **2018**, *559* (7713), 232-235.
34. Kang, K.; Park, J.; Kim, K.; Yu, K. J., Recent developments of emerging inorganic, metal and carbon-based nanomaterials for pressure sensors and their healthcare monitoring applications. *Nano Research* **2021**, *14* (9), 3096-3111.
35. Choi, S.; Han, S. I.; Jung, D.; Hwang, H. J.; Lim, C.; Bae, S.; Park, O. K.; Tschabrunn, C. M.; Lee, M.; Bae, S. Y.; Yu, J. W.; Ryu, J. H.; Lee, S.-W.; Park, K.; Kang, P. M.; Lee, W. B.; Nezafat, R.; Hyeon, T.; Kim, D.-H., Highly conductive, stretchable and biocompatible Ag–Au core–sheath nanowire composite for wearable and implantable bioelectronics. *Nature Nanotechnology* **2018**, *13* (11), 1048-1056.
36. Yeh, Y.-C.; Czeran, B.; Rotello, V. M., Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale* **2012**, *4* (6), 1871-1880.
37. Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M., Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (5), 2739-2779.
38. Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G., Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Analytical Chemistry* **2007**, *79* (11), 4215-4221.
39. Zhou, J.; Ralston, J.; Sedev, R.; Beattie, D. A., Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *331* (2), 251-262.
40. Martinsson, E.; Shahjamali, M. M.; Large, N.; Zaraee, N.; Zhou, Y.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A.; Aili, D., Influence of Surfactant Bilayers on the Refractive Index Sensitivity and Catalytic Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles. *Small* **2016**, *12* (3), 330-342.
41. El-Sayed, M. A., Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34* (4), 257-64.
42. Zhang, D.; Gökce, B.; Barcikowski, S., Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (5), 3990-4103.
43. De Anda Villa, M.; Gaudin, J.; Amans, D.; Boudjada, F.; Bozek, J.; Evaristo Grisenti, R.; Lamour, E.; Laurens, G.; Macé, S.; Nicolas, C.; Papagiannouli, I.; Patanen, M.; Prigent, C.; Robert, E.; Steydli, S.; Trassinelli, M.; Vernhet, D.; Lévy, A., Assessing the Surface Oxidation State of Free-Standing Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation. *Langmuir* **2019**, *35* (36), 11859-11871.
44. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959**, *155* (2), 206-222.
45. Aldeek, F.; Muhammed, M. A. H.; Palui, G.; Zhan, N.; Mattoussi, H., Growth of Highly Fluorescent Polyethylene Glycol- and Zwitterion-Functionalized Gold Nanoclusters. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2509-2521.
46. Kibis, L. S.; Stadnichenko, A. I.; Koscheev, S. V.; Zaikovskii, V. I.; Boronin, A. I., Highly Oxidized Palladium Nanoparticles Comprising Pd⁴⁺ Species: Spectroscopic and Structural Aspects, Thermal Stability, and Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (36), 19342-19348.

47. Ono, L. K.; Roldan Cuenya, B., Formation and Thermal Stability of Au₂O₃ on Gold Nanoparticles: Size and Support Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (12), 4676-4686.
48. Pireaux, J. J.; Liehr, M.; Thiry, P. A.; Delrue, J. P.; Caudano, R., Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: II. Production of gold oxide in oxygen DC reactive sputtering. *Surface Science* **1984**, *141* (1), 221-232.
49. Coutts, M. J.; Cortie, M. B.; Ford, M. J.; McDonagh, A. M., Rapid and Controllable Sintering of Gold Nanoparticle Inks at Room Temperature Using a Chemical Agent. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (4), 1325-1328.
50. Shi, H.; Asahi, R.; Stampfl, C., Properties of the gold oxides Au₂O₃ and Au₂O: First-principles investigation. *Physical Review B* **2007**, *75* (20), 205125.
51. Chazalviel, J.-N.; Allongue, P., On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (4), 762-764.
52. Bradbury, C. R.; Bünzli, C.; Zhao, J.; Carrara, M.; Kissling, G. P.; Aslan-Guerel, E.; Fermín, D. J., Modulating the Reactivity of Electrode Surfaces by Electrostatic Assembly of Metal Nanoparticles and Quantum Dots. *CHIMIA* **2008**, *62* (10), 841-846.
53. Cea, P.; Martín, S.; González-Orive, A.; Osorio, H. M.; Quintín, P.; Herrer, L., Nanofabrication and Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers Sandwiched between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93* (8), 1441-1445.
54. Kantor-Uriel, N.; Roy, P.; Saris, S.; Kiran, V.; Waldeck, D. H.; Naaman, R., Evidence for Enhanced Electron Transfer by Multiple Contacts between Self-Assembled Organic Monolayers and Semiconductor Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (28), 15839-15845.
55. Chou, A.; Eggers, P. K.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J., Self-Assembled Carbon Nanotube Electrode Arrays: Effect of Length of the Linker between Nanotubes and Electrode. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (8), 3203-3211.
56. Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G., Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Physical Review Letters* **2006**, *97* (2), 026801.
57. Simmons, J. G., Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34* (6), 1793-1803.
58. Gadzuk, J. W.; Plummer, E. W., Field Emission Energy Distribution (FEED). *Reviews of Modern Physics* **1973**, *45* (3), 487-548.
59. Fowler, R. H.; Nordheim, L., Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1928**, *119* (781), 173-181.
60. Gibson, C. T.; Alastair Smith, D.; Roberts, C. J., Calibration of silicon atomic force microscope cantilevers. *Nanotechnology* **2005**, *16* (2), 234.

Capítulo 4 - Dispositivos electrónicos moleculares de base carbonosa



Capítulo 4 - Dispositivos electrónicos moleculares de base carbonosa

4.1 – Introducción

Durante la última década, la posibilidad de fabricar dispositivos electrónicos moleculares de tipo sándwich sin la presencia de metales ha atraído la atención de diferentes grupos de investigación,^{1,2} y entre ellos el nuestro. Aunque en la introducción se han explicado las ventajas de estos dispositivos, es importante recordar aquí algunas de ellas, como por ejemplo evitar el proceso de desactivación inducido por metales, conocido como “*quenching*”, que dificulta e incluso imposibilita procesos optoelectrónicos para aplicaciones en el campo de la optoelectrónica molecular.³ Otro aspecto relevante, es la fabricación de dispositivos transparentes, flexibles, e incluso biocompatibles. Finalmente, ser capaces de fabricar dispositivos electrónicos a partir de materiales basados en carbono (siempre que se diseñen procesos de síntesis y ensamblado sostenibles), prescindiendo de sustancias caras, escasas y potencialmente nocivas abre la puerta a una tecnología más barata, limpia y que minimizaría la basura electrónica.

Como se ha observado en el capítulo 3, para fabricar con éxito un dispositivo electrónico molecular de tipo sándwich sin la presencia de cortocircuitos se requiere: una película orgánica compacta y una técnica de deposición del electrodo superior que no dañe esta. Una de las técnicas más utilizadas durante los últimos 20 años para formar una película compacta sobre electrodos carbonosos ha sido la del *electrografting*, con la especial relevancia de las sales de diazonio.⁴⁻⁸ Aunque la técnica del *electrografting* ha sido presentada en el capítulo 2 junto a un resumen de su evolución, es importante remarcar varios avances importantes de estos últimos 15 años: en el año 2008, Daniel Bélanger y Stève Baranton propusieron el proceso de *electrografting* “*in situ*” para sales de diazonio en medio aprótico;⁹ en ese mismo año, J. Pinson propuso la utilización de grupos voluminosos como tertbutilos para evitar la formación de multicapas, consiguiéndolo gracias al impedimento estérico de dichos grupos;⁶ más tarde en el año 2013¹⁰ y 2015,¹¹ McCreery y Greenwood, respectivamente, utilizaron la metodología del impedimento estérico para estudiar en detalle el proceso de *electrografting* de sales de diazonio sobre HOPG y la posibilidad de hacer química “*click*” sobre la película orgánica; mientras que en el año 2021, Jérôme Médard consiguió incrementar el número de moléculas covalentemente unidas a la superficie del HOPG combinando la técnica del *electrografting* con la técnica de Langmuir-Blodgett.¹² Estos avances han posicionado la técnica de *electrografting* como una de las herramientas de deposición de películas orgánicas más robustas, ya que permite formar enlaces covalentes película-sustrato con un grado de control muy significativo.

Con estos antecedentes, el objetivo de este capítulo es la fabricación y caracterización de dispositivos electrónicos moleculares de tipo sándwich de base carbonosa de áreas grandes (tanto electrodo superior como inferior) con un alto rendimiento (minimizar la presencia de cortocircuitos). Para lograr este objetivo, el capítulo consta de una primera parte donde se desarrolla la deposición, optimización y

caracterización de una monocapa orgánica sobre el electrodo carbonoso de HOPG, utilizando la técnica de *electrografting* para su deposición. Posteriormente, se describe la deposición y caracterización de distintos materiales de base carbonosa sobre la capa orgánica junto a su metodología.

4.2 – Deposición, optimización y caracterización de la monocapa orgánica de -OPEH.

El objetivo de esta primera parte es obtener una monocapa orgánica compacta que sirva de plataforma para la deposición de diversos electrodos superiores carbonosos que se presentarán en secciones posteriores. En los próximos apartados se describe la deposición, optimización y caracterización del proceso de *electrografting* de la molécula de 4-(4-(4-(trimetilsililetinil)feniletinil)feniletinil)anilina (Figura 4.2), denominada en esta tesis doctoral como NOPETMS, sobre HOPG. La metodología general que se ha seguido para la fabricación de las monocapas sobre el electrodo de HOPG se ilustra en la Figura 4.1.

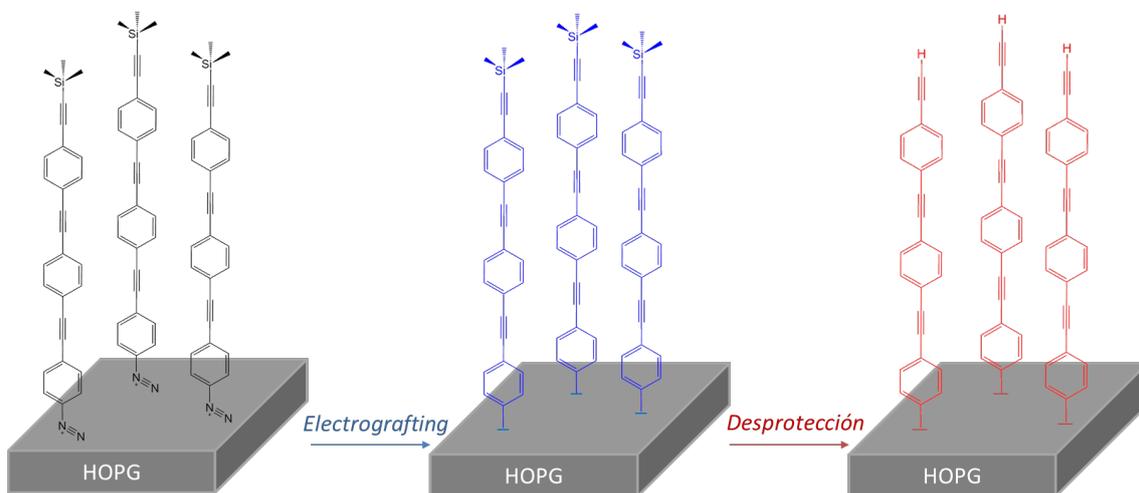


Figura 4.1. Esquema del proceso de fabricación del sistema HOPG/OPEH.

Como se ha comentado, la molécula a utilizar es la denominada NOPETMS (Figura 4.2), sintetizada en el laboratorio del Profesor Paul J. Low de la *Western Australia University*.¹³

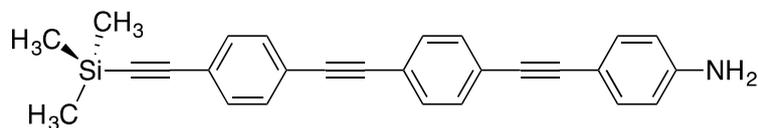


Figura 4.2. Estructura química de la molécula de 4-(4-(4-(trimetilsililetinil)feniletinil)feniletinil)anilina (NOPETMS).

En la estructura de la molécula hay tres aspectos reseñables:

1º- La estructura central es un oligofeniletinileno (OPE) el cual presenta una importante deslocalización de los electrones, lo que facilita el paso de estos de un extremo a otro de la molécula a modo de cable molecular.¹⁴

2º- El grupo terminal amina, $-NH_2$, permite generar una sal de diazonio, $-N_2^+$, que posibilitará un proceso de *electrografting* sobre el electrodo de HOPG.

3º- El grupo protector trimetilsilano ($-TMS$), $-Si(CH_3)_3$, protege estéricamente las posiciones orto del anillo aromático más cercano frente a los radicales formados durante el proceso de *electrografting*.^{15, 16} Este grupo protector es esencial para favorecer la formación de una monocapa sobre la superficie en vez de obtener un crecimiento 3D.

Un aspecto clave antes de comenzar con el proceso de deposición es que la superficie del HOPG debe estar completamente limpia antes de emplearla como electrodo en el proceso de *electrografting*. El proceso seguido para ello se describe a continuación. Primero, si el sustrato se ha utilizado con anterioridad, éste se introduce en una disolución de agua Milli-Q y ácido nítrico en relación 1:1, la cual es sometida a ultrasonidos durante 3 minutos. Este proceso elimina el material orgánico tanto de la superficie como de los bordes además del material que haya quedado entre las capas superiores del HOPG. Posteriormente, éste se exfolia con celo varias veces hasta obtener una superficie virgen, no contaminada por agentes externos.

Antes de realizar el proceso de *electrografting* se necesita reducir el grupo terminal amina en una sal de diazonio. Dicho proceso se realiza en la misma celda electroquímica donde posteriormente se hará el *electrografting*, lo que facilita el proceso experimental y disminuye la probabilidad de degradación de la sal de diazonio. Dicha reacción se describe en el capítulo 2, sección 2.1.1. Para lograr la formación de la sal de diazonio y el subsecuente proceso de *electrografting*, la molécula NOPETMS se disolvió en acetonitrilo. A esta disolución se añadió tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBATF), que será el electrolito durante el proceso de *electrografting*, cuya concentración fue 0,1 M. Además, la proporción reductor:molécula fue 3:1, siendo el reductor nitrito de terbutilo. Esta relación es necesaria para lograr la total reducción del grupo terminal amina y, de este modo, evitar posibles reacciones secundarias entre sales de diazonio y aminas.⁹ Una vez preparada la disolución, la celda se cubre con papel de aluminio para evitar la incidencia de la luz; se agita y se borbotea nitrógeno para eliminar el oxígeno y evitar la entrada de agua ambiental. Tras esperar 30 minutos para que se dé la completa reducción de la amina a sal de diazonio, se introduce el HOPG en la disolución y se realiza el proceso de *electrografting*. Durante este proceso, la sal de diazonio formada “*in situ*” se reduce a nitrógeno en fase gas, dejando un radical arilo que reacciona con la superficie del sustrato HOPG mediante un enlace covalente C-C. Concretamente, este proceso de *electrografting* consistió en ciclos voltamétricos entre +0,4 V y -0,8 V, a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y como electrodo de referencia un electrodo no acuoso de Ag/Ag^+ (0,01 M $AgNO_3$ en ACN).

En la Figura 4.3 se muestran los voltamogramas de 3 ciclos de *electrografting*. Durante el primer ciclo de *electrografting*, se observa un pico de reducción en torno a -0,4 V, correspondiente al proceso de reducción de la sal de diazonio a nitrógeno y formación del radical arilo asociado. En los siguientes ciclos se observa una clara disminución de la corriente debido a una reducción de la superficie electrónica efectiva por el recubrimiento de la superficie del HOPG debido a la deposición de material en los

ciclos anteriores, además de verse un desplazamiento del pico a potenciales más negativos. Este desplazamiento se debe al incremento de energía necesaria para darse la reacción electroquímica al existir una monocapa parcial depositada en el sustrato.

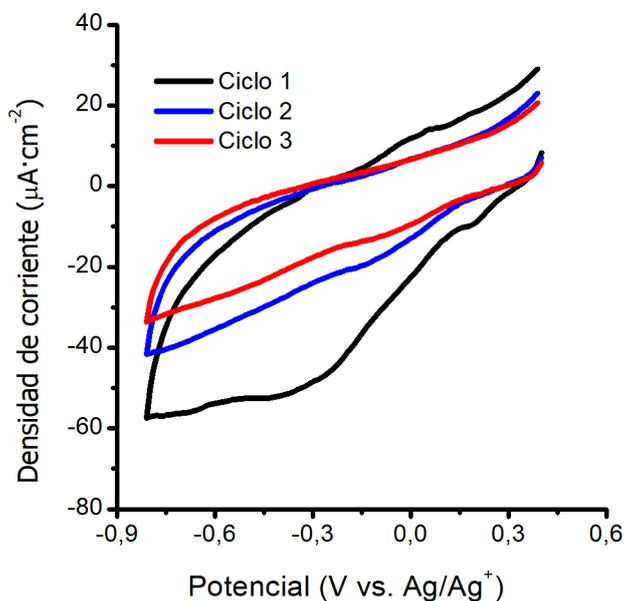


Figura 4.3. Voltamogramas del proceso de *electrografting* de la molécula de NOPETMS.

Se utilizó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para verificar que el proceso de *electrografting* de la sal de diazonio se lleva a cabo, así como para comprobar la posible presencia de compuestos nitrogenados adsorbidos en la superficie del sustrato. Para ello, se obtuvieron los espectros del polvo de la molécula de NOPETMS y el sustrato HOPG/OPETMS. En la Figura 4.4 se puede observar la desaparición de la banda correspondiente al nitrógeno, lo que es indicativo de la ausencia de sales de diazonio o aminas no reaccionadas.¹⁷

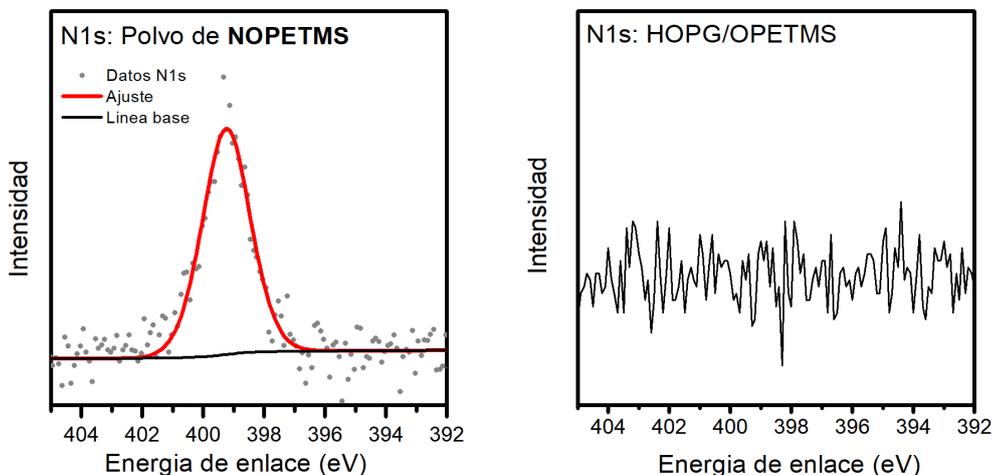


Figura 4.4. Espectro XPS de la región N1s del polvo de NOPETMS (izquierda) y para HOPG/OPETMS (derecha).

El siguiente paso de la metodología general del proceso de formación de la monocapa es eliminar el grupo protector $-TMS$. Como mencionado, la misión de este grupo es la de proteger las posiciones orto del grupo fenilo terminal, evitando así la formación de crecimientos 3D en este grupo fenilo como ya demostraron Leroux y col.¹⁶ Además, se tiene que tener en cuenta que una vez eliminado el grupo $-TMS$ se obtiene la monocapa de $-OPEH$, obteniendo el grupo terminal alquino, que es más reactivo y posee una mayor conductancia.^{13, 18, 19} Asimismo, este grupo terminal abre la puerta a una ulterior funcionalización de la monocapa. Para eliminar el grupo $-TMS$ se incubó el sustrato de HOPG/OPETMS en una disolución 50 mM de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en tetrahidrofurano (THF) durante 90 minutos. Posteriormente, se lava con THF, EtOH y acetona y se seca con una corriente de nitrógeno, obteniéndose así el HOPG modificado covalentemente con la monocapa, HOPG/OPEH. Para comprobar que se eliminó totalmente el grupo $-TMS$ se realizaron experimentos de XPS comparando muestras de HOPG/OPEH y HOPG/OPETMS analizando el pico correspondiente al Si2p. Como se puede observar en la Figura 4.5, una vez se realiza el proceso de eliminación el pico asociado al silicio desaparece.

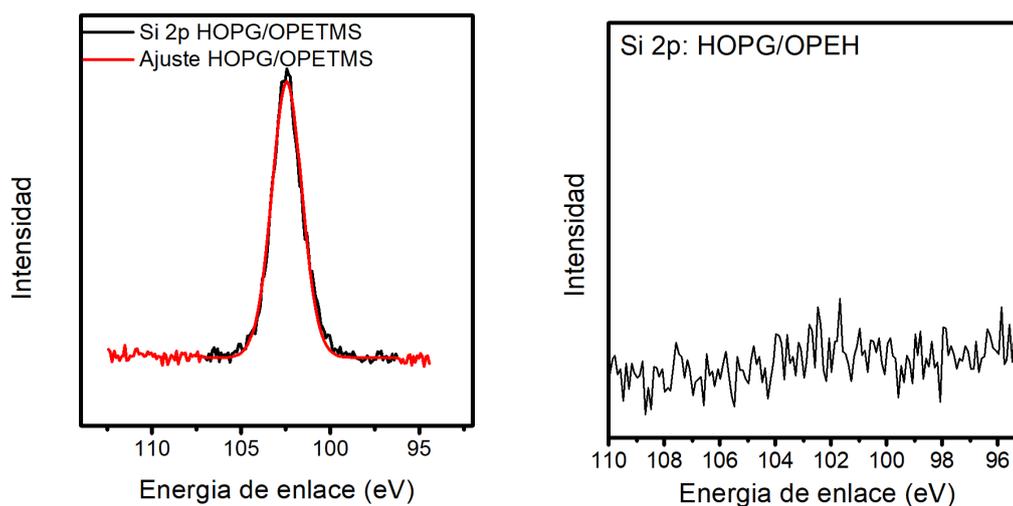


Figura 4.5. Espectros XPS de HOPG/OPETMS (izquierda) y HOPG/OPEH (derecha).

Una vez demostrada la eficiencia del proceso de *electrografting*, así como la eliminación del grupo TMS, se optimizaron las condiciones de reacción para maximizar el recubrimiento superficial de la monocapa sobre el HOPG evitando la formación de multicapas. En los experimentos iniciales se fijó el número de ciclos de *electrografting* en 3, ya que un incremento de los ciclos conllevaba la formación de multicapas. Además, se empleó una concentración inicial de la molécula de NOPETMS de 0,25 mM. Para optimizar las condiciones de reacción, se determinó de forma indirecta el grado de homogeneidad y empaquetamiento de la monocapa mediante la técnica de voltametría cíclica empleando dos sondas redox: ferrocianuro y dopamina. El ferrocianuro, como ya se ha comentado en el apartado 2.3.1 del capítulo 2, lo consideraremos una sonda redox de esfera interna - ya que es sensible a la superficie de electrodos carbonosos - aunque su mecanismo de transferencia electrónica sea de esfera externa. En este sentido, el

ferrocianuro se utilizará para estudiar la permeabilidad de los iones a través de monocapas soportadas sobre electrodos carbonosos.²⁰ El estudio del electrodo modificado con la monocapa analizando la respuesta ante esta sonda redox ayudará a detectar la presencia de huecos y defectos de un tamaño similar a la sonda. Por otro lado, el proceso de oxidación/reducción $2H^+/2e^-$ de la dopamina está catalizado mediante la adsorción de esta sobre superficies carbonosas. Esto implica que la dopamina será capaz de detectar huecos y defectos de un tamaño más pequeño (por lo que podríamos decir que es una sonda redox más “sensible” a estos). Además, debido a que la dopamina necesita adsorberse en la superficie del electrodo para que se lleve a cabo el proceso de oxidación/reducción, el estudio del comportamiento electroquímico de esta molécula se podrá utilizar para valorar como de compacta es la monocapa.^{21, 22}

Como se puede observar en la Figura 4.6, la monocapa de -OPEH depositada sobre HOPG por *electrografting* resulta en un bloqueo significativo, aunque no total, de la señal electroquímica, tanto cuando se utiliza la sonda de ferrocianuro como la de dopamina. Esto se debe a que la presencia de huecos y defectos en la monocapa permite el proceso de transferencia electrónica con la sonda redox.

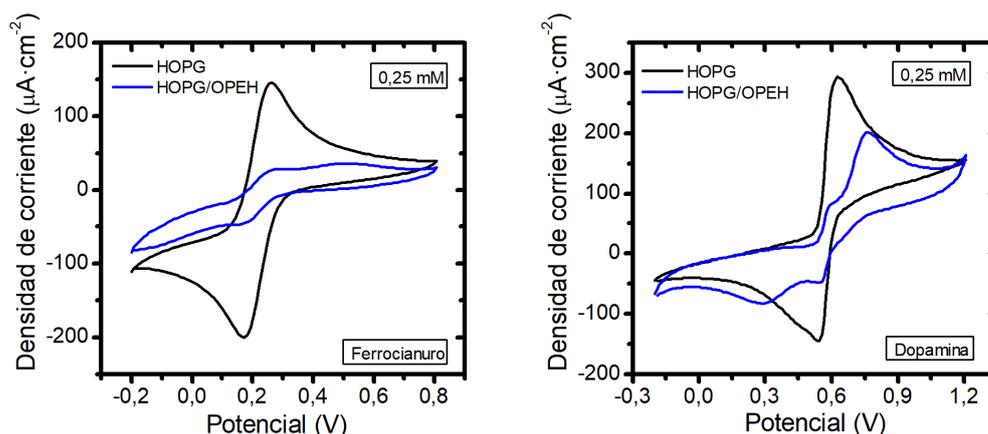


Figura 4.6. Voltamograma cíclico de HOPG (negro) y HOPG/OPEH (azul) en ferrocianuro potásico 1 mM y 0,1 M KCl (izquierda) y dopamina 1 mM en 0,1 M H₂SO₄ (derecha). Todos los voltamogramas se registraron a una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹.

Si analizamos detenidamente el voltamograma de HOPG/OPEH con ferrocianuro (Figura 4.7), podemos observar de manera más clara la presencia de dos tipos de picos de oxidación/reducción.

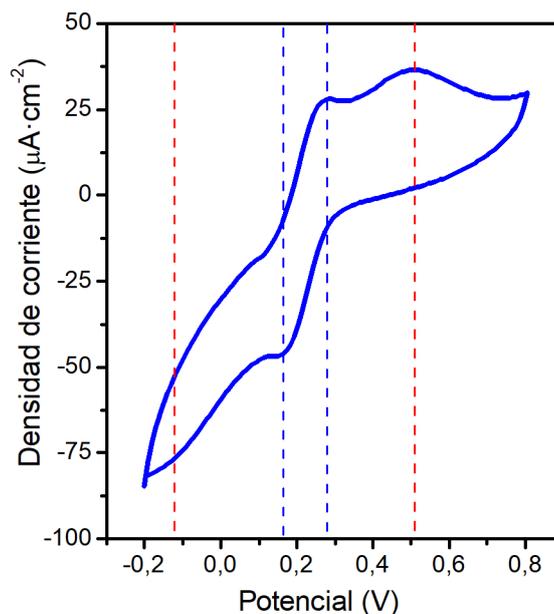


Figura 4.7. Voltamograma cíclico de HOPG/OPEH en ferrocianuro.

Para analizar el voltamograma se debe tener en cuenta que la sonda redox de ferrocianuro es sensible a la superficie de electrodos carbonosos, con un proceso de transferencia electrónica de esfera externa, como se ha comentado. Esto implica que el proceso electroquímico de oxidación/reducción tiene lugar a través del plano donde se encuentran las moléculas de disolvente que existen entre la sonda redox y el electrodo. Este plano se denomina plano externo de Helmholtz (PEH).²³ El pico de oxidación/reducción en torno a 0,2 V tiene una separación entre picos pequeña, en torno a 0,1 V, lo que es indicativo de un proceso reversible. Además, si comparamos la posición de los picos respecto al voltamograma del HOPG libre de la Figura 4.6, podemos observar que no existe un desplazamiento en el potencial. Por tanto, podemos suponer que este tipo de reacción electroquímica corresponde con la interacción directa de la sonda redox con la superficie libre del HOPG, situación 2 del esquema de la Figura 4.8. Sin embargo, el pico de oxidación/reducción de los extremos, marcado por las dos líneas discontinuas rojas, exhibe una separación de picos muy grande, lo que indica un proceso más irreversible. Por otro lado, al comparar la posición de los picos con el voltamograma del HOPG de la Figura 4.6, podemos observar un desplazamiento importante de estos. Esto implica que la reacción electroquímica se lleva a cabo con una energía muy superior a la de la situación anterior. Por tanto, podemos suponer que este proceso tiene lugar a través de la transferencia electrónica de tipo túnel del HOPG a la sonda redox de ferrocianuro, (Figura 4.8, situación 1).

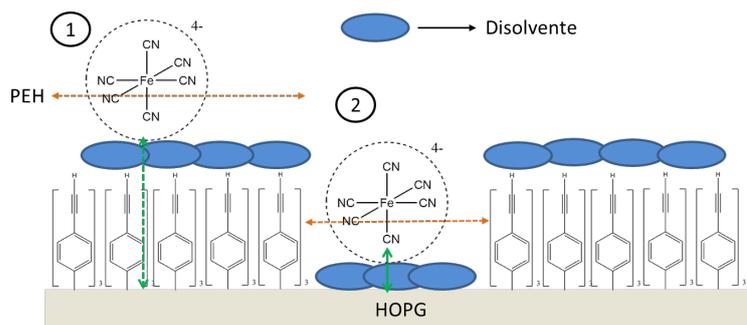


Figura 4.8. Esquema de las situaciones posibles a través de las cuales se produce la transferencia electrónica HOPG-Ferrocianuro: 1) Túnel desde el HOPG a la sonda redox a través de la monocapa. 2) Intercambio electrónico directo HOPG-sonda.

Finalmente, debido a que la intensidad del pico de la situación 2 es muy baja en comparación con el pico del voltamograma en HOPG de la Figura 4.6, podemos concluir que el número de defectos que existen en la monocapa es detectable, pero no en gran número.

Por otro lado, si se analiza el voltamograma obtenido tras la utilización de la sonda redox de dopamina (Figura 4.9) se pueden apreciar dos picos cuya intensidad y forma son diferentes a los del ferrocianuro. En este caso, al ser la dopamina una sonda redox cuyo mecanismo de transferencia electrónica es de esfera interna, esta se da directamente entre el electrodo y la sonda redox, es decir, a través del plano interno de Helmholtz (PIH). Esto obliga a la dopamina a adsorberse sobre la superficie del HOPG para dar lugar a las reacciones electroquímicas de oxidación/reducción de la molécula.

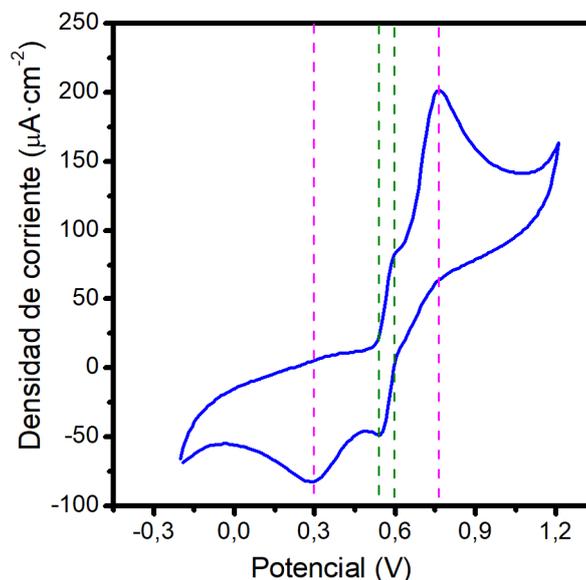


Figura 4.9. Voltamograma cíclico de HOPG/OPEH en dopamina de la Figura 4.6 ampliado.

Al analizar el voltamograma de HOPG/OPEH en dopamina (Figura 4.9), podemos apreciar que al igual que en el ferrocianuro, aparece un pico de oxidación/reducción

central con poca separación de picos entre sí. Por otro lado, existe un leve desplazamiento en el valor del potencial al compararlo con el pico de oxidación/reducción del HOPG en dopamina (Figura 4.6). Esto implica que, al igual que con el ferrocianuro, existen agujeros o defectos pequeños donde la dopamina se puede adsorber y dar un proceso electroquímico eficiente con una baja energía. Sin embargo, debido a que la densidad de corriente asociada a estos picos es pequeña, su número no es elevado. Por otro lado, a diferencia del ferrocianuro, los picos de oxidación/reducción que aparecen marcados por las líneas discontinuas moradas son muy intensos y menos anchos que en el caso del ferrocianuro, además de que su desplazamiento del potencial de estos picos es inferior. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que la dopamina solo puede dar procesos electroquímicos si se encuentra adsorbida en la superficie del HOPG, estos picos se asocian a moléculas de dopamina que han difundido a través de la monocapa de -OPEH (situación 3 del esquema de la Figura 4.10). Estos resultados indican que la monocapa no es tan compacta como para evitar completamente el proceso de difusión de la dopamina a través de ella ya que la intensidad de estos picos es muy elevada.

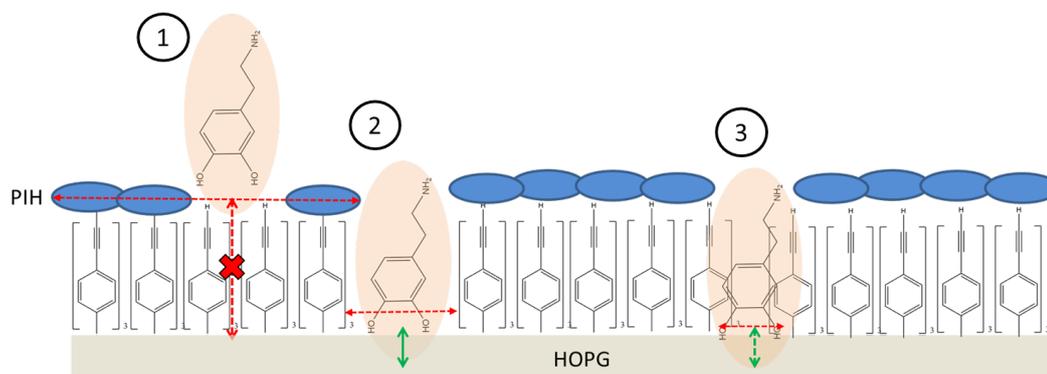


Figura 4.10. Esquema de las tres posibles situaciones en las que puede tener lugar el proceso de transferencia electrónica HOPG-dopamina: 1) Intercambio no exitoso. 2) Intercambio electrónico directo HOPG-sonda. 3) Difusión de la sonda a través de la capa orgánica.

Se obtuvieron imágenes de AFM de la monocapa de HOPG/OPEH, analizando varias zonas de la muestra. En la Figura 4.11 se observa una imagen representativa del estudio, donde se puede apreciar una importante presencia de huecos en la monocapa, obteniendo un recubrimiento del 58,7%. Estos huecos tienen un tamaño bastante significativo lo que está en consonancia con las observaciones de la voltametría cíclica con la sonda de ferrocianuro (la posición del pico prácticamente no varía respecto al electrodo desnudo, lo que indica que el tamaño de los huecos en la monocapa es grande) y con la sonda dopamina cuya señal indica claramente que esta contacta directamente con el electrodo.

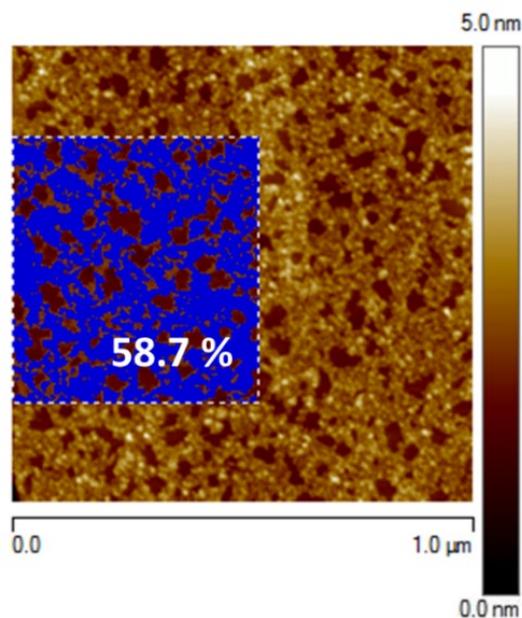


Figura 4.11. Imagen de AFM de HOPG/OPEH con una concentración 0,25 mM de NOPETMS durante el proceso de *electrografting*. La zona en azul corresponde a una máscara de altura para determinar el recubrimiento superficial (*bearing analysis*).

Teniendo en cuenta estos resultados, se valoraron distintas estrategias para tratar de aumentar la densidad superficial de la película. Es obvio que al eliminar el grupo -TMS, la película resultante no sería excesivamente compacta debido a que este grupo es voluminoso en comparación con el esqueleto de -OPE- y esto dará lugar a una cierta distancia entre moléculas en la película que no se podrá minimizar, salvo que se prescindiera del -TMS. Por otro lado, es bien sabido que el HOPG es un electrodo muy inerte en comparación con otros electrodos carbonosos como el electrodo de carbono vidrioso o las películas fotoprotectoras pirolizadas (PPF), por lo que sospechamos que muchas de las moléculas que se encontraban en la superficie estaban fisisorbidas, en vez de estar formando un enlace C-C por el proceso de *electrografting*. Esto resultaría en que muchas moléculas están ocupando un espacio durante el proceso de *electrografting* que, posteriormente al terminar el proceso y lavar el sustrato, se eliminarían, dando lugar a una gran cantidad de huecos. Por ello, el siguiente paso fue introducir un procedimiento de limpieza entre cada ciclo de *electrografting* que removiese el material fisisorbido. Este procedimiento consistió en lavar con ACN el sustrato e introducirlo en un baño de ultrasonidos con ACN, etanol y acetona durante 5 minutos cada uno. Este proceso de limpieza en ultrasonidos aseguraría que las moléculas fisisorbidas que se adhieren a la superficie entre ciclo y ciclo se eliminen, dejando huecos libres para que el *electrografting* se siga llevando a cabo en la superficie libre del HOPG.

Se caracterizó la película depositada tras este procedimiento por AFM y tras obtener varias imágenes en diferentes partes de la muestra, se observó un incremento del recubrimiento de la monocapa hasta el 71,2% (Figura 4.12). Esto implicaba que la hipótesis anterior se había confirmado.

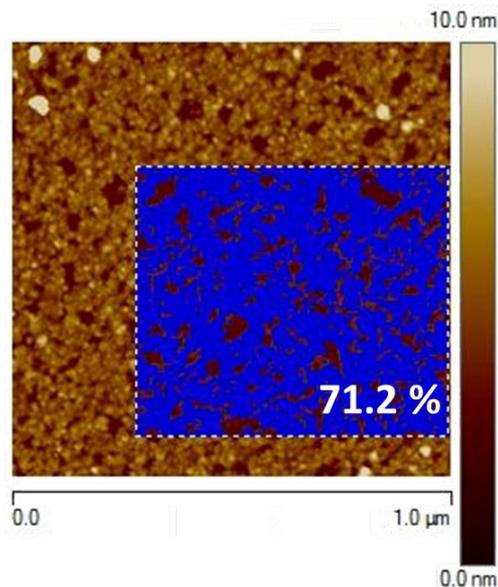


Figura 4.12. Imagen de AFM de HOPG/OPEH con una concentración 0,25 mM de NOPETMS durante el proceso de *electrografting* aplicando un lavado entre ciclo y ciclo voltamétrico. La zona en azul corresponde a una máscara de altura para determinar el recubrimiento superficial (*bearing analysis*).

A pesar de la mejora evidente, el número de huecos seguía siendo alto, por lo que se buscó otra manera de optimizar aún más la compactación de la película. Por ello, se incrementó la concentración de la molécula de NOPETMS en disolución, pasando de 0,25 mM a 2,5 mM, modificando también la proporción de reductor (0,75 mM a 7,5 mM) para mantener la relación 3:1 reductor:molécula. Como se observa en el voltamograma obtenido tras la utilización de la sonda redox de ferrocianuro en la Figura 4.13 (izquierda), con una concentración de molécula de 2,5 mM y tras aplicar el proceso de limpieza, la deposición de la monocapa resulta en una reducción importante de la corriente en los picos de reducción y oxidación de la sonda redox en comparación con el electrodo desnudo. Sin embargo, aún se pueden apreciar dichos picos de oxidación/reducción, lo que indica la presencia de huecos o defectos.

Por otro lado, si observamos el voltamograma obtenido tras utilizar la sonda redox de dopamina en la Figura 4.13 (derecha) se puede observar una disminución muy significativa de la corriente en los picos de oxidación y reducción de la sonda redox adsorbida cuando está presente la monocapa frente a lo que sucede cuando se tiene la superficie desnuda de HOPG (y también si la comparamos con el *electrografting* realizado empleando la disolución 0,25 mM de NOPETMS), lo que implica una menor densidad de huecos y defectos en la monocapa. Por otro lado, se observa un importante desplazamiento de los picos de oxidación y reducción de la dopamina no adsorbida que ha logrado penetrar en la monocapa junto a una reducción de la densidad de corriente, indicadores de que la monocapa es más compacta que en el caso de las monocapas preparadas a partir de una concentración más baja de NOPETMS. Por todo ello, los estudios electroquímicos con estas sondas redox nos indican que tenemos una monocapa más compacta con una menor presencia de huecos y defectos.

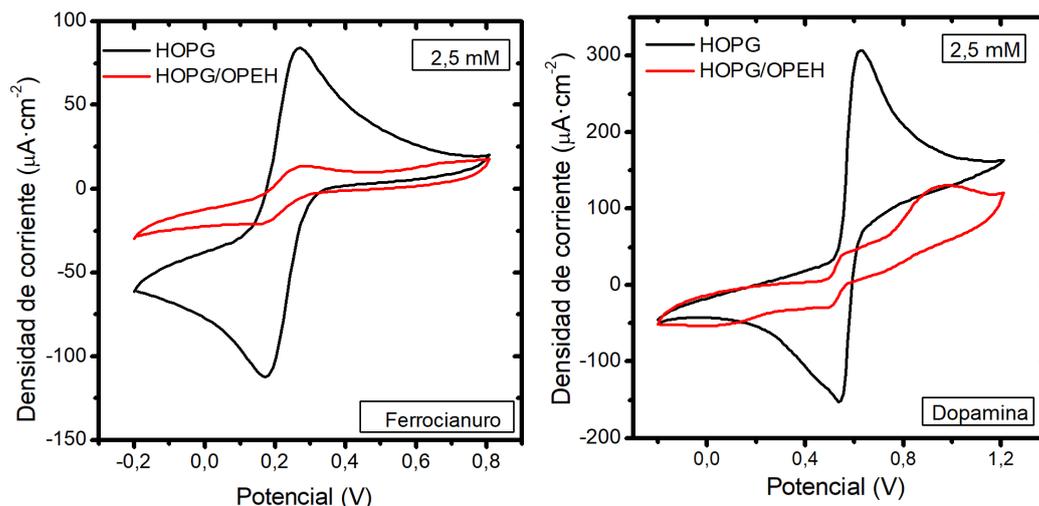


Figura 4.13. Voltamograma cíclico de HOPG (negro) y HOPG/OPEH (rojo) en ferrocianuro potásico 1 mM y 0,1 M KCl (izquierda) y dopamina 1 mM en 0,1 M H₂SO₄ (derecha). Todos los voltamogramas se registraron a una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹.

Se volvieron a caracterizar estas monocapas por AFM y se observó un incremento del recubrimiento de la monocapa hasta el 86,9% (Figura 4.14).

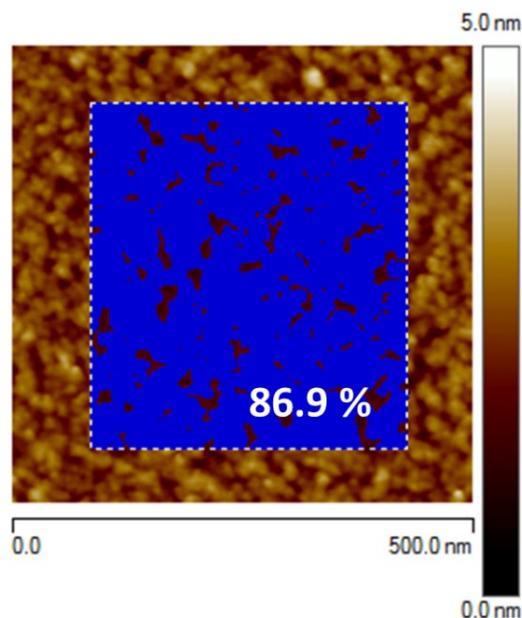


Figura 4.14. Imagen de AFM de HOPG/OPEH con una concentración 2,5 mM de NOPETMS durante el proceso de *electrografting* aplicando un lavado entre ciclo y ciclo voltamétrico. La zona en azul corresponde a una máscara de altura para determinar el recubrimiento superficial (*bearing analysis*).

La altura de las películas así preparadas se determinó mediante experimentos de rascado de la superficie con el AFM. Como se puede observar en el perfil y el histograma de alturas de la Figura 4.15, el espesor de la capa es de $2,1 \pm 0,2$ nm, lo que coincide con

la longitud teórica de la molécula (2,1 nm, calculado por Spartan 08 V1.0.0). Esto indica que se obtiene una monocapa y, además, que las moléculas se organizan de forma prácticamente perpendicular con respecto a la superficie del HOPG.

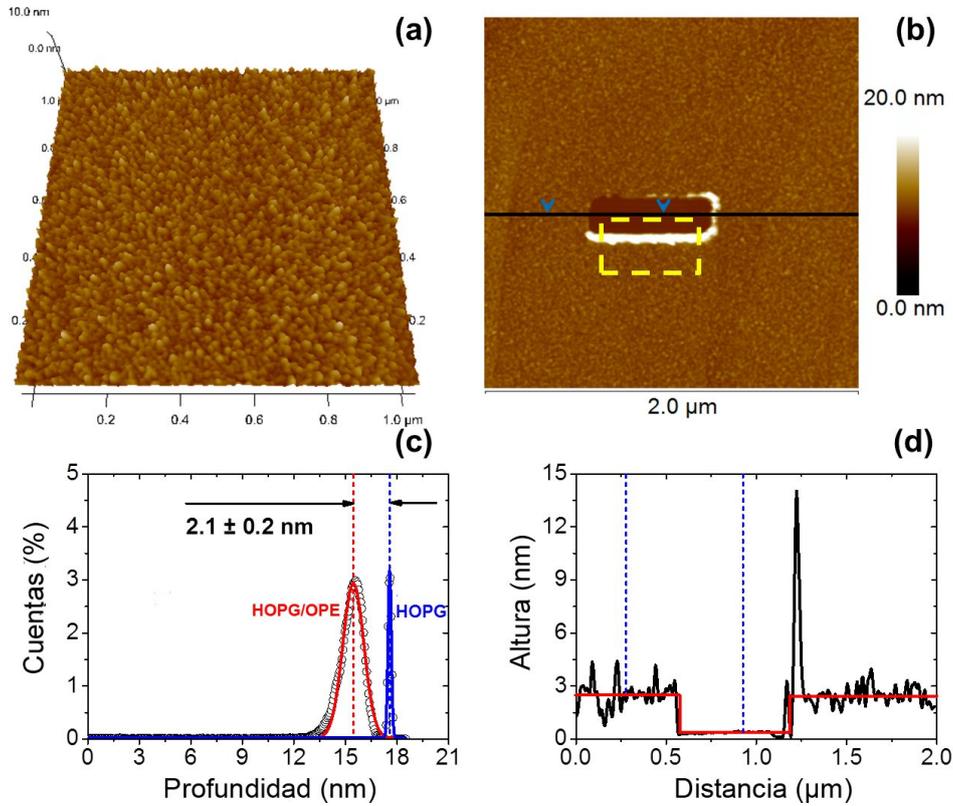


Figura 4.15. a) Imagen topográfica obtenida mediante AFM para HOPG/OPEH. b) Imagen AFM correspondiente a un rascado con la punta de $500 \times 125 \text{ nm}^2$. c) Histograma de las alturas correspondiente al área amarilla punteada en la Figura b de $400 \times 100 \text{ nm}^2$, mostrando la distribución de los valores de profundidad asociados al HOPG en azul y la monocapa orgánica en rojo. d) Perfil representativo de la zona de rascado (línea negra en b).

La superficie del HOPG (Figura 4.16) presenta un valor RMS de la rugosidad de $0,07 \pm 0,02 \text{ nm}$, consistente con un sustrato de baja rugosidad y densidad de defectos, característico de superficies carbonosas sp^2 .²⁴ En cambio, la RMS de la rugosidad para el HOPG/OPEH es de $0,48 \pm 0,05 \text{ nm}$, valor similar al que se obtuvo para una monocapa homogénea depositada por Langmuir-Blodgett.²⁵

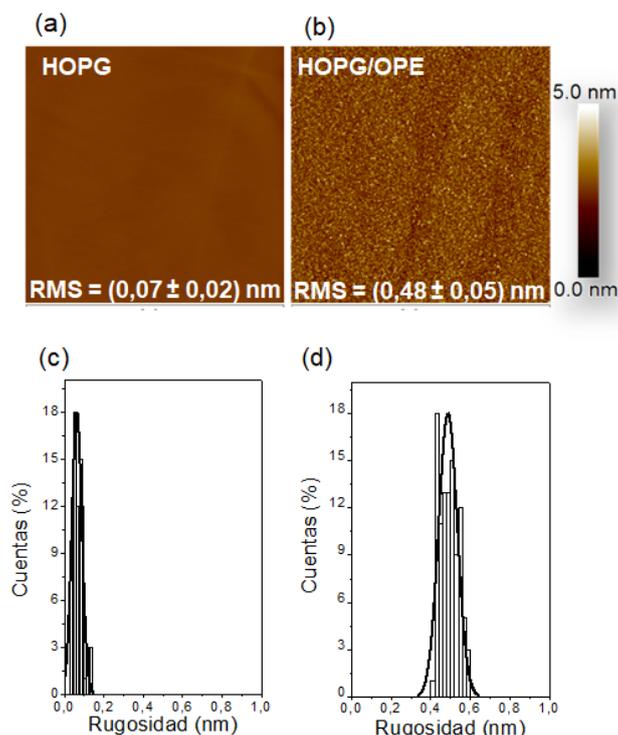


Figura 4.16. a) Imagen topográfica obtenida mediante AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ que muestra la topografía de HOPG. b) Imagen AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ para HOPG/OPEH. c) Histograma de la rugosidad (RMS) obtenida para el sustrato de HOPG. d) Histograma de la rugosidad (RMS) determinado para el sustrato de HOPG/OPEH.

Finalmente, se analizaron los sustratos de HOPG y HOPG/OPEH utilizando espectroscopía Raman (Figura 4.17). El espectro Raman del HOPG se caracteriza por las bandas G y 2D, teniendo en cuenta que la banda D indica la presencia de defectos Csp^3 en la superficie.^{11,26} De este modo, la relación I_D/I_G da cuenta de la eficiencia del proceso de *electrografting*. Como se puede observar en la Figura 4.17, existe un cambio significativo en la banda D producido por la modificación estructural en la superficie del HOPG debido a la rehibridación a Csp^3 desde Csp^2 , asociado a la funcionalización covalente de la superficie por *electrografting*.

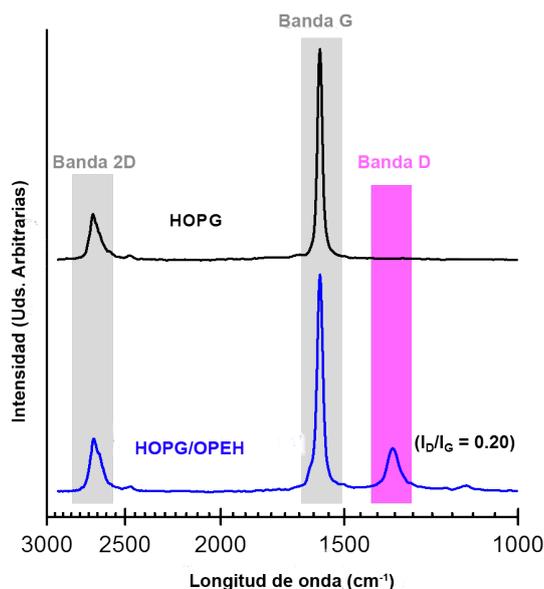


Figura 4.17. Espectro Raman de HOPG (arriba) y HOPG/OPEH (abajo).

El valor obtenido $I_D/I_G = 0,20$, si se compara con otros resultados de la literatura como por ejemplo el obtenido por J. Greenwood y otros en 2015 y 2017,^{11, 27} da cuenta de un proceso de *electrografting* muy eficiente. Concretamente, estos autores utilizan una sal de 3,5-bis-terbutilbencenodiazonio y se observa que incluso con concentraciones de 10 mM de la molécula no obtienen una relación superior a $I_D/I_G = 0,10$. Esto es indicativo de que en nuestro sistema se ha producido una funcionalización importante de la superficie del HOPG. Sin embargo, tal y como habíamos comentado en el capítulo de la introducción, Jérôme Médard y col. consiguieron obtener un $I_D/I_G = 0,5$ en el año 2021, combinando el proceso de *electrografting* con la técnica de Langmuir-Blodgett utilizando la molécula de octadecilamina.¹²

4.3 – Química “click” y análisis de Laviron

Debido a que la monocapa de -OPEH muestra un grupo terminal alquino ($-C\equiv CH$), es posible una ulterior funcionalización de la película. Así, se puede emplear una metodología bien establecida en la literatura como la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen entre alquinos y azidas catalizada por cobre (I), conocida como CuAAC (Figura 4.18).^{10, 16, 28}

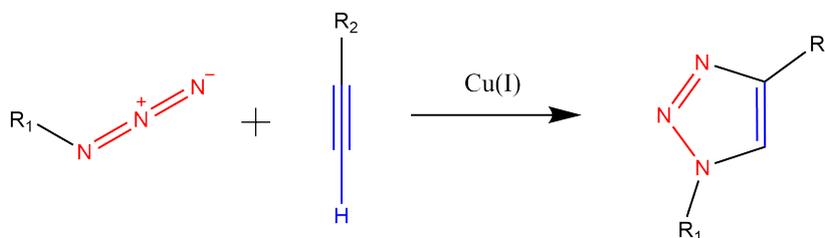


Figura 4.18. Reacción de la cicloadición de Huisgen.

Si se añade un grupo ferroceno en la azida (Figura 4.19, molécula inferior del proceso de reacción) se podría evaluar tanto la cinética de la transferencia electrónica

ferroceno-HOPG a través del –OPEH, como el recubrimiento superficial. Las condiciones generales de la reacción son las siguientes: tras conectarse una línea de vacío entre dos Schlenk secos a 40 °C, en uno de ellos, Schlenk A, se añade sulfato de cobre (II) pentahidratado (0,5 mM), Tris((1-Bencil-4-triazolil)metil)Amina (TBTA) (0,5 mM) y ascorbato de sodio (1 mM) en THF:H₂O en proporción 1:1. Se realizan ciclos de vacío-argón y se mantiene bajo atmósfera inerte y agitación durante 30 minutos. En el otro Schlenk, B, se introducen los sustratos cuyas monocapas van a sufrir la reacción, en un volumen de THF:H₂O en proporción 1:1. Se realizan ciclos de vacío-argón y se cierra el sistema. Finalmente, se añade el contenido del Schlenk A sobre el Schlenk B mediante canulación. El sistema se deja reaccionar durante 24 horas en atmósfera inerte y agitación. Una vez finalizada la reacción los sustratos se lavan con agua Milli-Q, etanol, disolución acuosa saturada en ácido etilendiamintetracético (EDTA) (10 mM), una disolución acuosa de NH₄OH y ACN. En la Figura 4.19 se muestra un esquema del proceso de funcionalización de la monocapa para obtener el sistema HOPG/OPE/TriazolFc.

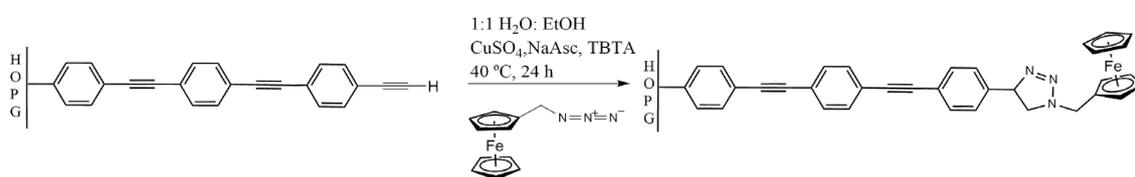


Figura 4.19. Esquema de la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen entre alquinos y azidas catalizada por cobre (I) para el sustrato de HOPG funcionalizado con OPEH para la obtención del dispositivo HOPG/OPEH/TriazolFc.

La funcionalización de la película, siguiendo las condiciones generales descritas en el párrafo anterior,²⁹ fue realizada por la investigadora postdoctoral del grupo, la Dra. I. Lucía Herrer Jiménez.

Para caracterizar la monocapa modificada, HOPG/OPEH/TriazolFc, se realizaron experimentos de voltametría cíclica desde -0,2 V a +0,8 V en una disolución acuosa de KClO₄ 0,1 M a diferentes velocidades de barrido. Como se puede observar en la Figura 4.20 (izquierda), aparece un pico asociado al proceso de oxidación/reducción de la molécula de ferroceno anclada en la molécula de OPEH a través del triazol.⁷ Si se representa la intensidad de los picos anódicos y catódicos de cada voltamograma en función de su velocidad de barrido, se observa una dependencia lineal, indicativo de que la especie redox se encuentra adsorbida en la superficie (Figura 4.20 derecha).³⁰

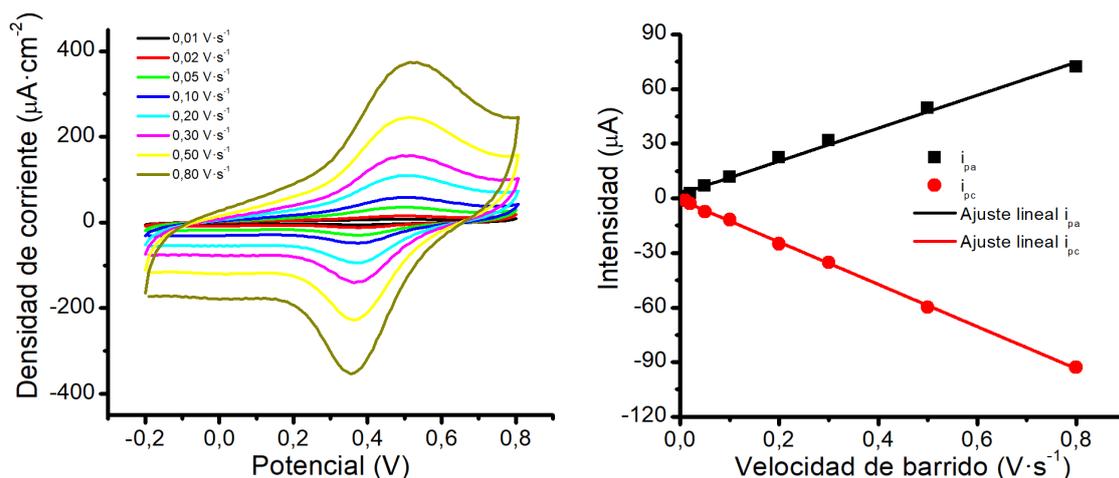


Figura 4.20. Voltamogramas cíclicos registrados usando como electrodo de trabajo HOPG/OPE/TriazolFc en una disolución acuosa 0,1 M KClO_4 a diferentes velocidades de barrido desde 0,01 a $0,80 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (izquierda). El área del electrodo es de $0,45 \text{ cm}^2$. Corriente catódica y anódica frente a la velocidad de barrido (derecha).

Además, es posible calcular el recubrimiento superficial de los grupos ferroceno Γ_{Fc} , a través de la siguiente expresión:³⁰

$$\Gamma_{\text{Fc}} = \frac{4\alpha RT}{F^2 S} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde α es la pendiente correspondiente a la dependencia lineal de I_p frente a la velocidad de barrido, w , R es la constante de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday y S el área del electrodo ($0,45 \text{ cm}^2$). El recubrimiento de moléculas de ferroceno obtenido a partir de los experimentos de voltametría cíclica es de $\Gamma_{\text{Fc}} = 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por otro lado, se puede calcular el recubrimiento teórico de las moléculas de -OPEH sobre el HOPG. Para ello, se considera un modelo geométrico de empaquetamiento hexagonal simple de las moléculas en el plano basal del HOPG. Además, se toma como diámetro molecular el diámetro del grupo -TMS (0,758 nm), que define el espacio de separación entre las moléculas en la monocapa. Bajo estos supuestos, la densidad superficial de moléculas -OPEH, $\Gamma_{\text{teórico}}$, es de $3,34 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$.³¹ Este valor teórico está muy próximo al calculado experimentalmente con el recubrimiento superficial de grupos ferroceno, lo que nos lleva a una fracción de recubrimiento, $\theta = \Gamma_{\text{Fc}}/\Gamma_{\text{teórico}} = 0,91$.⁷

Por otro lado, es interesante obtener la eficiencia de la transmisión electrónica entre el grupo ferroceno y el electrodo inferior a través de la monocapa. Una manera de obtener dicha eficiencia es calcular la constante de transferencia del electrón, k_{ET} , a través del análisis de Laviron.^{32, 33} Éste postula que entre electrodos grafiticos carbonosos como grafeno o HOPG con derivados de ferroceno en metanol, se debería de dar una rápida transmisión electrónica.³⁴

Para llevar a cabo el análisis de Laviron se utiliza la siguiente expresión:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\alpha nFw}{RTk_{ET}} \right) \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde E_p representa el potencial catódico o el potencial anódico, α es el coeficiente de transferencia del electrón, $\alpha = 0,7$ obtenido tras calcular la pendiente del ajuste lineal de la representación de la intensidad del pico de oxidación o reducción a velocidades de barrido altas, por encima de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,³⁵ y w es la velocidad de barrido. Finalmente, $E^{0'}$ es el potencial formal que puede estimarse de la intersección entre las dos rectas, catódica y anódica, de la dependencia lineal entre E_p y w . A continuación, se puede obtener la constante k_{ET} representando la dependencia lineal de $E^{0'} - E_p$ frente a $\ln w$ a velocidades de barrido elevadas (Figura 4.21), obteniendo un valor de $k_{ET} = 2,78 \pm 0,25 \text{ s}^{-1}$. Este valor es un orden de magnitud superior al obtenido para grupos ferroceno covalentemente unidos a una monocapa desordenada de oligofenilenos con un espesor similar situados sobre un electrodo de grafeno 3D.³⁶ Esta diferencia puede interpretarse en términos del sistema altamente conjugado en la monocapa que nos ocupa (-OPE/TriazolFc) y la formación de una monocapa compacta que resulta en velocidades de transferencia electrónica elevadas en comparación con multicapas desordenadas.

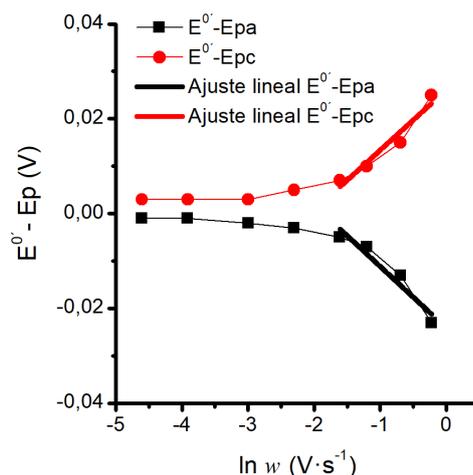


Figura 4.21. Representación de $E^{0'} - E_p$ en función de $\ln w$ para determinar k_{ET} a altas velocidades de barrido.

Finalizada la caracterización del sistema HOPG/OPEH, se puede concluir que se ha conseguido depositar con éxito una monocapa orgánica con un elevado recubrimiento superficial y altamente empaquetada, acompañada de una baja presencia de defectos o huecos. Además, los resultados de la química *click* indican que este tipo de monocapas orgánicas son viables para ser funcionalizadas, lo que puede ser interesante de cara al campo de la química de superficies, fabricación de sensores, etc. Finalizada la caracterización y optimización de la monocapa de -OPEH sobre HOPG, el siguiente paso fue la deposición del electrodo superior con vistas a la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares basados en carbono.

Sección 4.A – Deposición de C-FEBID como electrodo superior

En esta sección se describe el proceso de deposición y caracterización de un electrodo superior de carbono amorfo depositado sobre el sistema HOPG/OPEH, utilizando la deposición inducida por haz focalizado de electrones (“*Focus Electron Beam Induced Deposition*”, FEBID). Este proceso dará como resultado el dispositivo HOPG/OPEH/C-FEBID (Figura 4.A.1), que constará de una monocapa unida covalentemente al HOPG que, además, tiene pocos huecos o defectos y por tanto la probabilidad de formación de cortocircuitos sea escasa o nula al depositar un electrodo superior de carbono.

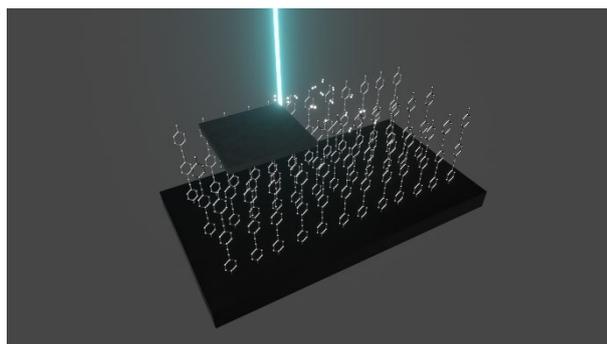


Figura 4.A.1. Ilustración del dispositivo HOPG/OPEH/C-FEBID.

Además, a fin de corroborar los resultados experimentales obtenidos se realizaron modelados moleculares y cálculos teóricos utilizando aproximaciones estructurales que ayudarán a comprender las propiedades eléctricas experimentales obtenidas del dispositivo. En la Figura 4.A.2 se muestra un esquema del proceso de fabricación para la obtención del dispositivo electrónico molecular HOPG/OPEH/C-FEBID:

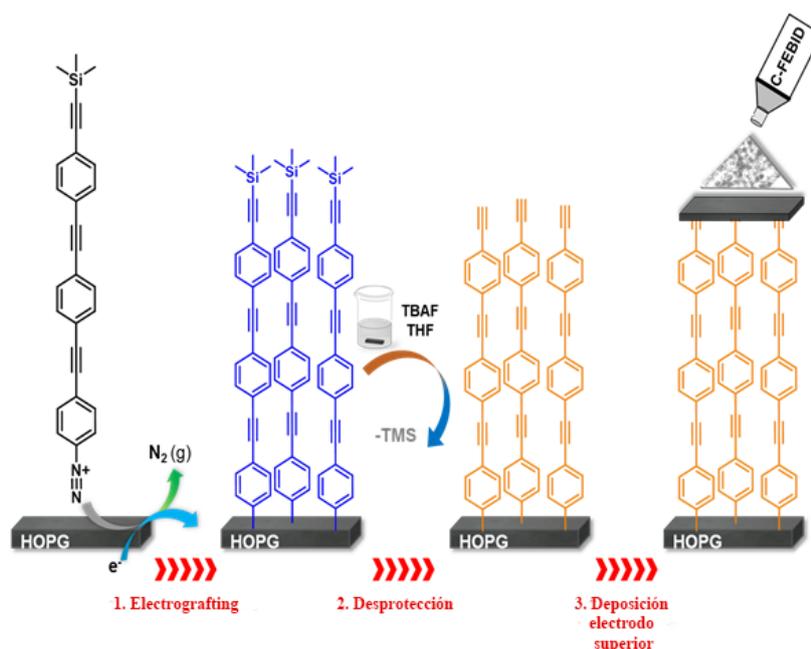


Figura 4.A.2. Esquema de la fabricación del dispositivo HOPG/OPEH/C-FEBID.

4.A.1 – Fabricación y caracterización del electrodo superior de C-FEBID

Como electrodo superior se eligió la deposición de carbono amorfo al objeto de fabricar un dispositivo basado en materiales carbonosos. Para ello, se empleó la técnica de FEBID (capítulo 2, apartado 2.3.1.). Esta técnica ha sido utilizada previamente en nuestro grupo para la fabricación de depósitos de carbono amorfo (C-FEBID) a partir de naftaleno como precursor gaseoso²⁵ y, aunque existen otras técnicas que permiten la deposición de un material similar como la deposición por haz de electrones (e-C), la técnica de C-FEBID tiene una serie de ventajas:

- ✓ No se necesitan máscaras físicas para definir el patrón a depositar.³⁷ El propio haz de electrones es quién define la región donde se produce el depósito.
- ✓ El control sobre la posición del haz de electrones es tan preciso que permite definir perfectamente el tamaño y forma del depósito a la par que la dosis y el tiempo de exposición permiten controlar el espesor del depósito de carbono amorfo en el rango de nanómetros.
- ✓ Las propiedades eléctricas del dispositivo se pueden determinar *in situ* utilizando dos micropuntas eléctricas dentro del propio equipo de *Dual Beam*.

Se depositaron una serie de electrodos de carbono amorfo de 50 nm de espesor sobre un sustrato de HOPG/OPEH, utilizando 5 kV de voltaje del haz de electrones con una corriente de 26 nA. Durante el proceso, el cañón de electrones impacta sobre las moléculas de naftaleno, descomponiéndolas e induciendo el depósito de carbono sobre el sustrato subyacente. Los depósitos así preparados se caracterizaron por AFM confirmando la precisión de la técnica tanto en el espesor como en el área. Como se puede observar en la Figura 4.A.3.c, la altura del depósito de carbono fue de unos 48 nm. Por otro lado, en la Figura 4.A.3.b se puede confirmar que el área del material depositado es similar al área objetivo especificado en el equipo de Dual Beam de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Esto confirma que el área especificada en el equipo concuerda con el área del material depositado sobre la monocapa.

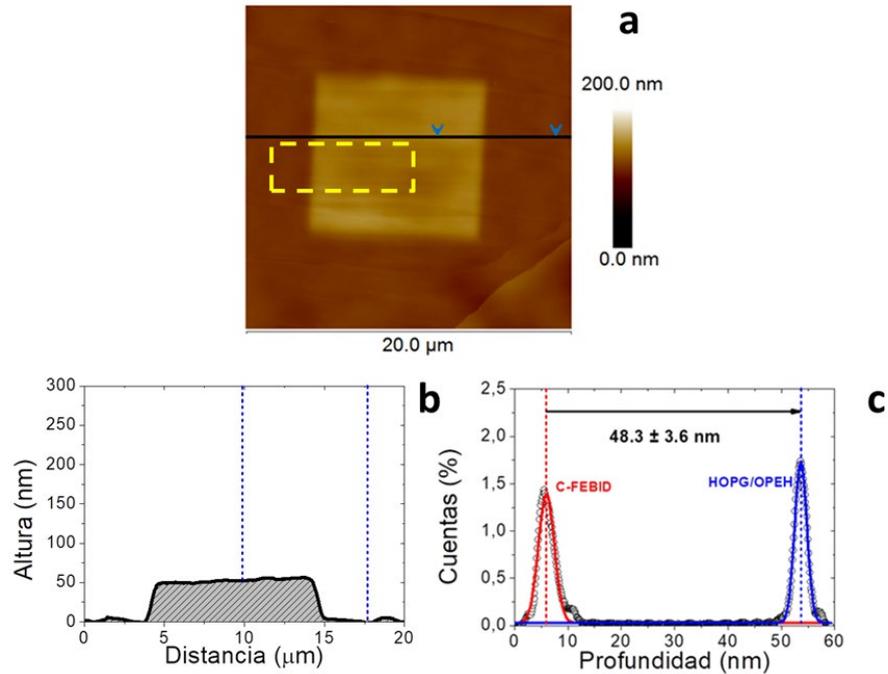


Figura 4.A.3. a) Imagen de AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de HOPG/OPEH/C-FEBID. b) Perfil representativo del depósito de C-FEBID (línea negra). c) Histograma de alturas correspondiente al cuadrado amarillo punteado de $8 \times 2,4 \mu\text{m}^2$.

A continuación, para confirmar la pureza de los depósitos de carbono amorfo se utilizó la caracterización por espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS). Tras analizar la zona transversal de un depósito de C-FEBID depositado sobre una rejilla de cobre, se puede observar que en el espectro (Figura 4.A.4) no aparecen picos en las regiones del nitrógeno o del oxígeno (líneas azules) indicando que dichos elementos no se encuentran en la estructura analizada.

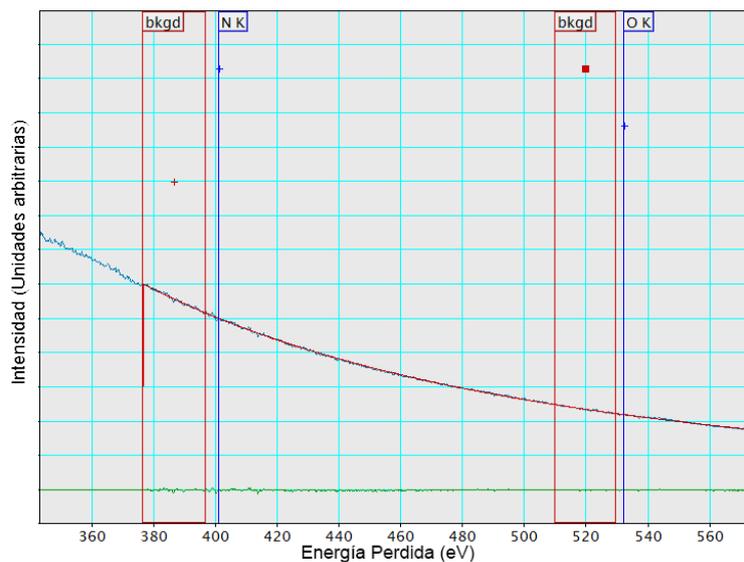


Figura 4.A.4. Espectro de EELS de las regiones de nitrógeno y oxígeno.

Los depósitos C-FEBID fueron también analizados mediante espectroscopía Raman. Como ya se ha mencionado, esta técnica puede cuantificar la correlación entre las estructuras cristalinas gráficas y las estructuras carbonosas amorfas utilizando la relación entre las bandas I_D/I_G . Para evitar interferencias del electrodo inferior HOPG, se utilizaron sustratos de oro donde se fabricaron y caracterizaron los depósitos de C-FEBID. En el año 2000 A.C. Ferrari y J. Robertson publicaron su interpretación sobre los espectros Raman de carbono amorfo y la transición desde grafito hasta diamante.³⁸ En dicha interpretación, establecieron la evolución de la banda G y la relación I_D/I_G en función de las diferentes transiciones de fase (Figura 4.A.5), dividiéndolas en: grafito a grafito nanocristalino (NC-grafito), NC-grafito a carbono amorfo (a-C) y carbono amorfo a diamante (ta-C). Si observamos la Figura 4.A.5, en el estado 2 cuando la relación I_D/I_G es cercana a 0, se alcanza la fase de carbono amorfo (a-C), mientras que si $I_D/I_G = 2$ la estructura es nanocristalina.^{38, 39} También es característico el desplazamiento de la banda G desde 1600 cm^{-1} a 1510 cm^{-1} .

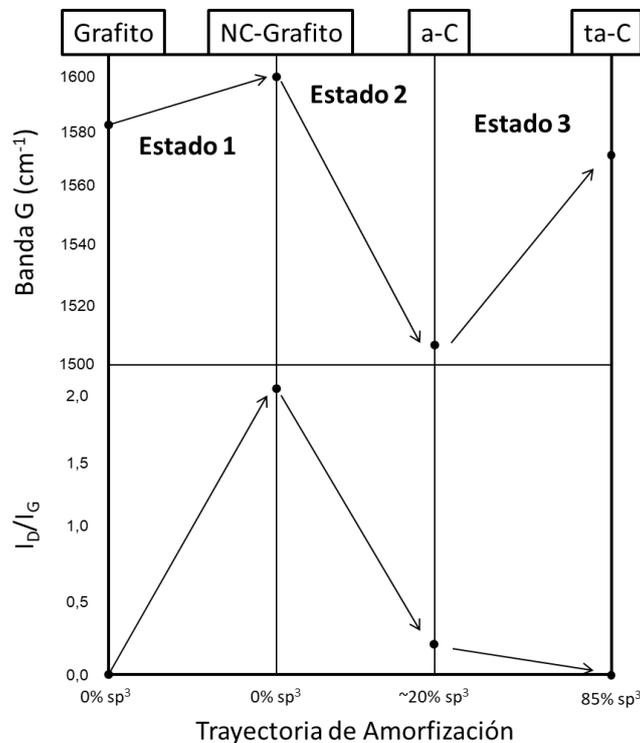


Figura 4.A.5. Esquema de la trayectoria de amorfización en función de la banda G y la relación I_D/I_G . Gráfico adaptado del artículo *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* de A.C. Ferrari y J. Robertson en el año 2000.

El análisis del espectro Raman que se observa en la Figura 4.A.6 para nuestros depósitos de C-FEBID muestra una relación de $I_D/I_G = 0,78$, que es consistente con una composición de carbono amorfo con la incorporación de algunos nanocristales gráficos,^{40, 41} confirmada por el desplazamiento de la banda G = 1558 cm^{-1} .

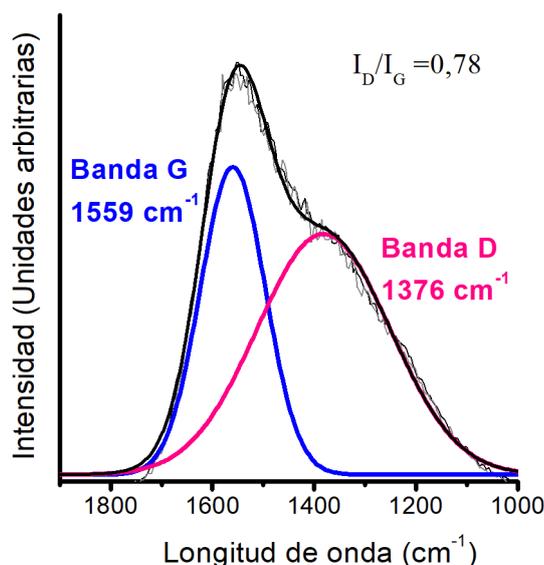


Figura 4.A.6. Espectro Raman de C-FEBID sobre oro con la banda G-1558 cm^{-1} (azul) y D-1376 cm^{-1} (magenta).

Una vez caracterizados los depósitos de C-FEBID, se procedió a medir las propiedades eléctricas del dispositivo electrónico molecular HOPG/OPEH/C-FEBID. Se fabricaron electrodos de C-FEBID de diferentes áreas, partiendo desde $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ hasta $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ para analizar la escalabilidad de la técnica. Posteriormente, se midieron las propiedades eléctricas de dichos dispositivos utilizando un sistema de 2 micropuntas en la que se inyecta corriente entre el electrodo inferior de HOPG libre y el electrodo superior de C-FEBID, registrando el voltaje. De esta manera, se obtuvieron curvas I-V de cada uno de los dispositivos fabricados. Sin embargo, tras analizar los resultados se observó que un incremento en el área del electrodo de C-FEBID no resultaba en cambios apreciables en la intensidad de las curvas I-V. Este hecho se atribuyó a que el área real por el que circula la corriente en el dispositivo no se corresponde al área del depósito de C-FEBID, si no al área de la proyección de la micropunta con la que se realizaban dichas medidas. Esto se debe a que los depósitos de C-FEBID tienen una conductividad anisótropa: presentan una resistividad inferior en el eje Z, mientras que en el plano XY aumenta considerablemente, presentando una $R = 5,2 \pm 0,1 \times 10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,²⁵ lo que implica una pérdida de potencial óhmico conforme se aumenta el área del depósito de carbono. Este problema hizo que se tuviera que buscar una solución para mejorar la conductividad del carbono en el plano o, si no se pudiera incrementar dicha conductividad, hacer llegar la corriente a un área superior que la proyección de la punta.

4.A.2 – Incorporación de Pt-FIBID

Para evitar que la inyección de corriente se limitase al área de la punta, se hizo un depósito mediante FIBID (*Focused Ion Beam Induced Deposition*) de un precursor de platino (trimetil(metilciclopentadienil)platino, PtMe_3CpMe) sobre los depósitos de carbono. Ello resulta en un depósito que contiene un porcentaje de Pt entorno al 20% y que, además, tiene una resistividad de 4 órdenes de magnitud menos en el plano que el

carbono amorfo.⁴² A este sistema lo vamos a denominar HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID. Debido a que el depósito de platino es mucho más conductor que el carbono amorfo y el dispositivo electrónico molecular en sí, tanto en el plano como en el eje Z, su contribución a las medidas eléctricas se podría considerar despreciable, actuando a modo de contacto eléctrico como si se tratase de una extensión de la micropunta.⁴² En la literatura existen multitud de ejemplos de cómo Richard McCreery, entre otros, realiza una aproximación similar, utilizando oro como parte de sus electrodos inferiores y superiores de carbono para lograr el mismo objetivo.^{10, 37, 43-45}

Los depósitos de Pt-FIBID se fabricaron utilizando un voltaje de 30 kV y una intensidad de 0,2 nA. Se fabricaron depósitos de 130 nm de espesor sobre los de carbono y se caracterizaron por AFM (Figura 4.A.7). Como se puede observar, la precisión de la técnica es similar a la del FEBID, permitiéndonos depositar con exactitud el compuesto de platino sobre el electrodo de carbono amorfo.

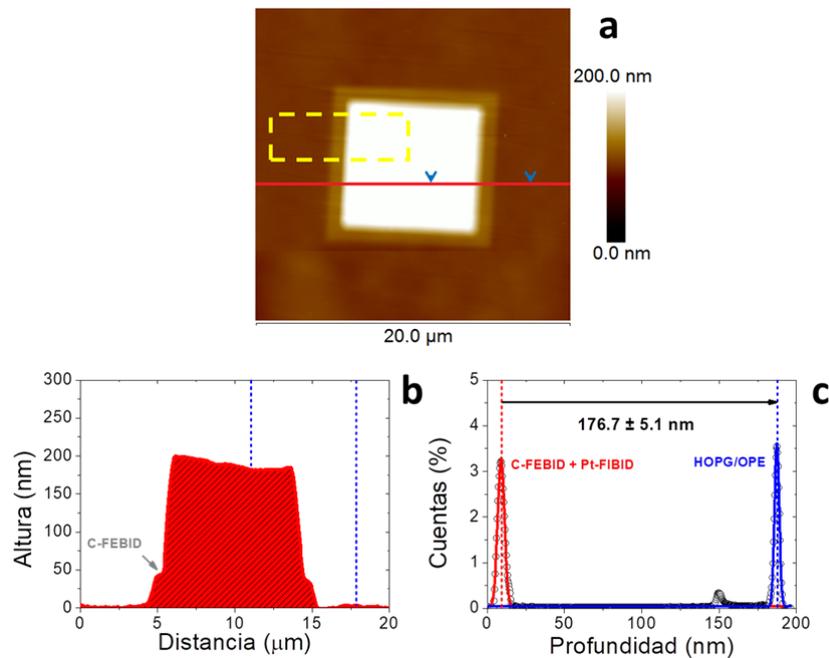


Figura 4.A.7. a) Imagen de AFM de 20 x 20 μm² de HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID. b) Perfil representativo del depósito de C-FEBID/Pt-FIBID. c) Histograma de alturas correspondientes al cuadrado amarillo punteado de 8 x 4 μm².

4.A.3 – Caracterización eléctrica

Antes de llevar a cabo la determinación de las propiedades eléctricas del sistema HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID, se realizó un experimento de control; esto es, la determinación de las propiedades eléctricas de la estructura HOPG/C-FEBID/Pt-FIBID. Como se puede observar en la Figura 4.A.8, la curva de densidad de corriente frente a voltaje (J-V) muestra un comportamiento prácticamente lineal, lo que implica una conducción balística de los electrones y la elusión de defectos tipo Schottky en los electrodos inferior y superior.

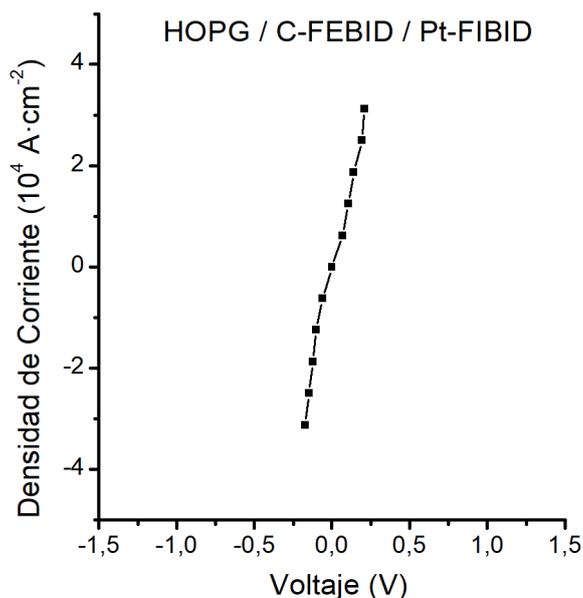


Figura 4.A.8. Curva J-V obtenida para la estructura HOPG/C-FEBID/Pt-FIBID.

Seguidamente, se obtuvieron las curvas J-V para un rango de áreas desde $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ hasta $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ del electrodo superior del sistema HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID (Figura 4.A.9). Para ello, se contactó el electrodo superior de Pt-FIBID y el electrodo inferior de HOPG con cada micropunta y se midió el voltaje en respuesta a la corriente aplicada. Se caracterizaron hasta 27 dispositivos diferentes dentro del rango de áreas mencionado y en ninguno de ellos se observaron comportamientos asociados a la presencia de cortocircuitos, sino un comportamiento sigmoideal típico de uniones metal-monocapa-metal. Sin embargo, se observa que a áreas más grandes se produce una disminución de la densidad de corriente, determinada por medio de la pendiente del rango lineal óhmico. Esto puede deberse a que, aunque el Pt-FIBID es más conductor que el C-FEBID, para áreas más grandes el depósito de Pt puede disminuir su conductancia en el plano.^{46, 47} Este problema puede deberse a que la pureza del platino en el depósito de Pt-FIBID es baja, llegando a tener solo un 20% y siendo el resto carbono en su mayoría. Respecto a la escalabilidad de la técnica a áreas más pequeñas a fin de comprobar la pérdida de conductividad del depósito de Pt, debido a las limitaciones del tamaño de las micropuntas no se pudieron caracterizar dispositivos más pequeños.

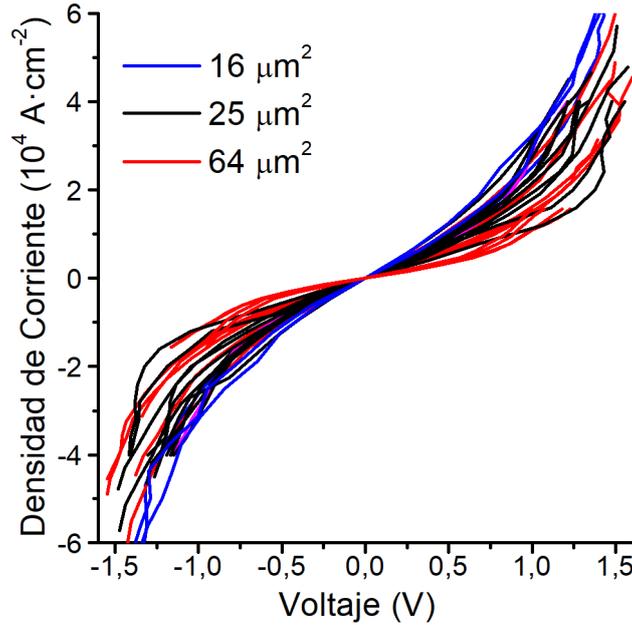


Figura 4.A.9. Curvas J-V de hasta 27 dispositivos diferentes de HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID con diferentes dimensiones: $16 \mu\text{m}^2$ (azul), $25 \mu\text{m}^2$ (negro) y $64 \mu\text{m}^2$ (rojo). Recuadro interior: imagen de SEM representativa de los dispositivos HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID.

El modelo de Simmons es ampliamente utilizado para evaluar si el mecanismo de transporte en un sistema de tipo sándwich es de efecto túnel; esto es mediante el ajuste de los parámetros variables de la altura de la barrera efectiva y la masa relativa de los electrones implicados en el proceso túnel (Ecuación 4.A.1).

$$J = \frac{e}{4\pi^2 \hbar s^2} \left\{ \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] - \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] \right\}$$

Ecuación 4.A.1

En dicha ecuación, s representa la anchura de la barrera túnel (espesor de la monocapa), Φ la altura de la barrera efectiva del transporte túnel, V el potencial aplicado, α es un parámetro relacionado con la masa relativa de los electrones implicados en el proceso túnel, e la carga y m la masa del electrón. Los ajustes de las curvas experimentales a la expresión de Simmons se realizaron asumiendo que la anchura de la barra túnel es constante e igual al espesor de la monocapa obtenida por AFM, $s = 2,1 \text{ nm}$. Por otro lado, Φ y α son las variables libres que se obtienen por iteración matemática. Tras el ajuste, se obtuvieron los valores para la altura de la barrera efectiva $\Phi = 1,60 \pm 0,03 \text{ eV}$ y $\alpha = 0,39 \pm 0,02$. Además, no se observa una gran desviación en las variables lo que implica una reproducibilidad significativa en los dispositivos respecto al ajuste de Simmons (Figura 4.A.10).

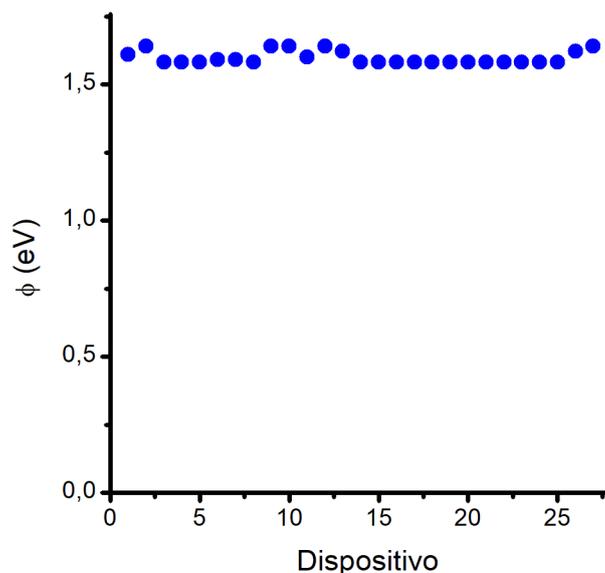


Figura 4.A.10. Valores obtenidos de la altura de la barrera efectiva Φ para el sistema HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID tras el ajuste de Simmons.

Si comparamos el valor de Φ frente a otros dispositivos similares como el obtenido por Sangiao y col.,²⁵ se observa una clara disminución del valor de la altura de la barrera efectiva en 0,40 eV. La diferencia principal de ambos sistemas es la naturaleza de la interfase HOPG/Monocapa: en el sistema descrito por Sangiao y col. existe una fisisorción del grupo de anclaje $-\text{COOH}$ con el HOPG, mientras que en el sistema aquí descrito la interacción es a través de un enlace C-C, lo que conlleva una rehibridación de los átomos de carbono de sp^2 a sp^3 . La formación del enlace covalente C-C produce una mejor alineación de los niveles energéticos de la molécula respecto al nivel de Fermi del HOPG, resultando en una disminución de la altura de la barrera efectiva y en un incremento de la conductividad. Por otro lado, es notable destacar que los valores obtenidos de densidad de corriente para el sistema HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID son significativamente altos en comparación con otros dispositivos electrónicos moleculares que existen en la literatura y cuyo método de medición es similar (Tabla 4.A.1).

Tabla 4.A.1. Comparativa de dispositivos electrónicos moleculares similares al aquí estudiado.

<i>Dispositivo</i>	Molécula	Altura película (nm)	Área dispositivo (μm^2)	Densidad de Corriente (10^X) ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
<i>Au/PPF/ML/Cu/Au</i> ⁴⁸	Azobenceno (AB)	~ 2	-	<1
<i>Au/PPF/M/eC/Au</i> ⁴³	Nitrozobenceno (NAB)	~ 2	225	<1
<i>Au/PPF/ML-MeFc/eC/Au</i> ¹⁰	Etilbencenodiazonio (EB)	~ 3	1.3×10^5	<1
<i>Au/eC/ML/eC/Au</i> ³⁷	Antraquinona	~ 2	6.25×10^4	<1
<i>Au/PPF/ML/eC/Au</i> ⁴⁴	Fluoreno	~ 2	1.25×10^5	<1
<i>Au/M/Ti/Au</i> ⁴⁹	NDI- Ru(tpy) ₂ PhNH ₂	~ 3	400	<1
<i>Au/M/Ti/Au</i> ⁵⁰	Viologeno	3	400	-2
<i>Au/M/Ti/Au</i> ⁵¹	[Ru(bpy) ₂ ppyNH ₂] ⁺	8	400	-1
<i>Au/PPF/ML/eC/Au</i> ⁴⁵	GrapheneRibbon	~ 2	1.25×10^5	1
<i>MG/ML/Ti/Au</i> ⁵²	1-(2-Bisthiényl)-4-aminobenzene (BTB)	10	400	-1
<i>Au/M/CP/Au</i> ⁵³	S-C8	~ 1	78	2
<i>Au/M/CP/Au</i> ⁵³	S-C14	~ 2	78	-2
<i>Au/M/MG/Au</i> ⁵⁴	S-C8	~ 1	50	5
<i>Au/M/PEDOT:PSS/Au</i> ⁵⁵	S-C8	~ 1	3	2
<i>HOPG/M/C-FEBID/Pt-FIBID*</i>	Oligofeniletinileno (OPE)	~ 2	16	4

*= Este trabajo. NDI = Naftalenodiamida. M = monocapa. ML = Multicapa. eC = carbono depositado por electrones. CP = pintura de carbono. MG = Grafeno multicapa.

Para una comparación cuantitativa de la densidad de corriente entre estructuras de tipo sándwich es necesario tener en cuenta: el espesor de la película, la naturaleza de los electrodos inferior y superior, el tamaño de los dispositivos en el plano y la estructura molecular. Como se observa de la Tabla 4.A.1, nuestro sistema presenta una densidad de corriente muy superior, de varios órdenes de magnitud, respecto a sistemas similares reportados. Este hecho aún no ha sido clarificado y se están llevando en el grupo nuevos experimentos y mediciones para intentar elucidarlo. Una posible hipótesis podría ser la presencia de “pinholes” en la monocapa que permiten la penetración del depósito de C-FEBID, lo que aumentaría la conductancia considerablemente, pero sin cortocircuitar el sistema. Sin embargo, como se dice, esto es una hipótesis por demostrar.

Como comentado, a partir de la región óhmica lineal de las curvas J-V registradas para los depósitos escalables, se obtuvo un valor de densidad de corriente de $\sim 0,6 \cdot 10^4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Asumiendo una densidad superficial teórica de $3,34 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ de acuerdo con el área del grupo -TMS (0,758 nm), el número de moléculas por cm^2 es de $2,01 \cdot 10^{14}$.

Dado que el cuanto de conductancia es $G_0 = 7,75 \times 10^{-5}$ S, se estima una conductancia por molécula de $2 \times 10^{-6} G_0$. Este valor es considerablemente menor, hasta cinco veces, cuando comparado con la conductividad determinada para moléculas similares embebidas en sistemas de tipo sándwich.^{18, 56, 57} Esto puede deberse a: la distinta naturaleza de los electrodos usados (HOPG frente a Au principalmente), los cuales poseen una función de trabajo menor para el HOPG⁵⁸ y el carbono amorfo; a que de las moléculas estimadas, no todas contactan por igual;² o de la metodología usada para determinar las propiedades eléctricas.⁵⁹

4.A.4 – Modelado molecular DFT

Para intentar comprender mejor los resultados experimentales obtenidos se planteó una colaboración con el grupo del Profesor Colin J. Lambert del Departamento de Física de la Universidad de Lancaster (UK), para que realizasen cálculos teóricos y el modelado molecular del transporte de carga del sistema HOPG/OPEH/C-FEBID. Para determinar el coeficiente de transmisión ($T(E)$) se optimizó la geometría molecular entre los electrodos y se utilizó la implementación SIESTA de la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estudiar el hamiltoniano de campo medio y la matriz de elementos de cada estructura.⁶⁰ SIESTA emplea pseudopotenciales “*norm-conserving*” y combinaciones lineales de los orbitales atómicos (LCAO) para formar los estados de valencia. La matriz de espacio real es definida con una energía aislada equivalente a 250 Ry. La optimización geométrica para cada estructura se realizó con fuerzas inferiores a $20 \text{ meV} \cdot \text{Å}^{-1}$. Para los cálculos de transporte electrónico se utilizó la aproximación de gradiente generalizada (GGA) del intercambio y correlación funcional junto a la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y una base doble- ζ polarizada (DZP). El Hamiltoniano de campo medio obtenido de los cálculos de SIESTA-DFT fue combinado con la implementación del método de la función de no equilibrio de Green, denominado *Gollum*,⁶¹ para calcular la fase coherente y las propiedades de dispersión elástica de cada sistema, compuesto por electrodos de carbono (izquierda y derecha) conectados por diferentes estructuras de –OPEH. El coeficiente de transmisión $T(E)$ para los electrones con energía E (desde izquierda a derecha de las imágenes 10 y 11) se calcula a través de la relación $T(E) = \text{Trace} \left(\Gamma_R(E) G^R(E) \Gamma_L(E) G^{R\dagger}(E) \right)$. En esta expresión, $\Gamma_{L,R}(E) = i \left(\sum_{L,R} \Gamma_{L,R}(E) - \sum_{L,R} \Gamma_{L,R}^\dagger(E) \right)$ describe el nivel de anchura debido al acoplamiento entre el electrodo izquierdo y el derecho, y la región de dispersión central $\sum_{L,R} \Gamma_{L,R}(E)$ contiene las energías asociadas con este acoplamiento. $G^R = (ES - H - \sum_L - \sum_R)^{-1}$ es la función de Green, donde H es el Hamiltoniano y S es la matriz superpuesta. Una vez determinado el coeficiente de transmisión $T(E)$, la conductancia se puede calcular utilizando la fórmula de Landauer, $G = G_0 \int dE T(E) \left(-\frac{\partial f(E,T)}{\partial E} \right)$ donde $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ es el cuanto de conductancia, $f(E) = (1 + \exp((E - E_F)/k_B T))^{-1}$ es la función de distribución de Fermi-Dirac, T es la temperatura y $k_B = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann.

Inicialmente, se propusieron diferentes estructuras a simular debido a las diferentes posibilidades conformacionales de la molécula entre los electrodos junto a la naturaleza de estos, obteniéndose hasta 4 estructuras relevantes (Figura 4.A.11). Las primeras estructuras simuladas no convergían a los resultados experimentales obtenidos, debido probablemente a la no inclusión de defectos de hidrógeno saturado e insaturado en los electrodos inferior y superior. Tras la inclusión de tales defectos, la simulación otorgó resultados consistentes al valor de conductancia obtenido experimentalmente. De hecho, debido a que el C-FEBID está compuesto por carbonos sp^2 y sp^3 ,^{25, 39, 62} se planteó su modelación como una capa de carbono 2D, mientras que el HOPG se modeló como una lámina de grafeno.

La Figura 4.A.11 muestra cuatro configuraciones simuladas: en la J1 y J2 la molécula de OPEH está enlazada covalentemente a una lámina de grafeno y a una capa de carbono 2D con defectos saturados e insaturados respectivamente, además de mantener la molécula el hidrógeno alquino terminal fisisorbido al electrodo superior. Mientras que en J3 y J4 se han introducido defectos insaturados y saturados en el modelado del HOPG, mientras que en el electrodo superior contiene un defecto saturado además del hidrógeno alquino de la molécula fisisorbido. A pesar de que la predicción de las propiedades eléctricas es muy sensible a la configuración de enlace empleada en el modelo, la transmisión electrónica media en el nivel de Fermi para las estructuras J1 a J4 dan un valor de conductancia en torno a $3 \times 10^{-6} G_0$. Este valor es similar al estimado para una molécula individual en nuestra estructura tipo sándwich, $2 \times 10^{-6} G_0$.

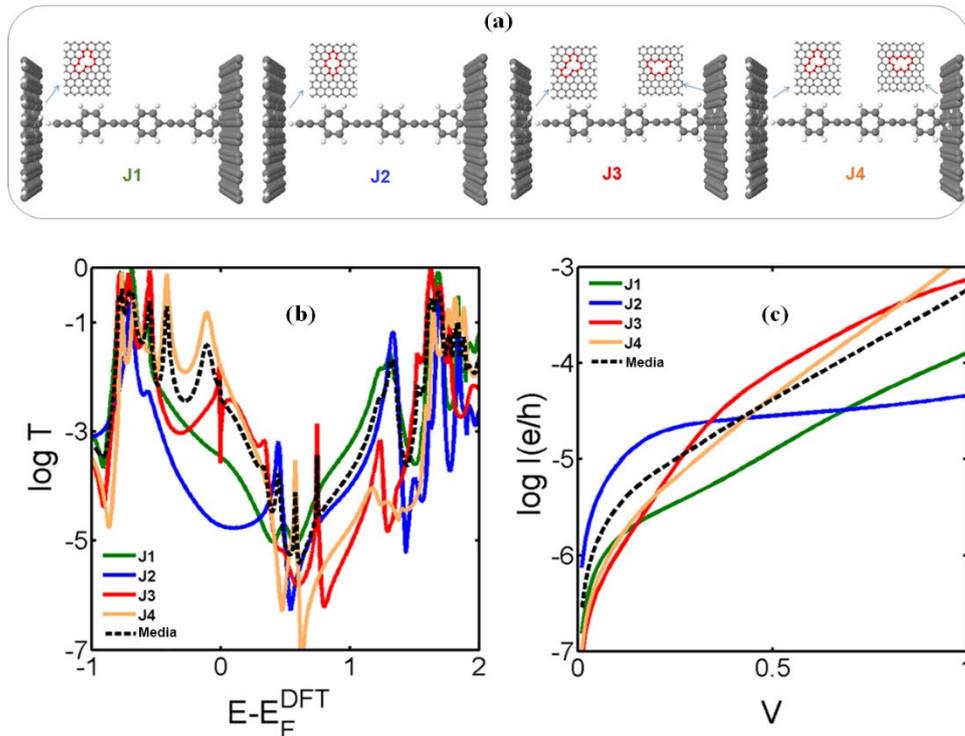


Figura 4.A.11. a) Estructura en equilibrio de los sistemas J1 a J4. b) Logaritmo de los coeficientes de transmisión obtenidos para las diferentes estructuras J1 a J4. c) Rango positivo de la representación teórica de las estructuras J1 a J4 de $\log I(e \cdot h^{-1})$ vs. V .

4.A.5 – Resumen, conclusiones y perspectivas futuras

En este capítulo se ha descrito con detalle la fabricación y caracterización del dispositivo electrónico molecular de tipo sándwich HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID. Para ello, se ha depositado una monocapa de un derivado de OPEH sobre HOPG utilizando la técnica de *electrografting*, resultando en un enlace covalente C-C sustrato/monocapa. Las monocapas preparadas son muy homogéneas y con una baja densidad de huecos o defectos en su estructura, por lo que se procedió a la deposición de un electrodo superior de carbono amorfo a través de la técnica de C-FEBID, sobre el que, a su vez, se depositó un electrodo carbonoso de platino por la técnica de FIBID para favorecer la inyección de electrones en toda el área del dispositivo. Se analizaron 27 dispositivos diferentes y no se observó la presencia de cortocircuitos en el sistema, lo que implica un rendimiento de fabricación del 100%. Las propiedades eléctricas obtenidas tras el ajuste de Simmons relatan una mejoría en comparación con otros dispositivos similares de la literatura, obteniéndose una barrera efectiva de 1,6 eV. Finalmente, los cálculos teóricos de DFT se encuentran en consonancia con los resultados experimentales correspondientes a un sistema HOPG/OPEH/C-FEBID donde una molécula de -OPEH está anclada covalentemente al HOPG.

Estos resultados abren la puerta a ulteriores investigaciones en este campo que de hecho, han dado origen a un nuevo proyecto de investigación en el grupo (TED2021-131318B-I00: Electrónica molecular como tecnología facilitadora en la transición digital y ecológica: fabricación del electrodo superior en el desarrollo de dispositivos basados en carbono) para estudiar la viabilidad de la técnica de FEBID y FIBID en la fabricación de electrodos superiores; en particular se explorará el uso de crio-FEBID y crio-FIBID para minimizar daños en las películas y minimizar la presencia de posibles cortocircuitos y *pinholes*.

Sección 4.B - Deposición de Grafeno como electrodo superior

En esta sección se describe el proceso de deposición y caracterización de un electrodo superior de grafeno sobre el sistema HOPG/OPEH, dando lugar al sistema HOPG/OPEH/Grafeno (Figura 4.B.1) y la determinación de sus propiedades eléctricas.

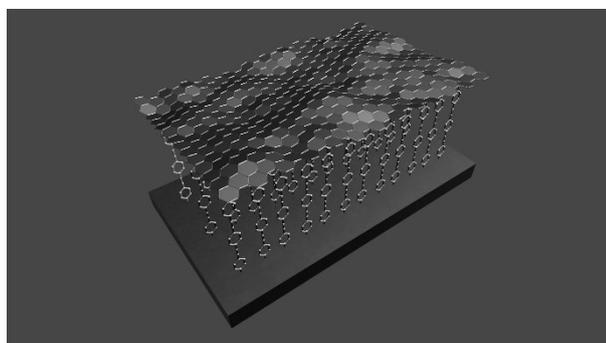


Figura 4.B.1. Ilustración del dispositivo HOPG/OPEH/Grafeno.

Como comentado en la introducción de esta tesis, el grafeno se ha utilizado principalmente como película protectora de la capa orgánica.⁵⁴ Si bien el grafeno también se ha empleado como electrodo superior o inferior en el campo de la electrónica molecular,^{46, 63, 64} el proceso se ha visto acompañado de la deposición de un metal como oro para mejorar las propiedades eléctricas del dispositivo. Esta deposición se realiza principalmente utilizando la metodología de transferencia húmeda de una lámina de grafeno fabricada por CVD sobre cobre.^{65, 66} Una de las ventajas de fabricar grafeno sobre cobre es que durante el proceso de CVD se puede formar una capa de óxido de cobre - que es mecánica y químicamente más débil que el cobre - entre el grafeno y el propio metal,⁶⁷ lo que hace que sea más sencillo retirar el metal soporte y dejar libre el grafeno para que posteriormente pueda ser transferido al sustrato de interés.

Motivados por estos avances, colaboramos con los Dres. Francesc Pérez-Murano y Gemma Rius del Centro de Microelectrónica de Barcelona (CNM), quienes llevarían a cabo la transferencia de grafeno unimolecular utilizando la técnica de transferencia húmeda sobre los sustratos de HOPG/OPEH. La caracterización eléctrica del dispositivo HOPG/OPEH/Grafeno se llevó a cabo haciendo uso de un microscopio de fuerza atómica conductor con el modo *PeakForce* TUNA (AFM PF-Tuna) perteneciente al CNM.⁶⁸

4.B.1 - Fabricación del electrodo superior de Grafeno

Antes de realizar la deposición de grafeno sobre nuestra película por medio de la transferencia húmeda, éste ha de prepararse. Para ello, primero se deposita una lámina de grafeno mediante CVD sobre un soporte de cobre.⁶⁹ Posteriormente, se deposita una película de polimetilmetacrilato (PMMA) por *spin-coating* sobre la lámina de grafeno. Esta película polimérica permite tanto proteger el grafeno como aprovechar su uso como pegamento para posicionar materiales encima de la misma si fuera necesario. A continuación, se introduce el sustrato de PMMA/Grafeno/Cobre en una disolución acuosa básica y se lleva a cabo un proceso de delaminación electroquímica para separar el cobre del grafeno en disolución. En dicho proceso, se aplica una corriente cercana a 1 A al electrodo de cobre, manteniéndose constante hasta ver el cobre totalmente separado (Figura 4.B.2). Dicha separación se produce debido a la formación de burbujas de hidrógeno que ayudan a separar el sustrato de cobre con respecto al grafeno durante el proceso de electrolisis del agua que se lleva a cabo en la superficie del cobre. Una vez separado de este, el electrodo PMMA/Grafeno flota hacia la superficie y se recoge o se “pesca”, transfiriendo el electrodo sobre agua desionizada para lavarlo.⁷⁰ Una vez lavado, se coloca manualmente sobre el sustrato de HOPG/OPEH y se sitúa el dispositivo en una placa calefactora a 180 °C para fijar la lámina de grafeno sobre el sustrato, eliminando el agua residual y mejorando la adherencia del grafeno a la monocapa. Finalmente, se elimina el PMMA con acetona, terminando el proceso de la fabricación del dispositivo HOPG/OPEH/Grafeno. Esta metodología se ilustra en la Figura 4.B.2. Estos procesos fueron realizados por la Dra. Gemma Rius en la sala blanca del CNM.

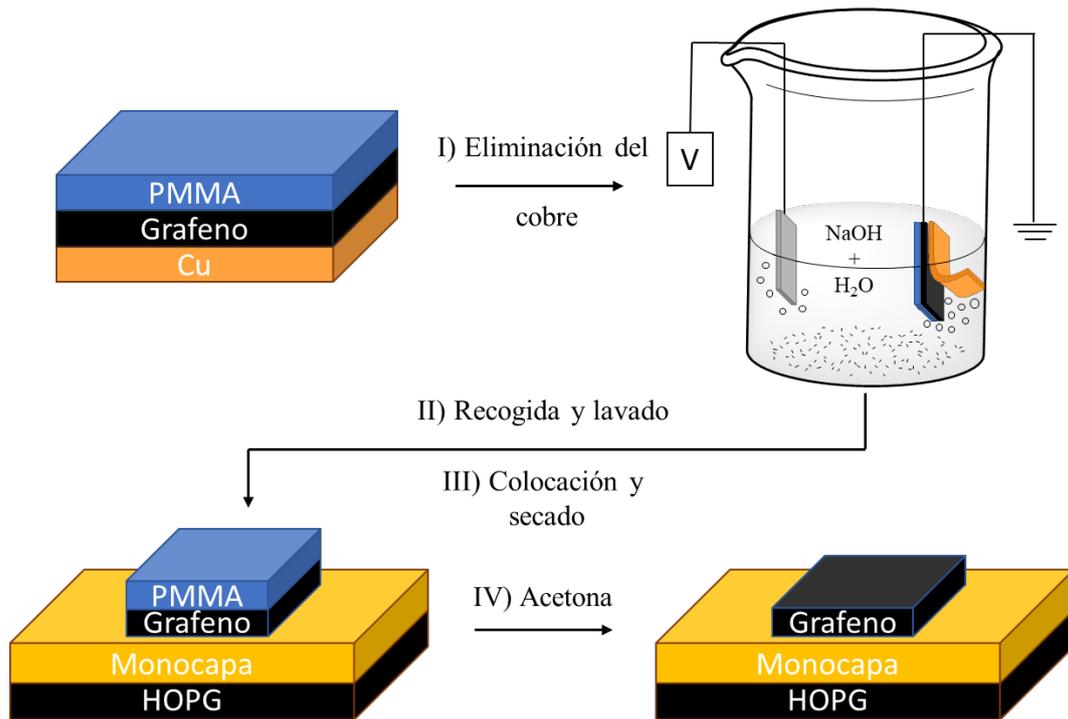


Figura 4.B.2. Esquema del proceso de transferencia de una lámina de grafeno desde su crecimiento por CVD sobre cobre hasta la deposición en la estructura HOPG/OPEH.

Una vez depositada la lámina de grafeno, se caracterizó por AFM para observar su morfología. La Figura 4.B.3 muestra dos imágenes representativas de AFM de la superficie del grafeno depositado. En ellas se observa:

- Una gran presencia de agregados de PMMA, (estructuras semiesféricas de mayor altura). Estos agregados se forman cuando el lavado por acetona no ha sido eficiente, dejando residuos que se quedan pegados al grafeno. Normalmente, si se observan dichos residuos se suele lavar otra vez con acetona e incluso se suele incrementar la temperatura del sustrato por encima de los 180 ° C para ayudar a eliminar los restos. Sin embargo, se decidió no repetir el lavado o incrementar la temperatura por temor a eliminar de la superficie el grafeno o dañar la monocapa.
- La aparición de pliegues en el grafeno. Esta topografía es una característica común de la técnica de transferencia húmeda debido a que, al colocar manualmente el grafeno sobre una superficie, éste tiende a formar dichos pliegues.

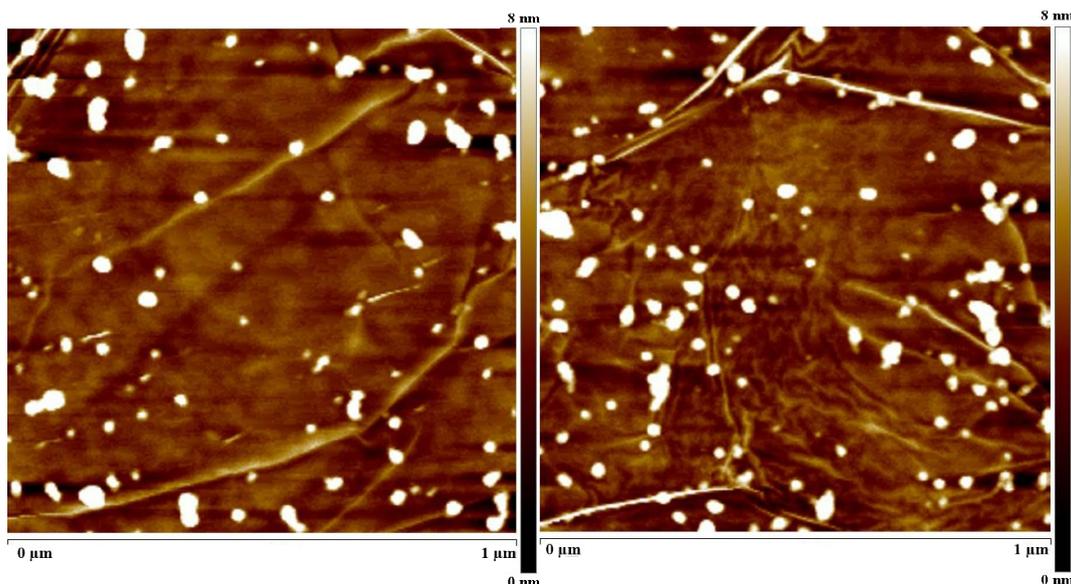


Figura 4.B.3. Imágenes representativas de AFM para el sistema HOPG/OPEH/Grafeno.

Además, se observó que no se aprecian defectos como roturas de la película de grafeno, por lo que se había logrado la deposición de forma homogénea y por tanto se podían caracterizar las propiedades eléctricas del dispositivo.

4.B.2 - Caracterización eléctrica

Al igual que se describió en el capítulo 3, para determinar las propiedades eléctricas de un dispositivo tipo sándwich mediante el AFM PF-Tuna, primero se necesita obtener la relación de la conductancia en función de la fuerza aplicada. Esto es debido a que se necesita encontrar una fuerza mínima aplicable para obtener una conductancia significativa del dispositivo. Esto es, encontrar la fuerza mínima necesaria para obtener un buen contacto entre la punta y el electrodo superior sin causar una deformación considerable en el sistema (Figura 4.B.4).

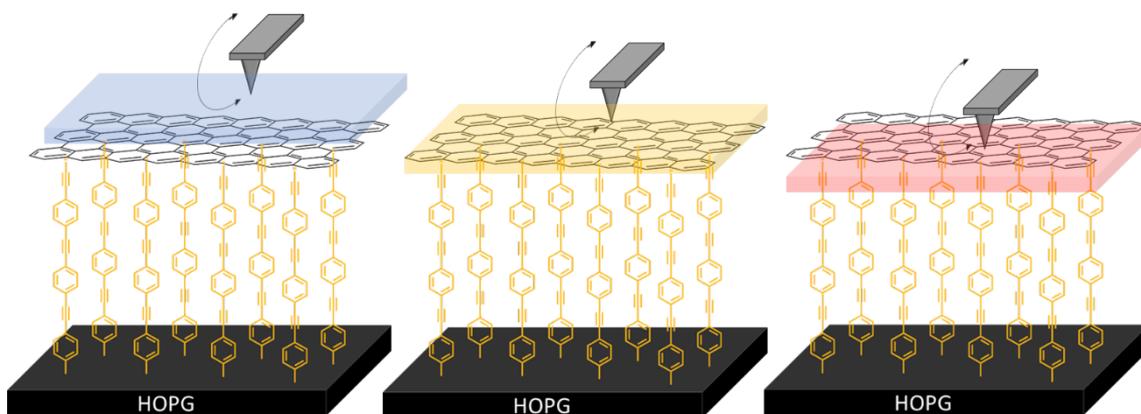


Figura 4.B.4. Representaciones gráficas del dispositivo de HOPG/OPEH/Grafeno conforme se aplican diferentes rangos de fuerza a la punta del AFM PF-Tuna mostrando no contacto, buen contacto y excesivo contacto punta-grafeno.

Se registraron curvas I-V en diferentes puntos de la superficie, así como varias curvas en el mismo punto a fin de comprobar la reproducibilidad del sistema a distintas fuerzas aplicadas, registrándose hasta 30 curvas para cada una de las fuerzas aplicadas, 3,8, 7,6, 11,4, 15,2 y 22,8 nN. A partir de las curvas I-V, es posible determinar la conductancia del dispositivo a cada una de las fuerzas aplicadas por medio de la pendiente de la curva en la región lineal óhmica, entre $\pm 0,25$ V. La Figura 4.B.5 muestra la dependencia de la conductancia (G_0) en función de la fuerza aplicada (nN).

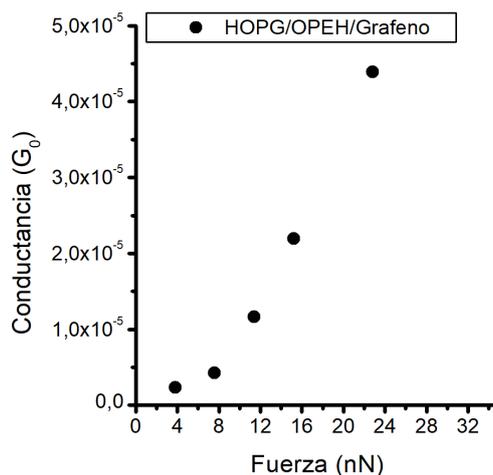


Figura 4.B.5. Dependencia de la conductancia en función de la fuerza aplicada.

Se observa que por debajo de 8 nN la conductancia es baja, indicando un ineficiente contacto entre la punta del AFM y el grafeno. Al incrementar la fuerza aplicada, la conductancia se incrementa de forma exponencial; para fuerzas aplicadas altas se obtienen valores de conductancia elevados, lo que implica una deformación significativa del sistema. De este modo, 8 nN es la mínima fuerza aplicada para tener un buen contacto punta-grafeno.

En la Figura 4.B.6 se muestra la curva media obtenida para cada una de las fuerzas aplicadas. Como puede observarse, ninguna de las curvas muestra comportamiento de cortocircuito metal-metal; si no que muestran un comportamiento sigmoidal característico de dispositivos moleculares de tipo sándwich.

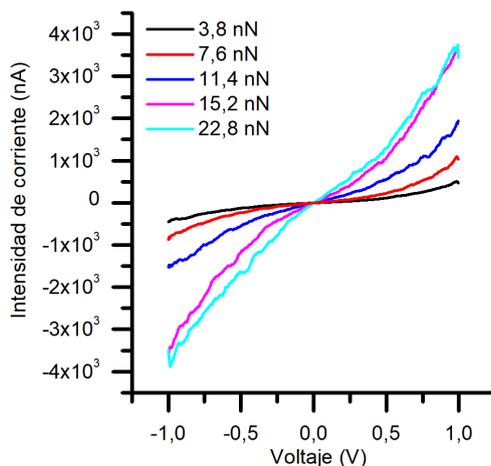


Figura 4.B.6. Curvas I-V media de un total de 150 curvas registradas a cada una de las fuerzas indicadas.

Si comparamos el valor de la conductancia obtenido a la fuerza mínima de 8 nN, $5 \times 10^{-6} G_0$, respecto al dispositivo HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID de la sección anterior, $2 \times 10^{-6} G_0$, vemos que se encuentra en el mismo orden de magnitud. Además, este orden de magnitud es el mismo que para el dispositivo Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs presentado en el capítulo 3 de esta tesis doctoral. Por lo que podríamos considerar que se ha conseguido obtener un dispositivo electrónico molecular basado en materiales carbonosos sin la presencia de metales cuyas propiedades eléctricas son similares a las de otros dispositivos electrónicos moleculares que poseen electrodos metálicos como el oro.

Finalmente, se llevó a cabo un análisis más detallado de las curvas I-V mediante la representación logarítmica de la conductancia en función de la fuerza aplicada (Figura 4.B.7).

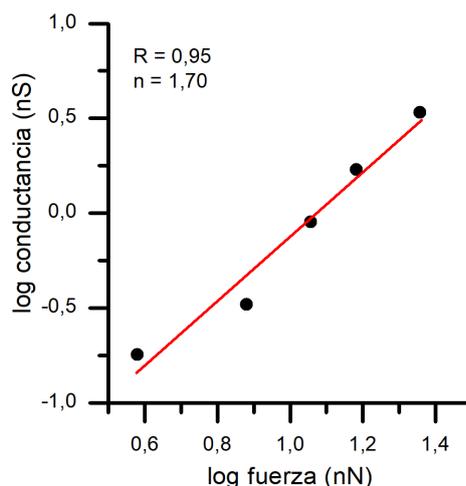


Figura 4.B.7. Representación log-log de la conductancia en función de la fuerza aplicada.

Como se puede observar en la Figura 4.B.7, se obtiene una dependencia lineal en todo el rango de fuerzas; indicativo de un único régimen de conductancia, con pendiente $n = 1,70$.^{71, 72} Esto implica que conforme se incrementa la fuerza aplicada, el electrodo superior y la monocapa no se deforman lo suficiente como para inducir un cambio en el mecanismo de transferencia electrónica.

4.B.3 – Resumen y conclusiones

Integrar grafeno como electrodo en los dispositivos electrónicos moleculares de tipo sándwich ha sido uno de los retos de esta última década en el campo de la electrónica molecular. Sus características hacen de él uno de los electrodos más atractivos, principalmente desde el punto de vista de la electrónica molecular basada en carbono. En esta sección se ha fabricado el dispositivo HOPG/OPEH/Grafeno, siendo el grafeno depositado a través de la técnica de transferencia húmeda. En este estudio se ha observado que, una vez el grafeno es transferido, es complicado eliminar todo el PMMA, si bien esto no dificulta la posterior caracterización eléctrica del dispositivo. Además, al utilizar la técnica de transferencia húmeda se ha observado que es importante controlar la temperatura de secado tras la deposición para asegurar el máximo contacto entre el grafeno y la monocapa. Al caracterizar eléctricamente el dispositivo no se observó la presencia de cortocircuitos y se obtuvieron valores de conductancias en el rango $5 \times 10^{-6} G_0$ y $1,35 \times 10^{-5} G_0$ al aplicar entre 8 y 12 nN con la punta del AFM respectivamente. Estos valores de conductancia se encuentran en el mismo orden de magnitud que otros dispositivos electrónicos moleculares de esta tesis doctoral como el HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID o el Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs. Estos resultados abren la puerta a la utilización del grafeno para la investigación y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos moleculares de tipo sándwich, utilizando la transferencia húmeda como método de deposición del electrodo superior sin llegar a incluir metales en la estructura del dispositivo.

4.4 - Referencias

1. Electrochemically-gated single-molecule electrical devices. *Electrochimica Acta* **2013**.
2. Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D., Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (5), 4248-4286.
3. Battacharyya, S.; Kibel, A.; Kodis, G.; Liddell, P. A.; Gervaldo, M.; Gust, D.; Lindsay, S., Optical Modulation of Molecular Conductance. *Nano Letters* **2011**, *11* (7), 2709-2714.
4. Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L., Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching”. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (15), 3837-3844.
5. Baranton, S.; Bélanger, D., Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (51), 24401-24410.
6. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I., Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals. *Journal of American Chemical Society* **2008**, *130* (27), 8576-7.
7. Leroux, Y. R.; Hui, F.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Downard, A. J.; Hapiot, P., Design of Robust Binary Film onto Carbon Surface Using Diazonium Electrochemistry. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11222-11228.
8. Hetemi, D.; Noël, V.; Pinson, J., Grafting of Diazonium Salts on Surfaces: Application to Biosensors. *Biosensors* **2020**, *10* (1), 4.
9. Baranton, S.; Bélanger, D., In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (23), 6961-6967.
10. Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L., Bilayer Molecular Electronics: All-Carbon Electronic Junctions Containing Molecular Bilayers Made with “Click” Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (35), 12972-12975.
11. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S., Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520-5535.
12. Médard, J.; Sun, X.; Pinson, J.; Li, D.; Mangeney, C.; Michel, J.-P., Electrografting and Langmuir–Blodgett: Covalently Bound Nanometer-Thick Ordered Films on Graphite. *Langmuir* **2021**, *37* (43), 12539-12547.
13. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P., Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(Phenylene Ethynylene) Langmuir–Blodgett Films. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19* (17), 5352-5363.
14. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P., Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3600-3610.
15. Liang, J.; Smith, R. E. G.; Vezzoli, A.; Xie, L.; Milan, D. C.; Davidson, R.; Beeby, A.; Low, P. J.; Higgins, S. J.; Mao, B.; Nichols, R. J., Electrochemically grafted single molecule junctions exploiting a chemical protection strategy. *Electrochimica Acta* **2016**, *220*, 436-443.

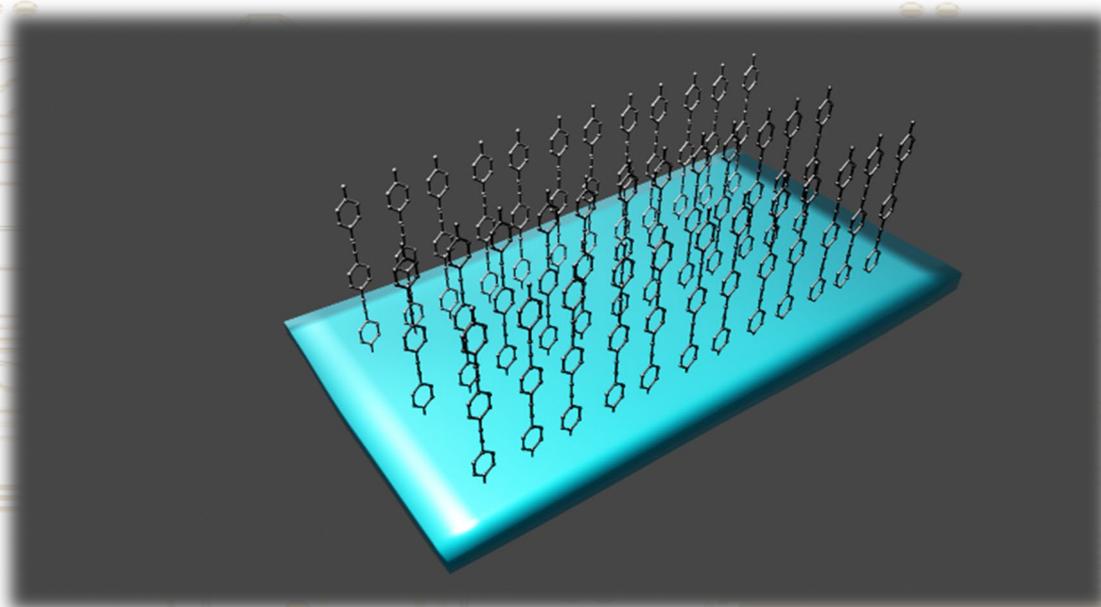
16. Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P., Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (40), 14039-14041.
17. Breton, T.; Bélanger, D., Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24* (16), 8711-8718.
18. Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P., Metal–Molecule–Metal Junctions in Langmuir–Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (45), 13398-13405.
19. Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N., Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (49), 15874-15881.
20. Cea, P.; Martín, S.; González-Orive, A.; Osorio, H. M.; Quintín, P.; Herrer, L., Nanofabrication and Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers Sandwiched between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces. *Journal of Chemical Education* **2016**, *93* (8), 1441-1445.
21. DuVall, S. H.; McCreery, R. L., Self-catalysis by Catechols and Quinones during Heterogeneous Electron Transfer at Carbon Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (28), 6759-6764.
22. Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P., Use of Catechol As Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations. *Analytical Chemistry* **2012**, *84* (17), 7518-7524.
23. Da Silva, L. M.; Cesar, R.; Moreira, C. M. R.; Santos, J. H. M.; De Souza, L. G.; Pires, B. M.; Vicentini, R.; Nunes, W.; Zanin, H., Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Materials* **2020**, *27*, 555-590.
24. McCreery, R. L.; Cline, K. K.; McDermott, C. A.; McDermott, M. T., Control of reactivity at carbon electrode surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *93*, 211-219.
25. Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low Paul, J.; De Teresa José, M.; Cea, P., All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir–Blodgett Monolayers. *Small* **2016**, *13* (7), 1603207.
26. Koehler, F. M.; Jacobsen, A.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Stark, W. J., Selective Chemical Modification of Graphene Surfaces: Distinction Between Single- and Bilayer Graphene. *Small* **2010**, *6* (10), 1125-1130.
27. Li, Z.; Van Gorp, H.; Walke, P.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Greenwood, J.; Ivashenko, O.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S., Area-selective passivation of sp² carbon surfaces by supramolecular self-assembly. *Nanoscale* **2017**, *9* (16), 5188-5193.
28. Moneo, A.; González-Orive, A.; Bock, S.; Fenero, M.; Herrer, I. L.; Milan, D. C.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Cea, P.; Perez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S., Towards molecular electronic devices based on ‘all-carbon’ wires. *Nanoscale* **2018**, *10* (29), 14128-14138.
29. Herrer, I. L. Conectando moléculas: de la síntesis orgánica a la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares. PhD Tesis, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, **2018**.
30. Leroux, Y. R.; Hapiot, P., Nanostructured Monolayers on Carbon Substrates Prepared by Electrografting of Protected Aryldiazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (3), 489-495.

31. Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J., Covalently Anchored Carboxyphenyl Monolayer via Aryldiazonium Ion Grafting: A Well-Defined Reactive Tether Layer for On-Surface Chemistry. *Langmuir* **2014**, *30* (24), 7104-7111.
32. Bosch-Navarro, C.; Laker, Z. P. L.; Rourke, J. P.; Wilson, N. R., Reproducible, stable and fast electrochemical activity from easy to make graphene on copper electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (44), 29628-29636.
33. Laviron, E., General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *101* (1), 19-28.
34. Li, W.; Tan, C.; Lowe, M. A.; Abruña, H. D.; Ralph, D. C., Electrochemistry of Individual Monolayer Graphene Sheets. *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 2264-2270.
35. Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J., Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coordination chemistry reviews* **2010**, *254* (15-16), 1769-1802.
36. Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A.-S.; Jaffrezic-Renault, N.; Donnet, C.; Garrelie, F.; Chaix, C., Robust Electrografting on Self-Organized 3D Graphene Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (2), 1424-1433.
37. Morteza Najarian, A.; Szeto, B.; Tefashe, U. M.; McCreery, R. L., Robust All-Carbon Molecular Junctions on Flexible or Semi-Transparent Substrates Using “Process-Friendly” Fabrication. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8918-8928.
38. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61* (20), 14095-14107.
39. Kulkarni, D. D.; Rykaczewski, K.; Singamaneni, S.; Kim, S.; Fedorov, A. G.; Tsukruk, V. V., Thermally induced transformations of amorphous carbon nanostructures fabricated by electron beam induced deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3* (3), 710-20.
40. Fedorov, A. G.; Kim, S.; Henry, M.; Kulkarni, D.; Tsukruk, V. V., Focused-electron-beam-induced processing (FEBIP) for emerging applications in carbon nanoelectronics. *Applied Physics A* **2014**, *117* (4), 1659-1674.
41. Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, *37* (4), 129-281.
42. De Teresa, J. M.; Córdoba, R.; Fernández-Pacheco, A.; Montero, O.; Strichovanec, P.; Ibarra, M. R., Origin of the Difference in the Resistivity of As-Grown Focused-Ion- and Focused-Electron-Beam-Induced Pt Nanodeposits. *Journal of Nanomaterials* **2009**, *2009*, 936863.
43. Yan, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L., All-Carbon Molecular Tunnel Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (47), 19168-19177.
44. Morteza Najarian, A.; McCreery, R. L., Structure Controlled Long-Range Sequential Tunneling in Carbon-Based Molecular Junctions. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 3542-3552.
45. Supur, M.; Van Dyck, C.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L., Bottom-up, Robust Graphene Ribbon Electronics in All-Carbon Molecular Junctions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (7), 6090-6095.
46. Li, B.; Famili, M.; Pensa, E.; Grace, I.; Long, N. J.; Lambert, C.; Albrecht, T.; Cohen, L. F., Cross-plane conductance through a graphene/molecular monolayer/Au sandwich. *Nanoscale* **2018**, *10* (42), 19791-19798.
47. Akkerman, H. B.; Naber, R. C. G.; Jongbloed, B.; van Hal, P. A.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B., Electron tunneling through alkanedithiol self-

- assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104* (27), 11161.
48. Bergren, A. J.; McCreery, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A., Electronic Characteristics and Charge Transport Mechanisms for Large Area Aromatic Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (37), 15806-15815.
49. Frath, D.; Nguyen, V. Q.; Lafalet, F.; Martin, P.; Lacroix, J.-C., Electrografted monolayer based on a naphthalene diimide–ruthenium terpyridine complex dyad: efficient creation of large-area molecular junctions with high current densities. *Chemical Communications* **2017**, *53* (80), 10997-11000.
50. Nguyen, Q. V.; Martin, P.; Frath, D.; Della Rocca, M. L.; Lafalet, F.; Bellinck, S.; Lafarge, P.; Lacroix, J.-C., Highly Efficient Long-Range Electron Transport in a Viologen-Based Molecular Junction. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (32), 10131-10134.
51. Van Nguyen, Q.; Lafalet, F.; Martin, P.; Lacroix, J. C., Ultrathin Molecular Layer Junctions Based on Cyclometalated Ruthenium Complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (50), 29069-29074.
52. Barraud, C.; Lemaitre, M.; Bonnet, R.; Rastikian, J.; Salhani, C.; Lau, S.; van Nguyen, Q.; Decorse, P.; Lacroix, J.-C.; Della Rocca, M. L.; Lafarge, P.; Martin, P., Charge injection and transport properties of large area organic junctions based on aryl thin films covalently attached to a multilayer graphene electrode. *Nanoscale Advances* **2019**, *1* (1), 414-420.
53. Karuppanan, S. K.; Neoh, E. H. L.; Vilan, A.; Nijhuis, C. A., Protective Layers Based on Carbon Paint To Yield High-Quality Large-Area Molecular Junctions with Low Contact Resistance. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (7), 3513-3524.
54. Wang, G.; Kim, Y.; Choe, M.; Kim, T.-W.; Lee, T., A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode. *Advanced Materials* **2011**, *23* (6), 755-760.
55. Neuhausen, A. B.; Hosseini, A.; Sulpizio, J. A.; Chidsey, C. E. D.; Goldhaber-Gordon, D., Molecular Junctions of Self-Assembled Monolayers with Conducting Polymer Contacts. *ACS Nano* **2012**, *6* (11), 9920-9931.
56. Marqués-González, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Martín, S.; Osorio, H. M.; García-Suárez, V. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Low, P. J., Simplifying the conductance profiles of molecular junctions: the use of the trimethylsilylethynyl moiety as a molecule–gold contact. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (2), 338-341.
57. Martín, S.; Pera, G.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Marqués-González, S.; Low, P. J.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Cea, P., Towards the Fabrication of the Top-Contact Electrode in Molecular Junctions by Photoreduction of a Metal Precursor. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (12), 3421-3426.
58. Hansen, W. N.; Hansen, G. J., Standard reference surfaces for work function measurements in air. *Surface Science* **2001**, *481* (1), 172-184.
59. Amdursky, N.; Marchak, D.; Sepunaru, L.; Pecht, I.; Sheves, M.; Cahen, D., Electronic Transport via Proteins. *Advanced Materials* **2014**, *26* (42), 7142-7161.
60. José, M. S.; Emilio, A.; Julian, D. G.; Alberto, G.; Javier, J.; Pablo, O.; Daniel, S.-P., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14* (11), 2745.
61. Ferrer, J.; Lambert, C. J.; García-Suárez, V. M.; Manrique, D. Z.; Visontai, D.; Oroszlany, L.; Rodríguez-Ferradás, R.; Grace, I.; Bailey, S. W. D.; Gillemot, K.; Sadeghi, H.; Algharagholy, L. A., GOLLUM: a next-generation simulation tool for electron, thermal and spin transport. *New Journal of Physics* **2014**, *16* (9), 093029.

62. Dorp, W. F. v.; Hagen, C. W., A critical literature review of focused electron beam induced deposition. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104* (8), 081301.
63. Song, P.; Sangeeth, C. S. S.; Thompson, D.; Du, W.; Loh, K. P.; Nijhuis, C. A., Noncovalent Self-Assembled Monolayers on Graphene as a Highly Stable Platform for Molecular Tunnel Junctions. *Advanced Materials* **2016**, *28* (4), 631-639.
64. Seo, S.; Min, M.; Lee, S. M.; Lee, H., Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1920.
65. Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Capezzuto, P.; Bruno, G., Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (46), 20836-20843.
66. Chen, X.; Zhang, L.; Chen, S., Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals* **2015**, *210*, 95-108.
67. Gottardi, S.; Müller, K.; Bignardi, L.; Moreno-López, J. C.; Pham, T. A.; Ivashenko, O.; Yablonskikh, M.; Barinov, A.; Björk, J.; Rudolf, P.; Stöhr, M., Comparing Graphene Growth on Cu(111) versus Oxidized Cu(111). *Nano Letters* **2015**, *15* (2), 917-922.
68. Martín, S.; Pera, G.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Marqués-González, S.; Low, P. J.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Cea, P., Towards the fabrication of the top-contact electrode in molecular junctions by photoreduction of a metal precursor. *Chemistry* **2014**, *20* (12), 3421-6.
69. Masvidal-Codina, E.; Illa, X.; Dasilva, M.; Calia, A. B.; Dragojević, T.; Vidal-Rosas, E. E.; Prats-Alfonso, E.; Martínez-Aguilar, J.; De la Cruz, J. M.; Garcia-Cortadella, R.; Godignon, P.; Rius, G.; Camassa, A.; Del Corro, E.; Bousquet, J.; Hébert, C.; Durduran, T.; Villa, R.; Sanchez-Vives, M. V.; Garrido, J. A.; Guimerà-Brunet, A., High-resolution mapping of infraslow cortical brain activity enabled by graphene microtransistors. *Nature Materials* **2019**, *18* (3), 280-288.
70. Rosa, C. J. L. d. l.; Sun, J.; Lindvall, N.; Cole, M. T.; Nam, Y.; Löffler, M.; Olsson, E.; Teo, K. B. K.; Yurgens, A., Frame assisted H₂O electrolysis induced H₂ bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Applied Physics Letters* **2013**, *102* (2), 022101.
71. Wold, D. J.; Frisbie, C. D., Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *Journal of American Chemical Society* **2001**, *123* (23), 5549-56.
72. Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D., Simultaneous Nanoindentation and Electron Tunneling through Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (20), 10011-10020.

Capítulo 5 - Dispositivos electrónicos moleculares de base polimérica



Capítulo 5 - Dispositivos electrónicos moleculares de base polimérica

Dentro de los electrodos de base carbonosa, el uso de polímeros conductores como electrodos en dispositivos electrónicos moleculares se ha evaluado sólo puntualmente,¹ a pesar de ser ampliamente utilizados en el desarrollo de la electrónica orgánica durante los últimos 20 años.²⁻⁴ Uno de los polímeros conductores más empleados en el campo de la electrónica orgánica, que se ha utilizado en determinadas ocasiones en el campo de la electrónica molecular, es el PEDOT:PSS. Sus ventajas incluyen su procesabilidad, transparencia y maleabilidad. Dado que se suele partir de una dispersión acuosa de nanopartículas coloidales, la técnica de deposición más utilizada para este material es la de *spin-coating*, que además es atractiva desde el punto de vista industrial por su sencillez, rapidez y bajo coste.

Una vez se deposita el PEDOT:PSS sobre una superficie y se empieza a evaporar el agua, este material se redistribuye de tal forma que los centros hidrofóbicos de PEDOT se mantienen intactos mientras que el PSS forma una estructura de tortitas o “*pancakes*” (Figura 5.1).⁵ Esta estructura se mantiene estable debido a que las capas de PSS se enlazan entre sí por enlaces de hidrógeno mientras que las interacciones π - π del PEDOT favorecen la interconexión de las diferentes fases.⁶ Por otro lado, la inclusión de aditivos, sea en la dispersión acuosa con la que preparar la película o en un tratamiento posterior de la misma, puede emplearse como una herramienta para condicionar la morfología y/o las propiedades físicas del PEDOT:PSS. Por ejemplo, la adición de etilenglicol (EG) resulta en un aumento en la cristalización de los centros PEDOT, lo que explica un aumento en su conductividad.⁷ De hecho, debido a que el PEDOT es un material conductor pero el PSS es un aislante, es necesaria la adición de aditivos para incrementar la conductividad del polímero en sí.

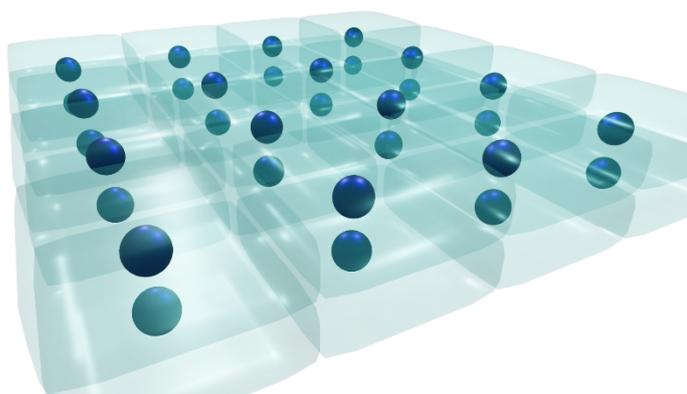


Figura 5.1. Representación de la estructura “*pancake*” del PEDOT:PSS una vez forma una película sobre un sustrato, donde las nanopartículas de PEDOT (azul oscuro) se colocan dentro del PSS (azul claro).

Debido a las propiedades de este material, se planteó la fabricación y optimización de un electrodo polimérico conductor de PEDOT:PSS que fuera óptimo para la

deposición de capas orgánicas. El planteamiento es que el PEDOT:PSS/capa orgánica, se use posteriormente para la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares de tipo sándwich sin metales en su estructura y que sean transparentes y flexibles, abriendo la puerta al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos flexibles .

5.1 – Fabricación del electrodo inferior PEDOT:PSS

Durante mi trabajo de fin de grado realizado en el grupo PLATON, empecé a trabajar con sustratos de PEDOT:PSS con vistas a ser usados como electrodo inferior en dispositivos moleculares. Dichos sustratos fueron proporcionados por el Profesor Jean-Pierre Simonato, CEA-LITEN, Universidad de Grenoble, usando como sustrato soporte vidrio (Portaobjetos SLIU-010-050, Labbox). Con los resultados obtenidos,⁸ y con la idea de ir más allá del estado de arte para disponer de electrodos transparentes y flexibles, se decidió sustituir el vidrio como soporte por un material que además de transparente fuera flexible, como es el Mylar©, un polímero basado en el polietilentereftalato (PET). Este material es muy plano, con una rugosidad muy baja, $RMS = 0,4 \pm 0,04$ nm, (Figura 5.2), condición indispensable para depositar el PEDOT:PSS sobre este soporte. A fin de evitar durante el proceso de deposición la presencia de impurezas, así como eludir defectos en el sustrato, todo el proceso de preparación del Mylar© y el proceso de deposición del PEDOT:PSS sobre éste se realizó en las salas blancas 100 y 1000 del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA).

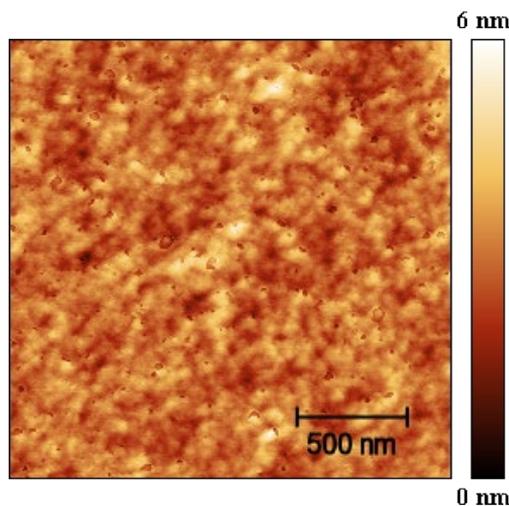


Figura 5.2. Imagen AFM del soporte Mylar©.

Dado que el Mylar es hidrofóbico, esto imposibilita depositar una capa homogénea del PEDOT:PSS, ya que este se encuentra inicialmente como una dispersión acuosa. Por ello, se empleó un equipo de plasma de oxígeno para generar grupos hidrófilos sobre la superficie del Mylar y así obtener una superficie hidrofílica.⁹⁻¹¹ Se emplearon unas condiciones de concentración de O₂ del 50%, una presión de 0,4 mbar, una potencia de 300 W y 60 segundos de duración. Seguidamente, para limpiar el sustrato de Mylar de impurezas provenientes del aire, se introdujo en isopropanol dentro de un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Posteriormente, se utilizó el equipo de *spin-coating* para secar el sustrato, manteniéndolo el menor tiempo posible en contacto con el aire.

Una vez preparado el Mylar sobre el cual depositar el PEDOT:PSS y, antes de esto, se tiene que optimizar tanto la composición en disolución del PEDOT:PSS, como las condiciones de su deposición. Para ello, deben de tenerse en cuenta las propiedades a optimizar con vistas al empleo de dicho material como electrodo inferior:

- Buena conductividad: al actuar como el electrodo inferior del dispositivo, así como a la hora de llevar a cabo el proceso de *electrografting* para depositar una capa orgánica sobre él.
- Baja rugosidad: conforme la rugosidad de un sustrato se incrementa, la posibilidad de formar defectos o huecos en la capa depositada aumenta. Además, estos defectos y/o huecos pueden ocasionar cortocircuitos al depositar posteriormente el electrodo superior.
- Transparencia y maleabilidad, que permitan desarrollar una optoelectrónica flexible.
- Resistencia química y física.

Optimizar estas cuatro propiedades no es tarea sencilla. Para lograrlo, primero se tuvieron que seleccionar los aditivos a añadir a la dispersión acuosa del PEDOT:PSS. Para incrementar la conductividad del PEDOT:PSS de entre los disponibles,¹² se eligieron el etilenglicol (EG) y el dimetilsulfóxido (DMSO) debido a que son comerciales, es sencillo añadirlos durante el proceso de preparación de las películas y, fundamentalmente, por el incremento en la conductividad que proporcionan.^{7, 13} Para aumentar la resistencia química y física del electrodo se usó el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GOPS), que resulta en un entrecruzamiento de las cadenas con el PSS, haciéndolo más resistente. Además, produce la formación de enlaces covalentes con los grupos hidroxilo del Mylar - formados por el plasma de O₂ - lo que aumenta la adherencia al sustrato.¹⁴ No obstante, antes de la adición de los aditivos seleccionados, se optimizaron las condiciones del proceso de deposición del PEDOT:PSS mediante la técnica de *spin-coating* tanto sobre Mylar como vidrio. Para ello, la dispersión acuosa de PEDOT:PSS se sometió durante 30 minutos a un baño de ultrasonidos para, posteriormente, ser depositada sobre el sustrato mediante una jeringuilla con un filtro de Nylon con un tamaño de poro de 0,45 μm. Para formar la película de PEDOT:PSS por *spin-coating* sobre el sustrato, se llevó a cabo una primera etapa a 500 revoluciones por minuto (rpm) durante 5 segundos, lo que permite recubrir todo el sustrato con la disolución. A continuación, se utilizaron diferentes programas de velocidades a fin de evaluar las condiciones óptimas en términos de rugosidad del sustrato. Al finalizar dicho proceso y, debido a que la película de PEDOT:PSS contiene agua, se requiere de un proceso de curado para eliminar esta, a la vez que permite incrementar la cristalinidad del polímero, lo que aumenta su conductividad.¹⁵ Para ello, se deposita el sustrato sobre una placa calefactora a 100 °C durante 60 minutos. Los distintos programas de velocidades con una duración de 5 y 60 segundos respectivamente, empleados junto con la rugosidad obtenida se muestran en la Tabla 5.1. La rugosidad fue determinada por AFM (Figura 5.3). Para obtener unos resultados homogéneos y reproducibles el valor de RMS se obtuvo a través de la media de varias imágenes de AFM de diferentes zonas del sustrato, evitando la zona cercana a los bordes para evitar el efecto borde que causa la deposición por *spin-coating*.

Tabla 5.1. Rugosidad (RMS) en nm obtenida mediante AFM para películas de PEDOT:PSS preparadas mediante “*spin-coating*” sobre diferentes sustratos enumerados (N.º) a las velocidades de rotación indicadas.

Sustrato (N.º)	Velocidad (rpm)	RMS (nm)
Mylar (1)	500/2000	1,65 ± 0,08
Mylar (2)	500/3000	1,59 ± 0,06
Mylar (3)	500/4000	1,48 ± 0,05
Mylar (4)	500/5000	1,50 ± 0,06
Vidrio (1)	500/2000	1,48 ± 0,11
Vidrio (2)	500/3000	1,33 ± 0,08
Vidrio (3)	500/4000	1,24 ± 0,05
Vidrio (4)	500/5000	1,25 ± 0,06

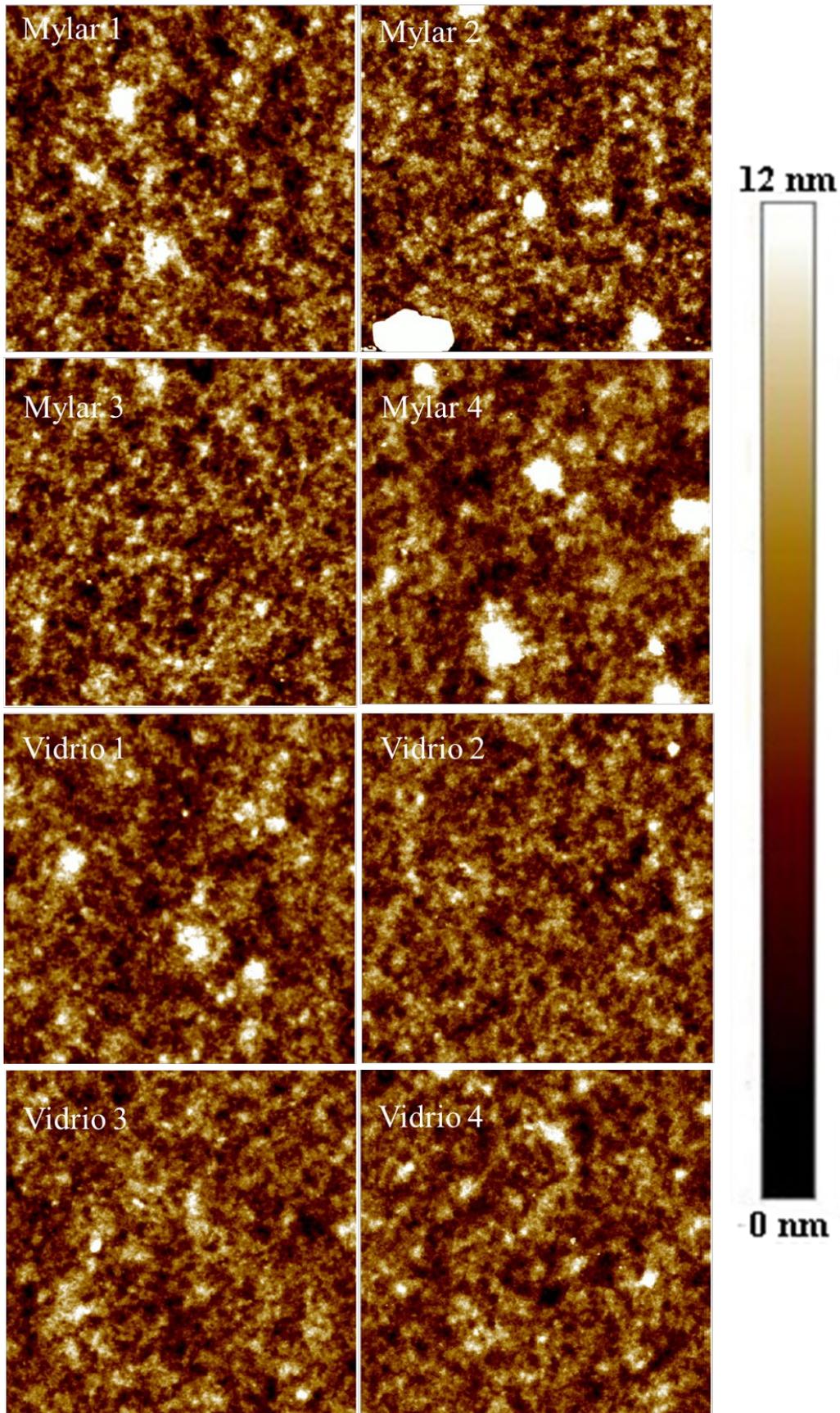


Figura 5.3. Imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de AFM para los distintos sustratos mostrados en la Tabla 5.1.

Acorde a la Tabla 5.1, conforme incrementamos la velocidad de la segunda etapa del proceso se reduce la rugosidad del sustrato, aunque por encima de 4000 rpm no se observó una mejora significativa en la RMS del sustrato. De este modo, las condiciones óptimas para depositar el PEDOT:PSS sobre el sustrato de Mylar con la menor rugosidad son una primera etapa con una velocidad de giro del sustrato de 500 rpm durante 5 segundos y una segunda etapa con 4000 rpm durante 60 segundos.

A continuación, se llevó a cabo un estudio de la influencia que pueden tener tanto en la rugosidad como en la conductividad la adición de los distintos aditivos (EG o DMSO y GOPS) a la disolución acuosa de PEDOT:PSS. Zhang. y col. observaron que conforme se incrementaba la concentración de GOPS en la disolución, se incrementaba el espesor de la capa y disminuía la conductividad.¹³ Por otro lado, Hakkanson y col. observaron que al incrementar la concentración de GOPS se reducía considerablemente la rugosidad del PEDOT:PSS; siendo un 0,1% la concentración mínima necesaria de este para evitar la separación del PEDOT:PSS del sustrato soporte al introducirlo en agua.¹⁴ Por todo ello, se planteó analizar la influencia del GOPS al 0,1% y 5% en volumen. Respecto a la concentración de EG o DMSO, Zhang y col. observaron que un 5% de concentración en volumen del aditivo proporcionaba el máximo valor de conductividad. Sin embargo, es bien conocido que un incremento de la concentración de este tipo de aditivos produce un significativo aumento de la rugosidad,¹⁶⁻¹⁸ por lo que se decidió emplear una concentración de 2,5% de DMSO o EG. La rugosidad de los sustratos preparados bajo estas condiciones se determinó por AFM (Figura 5.4). Como se observa en la Tabla 5.2, al contrario de lo observado por Hakkanson y col., al incrementar la concentración de GOPS manteniendo la concentración del otro aditivo, se incrementa la rugosidad del sustrato. Esto es debido a que al añadir otro aditivo que se intercala entre los huecos de las cadenas de PSS, este dificulta el grado de entrecruzamiento con el GOPS, lo que implica un incremento de la rugosidad. Esta es una de las razones por la que se tuvo que optimizar la concentración de todos los aditivos simultáneamente en vez de forma individual. A su vez, de la Tabla 5.2 se extrae que para la misma concentración de DMSO y EG, se obtiene una menor rugosidad para el EG.

Tabla 5.2. Rugosidad (RMS) en nm obtenidas a partir de una imagen de AFM de sustratos de Mylar/PEDOT:PSS depositado a 500/4000 rpm en función de la cantidad de GOPS, DMSO o EG añadidas a la disolución acuosa de PEDOT:PSS.

Sustratos	GOPS (%)	DMSO (%)	EG (%)	Rugosidad (nm)
1	5	2,5	-	1,6 ± 0,11
2	0,1	2,5	-	1,48 ± 0,10
3	5	-	2,5	1,54 ± 0,08
4	0,1	-	2,5	1,3 ± 0,06

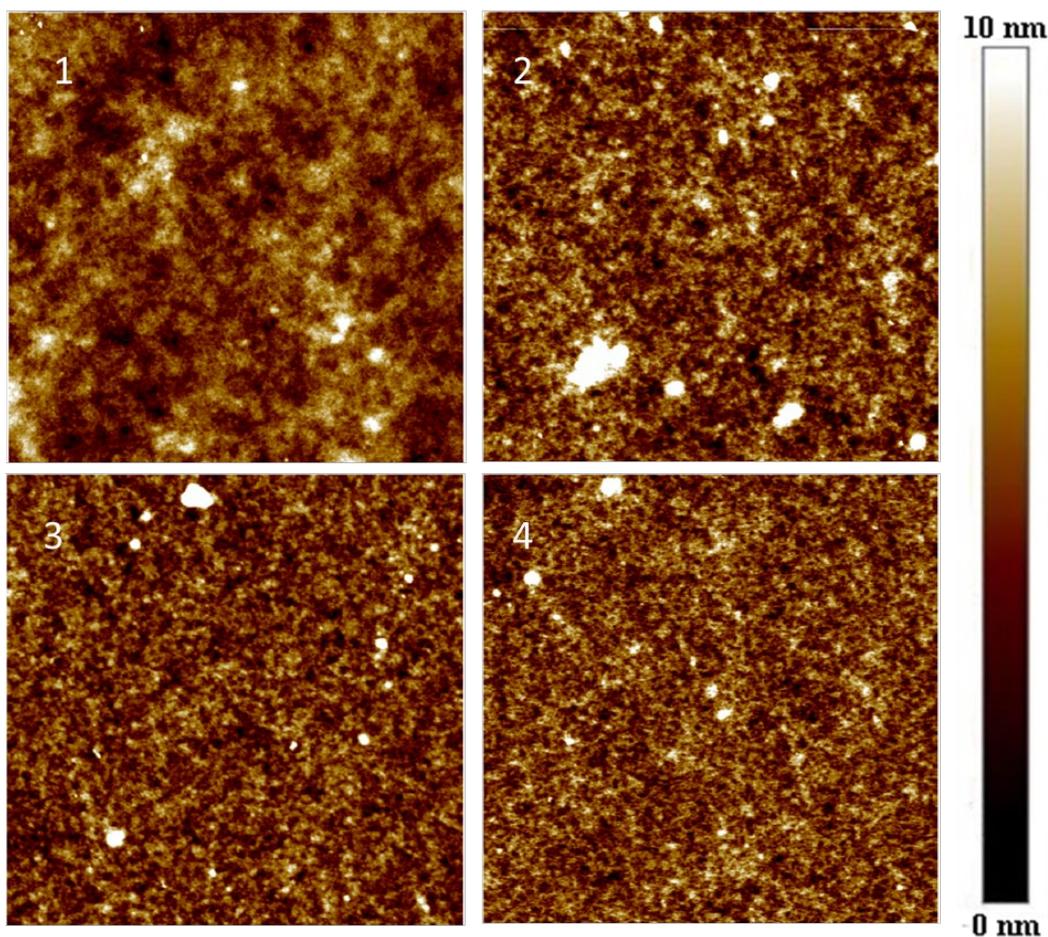


Figura 5.4. Imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de AFM para los distintos sustratos mostrados en la Tabla 5.2.

Tras el proceso de deposición, todos los sustratos tenían una ligera coloración azul, procedente del color típico del PEDOT:PSS junto a sus aditivos. Finalmente, las condiciones del sustrato número 4 de la Tabla 5.2 son las óptimas en términos de rugosidad. Bajo estas condiciones, el espesor de la capa de PEDOT:PSS depositado sobre el Mylar es de $40 \pm 5 \text{ nm}$, obtenido por medio de un perfilómetro.

La determinación de la conductividad de los sustratos Mylar/PEDOT:PSS se llevó a cabo midiendo con un multímetro la resistencia entre dos puntos distantes 1 cm. Se obtuvieron valores de entre 1000 y 2000 Ω , lo que equivale a una conductividad entre 662 y 331 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente.

De este modo, la composición óptima en volumen de la dispersión acuosa de PEDOT:PSS para ser depositada sobre Mylar que permita obtener un sustrato conductor, de rugosidad aceptable, transparente y maleable (Figura 5.5) son:

- 97,4% PEDOT:PSS.
- 0,1% GOPS.
- 2,5% EG.

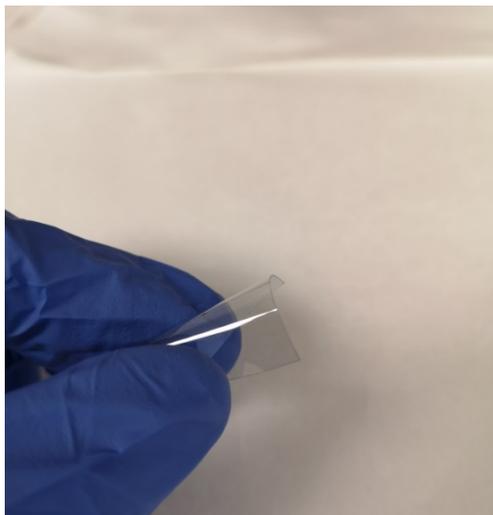


Figura 5.5. Sustrato de Mylar/PEDOT:PSS donde se observa la transparencia y flexibilidad del mismo.

Cabe decir que, en la preparación de estos sustratos, la disolución acuosa de PEDOT:PSS con los aditivos correspondientes debía estar recién preparada. De no ser así, se producía un aumento de la rugosidad y una disminución de la conductividad con el tiempo de preparación. Asimismo, una vez dispersada la disolución sobre el Mylar, estos sustratos debían usarse lo antes posible para evitar el envejecimiento de estos incluso cuando eran almacenados en atmósfera inerte, dada la capacidad de adsorción de agua del PEDOT:PSS.¹⁹ Se observó que si los electrodos se utilizaban pasada una semana desde su fabricación, los valores de conductividad decaían considerablemente, alcanzándose el límite de conductividad a los 5 meses, donde su resistividad se incrementaba entre 20 y 40 veces. Estas observaciones son importantes de cara a una posible aplicabilidad en dispositivos, ya que probablemente sería necesaria una encapsulación de estos.

5.2 – Deposición y caracterización de la capa orgánica de -OPEH

Una vez optimizado el proceso de fabricación del electrodo inferior Mylar/PEDOT:PSS, se llevó a cabo el proceso de deposición de la capa orgánica de la molécula NOPETMS a través de la técnica de *electrografting*. Dada la experiencia del proceso de *electrografting* para depositar esta molécula sobre un sustrato de HOPG (ver capítulo 4), para lo cual eran necesarios 3 ciclos de voltametría cíclica para formar una capa orgánica compacta y homogénea, se decidió emplear la misma metodología con el electrodo de PEDOT:PSS. Sin embargo, dado que el electrodo de PEDOT:PSS es más lábil que el de HOPG, se comprobó hasta qué punto esta metodología podía dañar o influenciar el propio electrodo. Para comprobarlo, primero se usó un electrodo de PEDOT:PSS libre para determinar el comportamiento de una sonda redox de ferrocianuro de potasio (Figura 5.6). A continuación, se llevó a cabo el mismo estudio con la sonda redox, pero en esta ocasión, haciendo uso de un sustrato PEDOT:PSS sometido a la metodología del proceso de *electrografting*, pero sin incluir la molécula de NOPETMS. Esto es, introducir todos los reactivos excepto la molécula NOPETMS, llevar a cabo los

tres ciclos de voltametría y el proceso de limpieza. Como se observa en la Figura 5.6, ambos voltamogramas son prácticamente idénticos, lo que indica que la metodología del proceso de *electrografting* (sin incluir la molécula de NOPETMS) no influye en la respuesta electroquímica del electrodo de PEDOT:PSS.

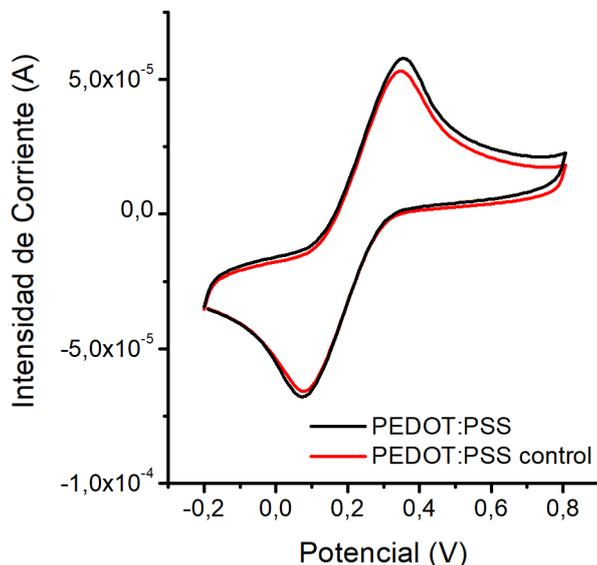


Figura 5.6. Voltamograma cíclico para la sonda redox de ferrocianuro de potasio usando el mismo área de un sustrato de PEDOT:PSS sin ser sometido al proceso de *electrografting* (negro) y una vez sometido a la metodología del proceso de *electrografting* sin la presencia de la molécula (rojo).

Una vez comprobado que el proceso de *electrografting* no afectaba a la respuesta electroquímica del sustrato PEDOT:PSS, se utilizó la misma metodología del proceso de *electrografting* que se utilizó para depositar la molécula de NOPETMS sobre un sustrato de HOPG. Observando los voltamogramas obtenidos para el PEDOT:PSS (Figura 5.7, derecha), se pueden observar diferencias respecto a lo obtenido para el sustrato de HOPG (Figura 5.7, izquierda). Mientras el pico de potencial de reducción de la sal de diazonio se mantiene constante, en torno a $-0,4$ V, existe una diferencia mayor entre el primer y segundo ciclo de la densidad de corriente, al igual que del segundo al tercero para el sustrato de PEDOT:PSS. Este resultado sugiere que la formación de la capa orgánica es mucho más compacta durante el primer ciclo del proceso de *electrografting* en el PEDOT:PSS que en el HOPG, lo cual tiene sentido ya que el PEDOT:PSS es un electrodo más reactivo ante los radicales que el HOPG, que en su mayoría tiene carbonos sp^2 que tienden a ser inertes.²⁰

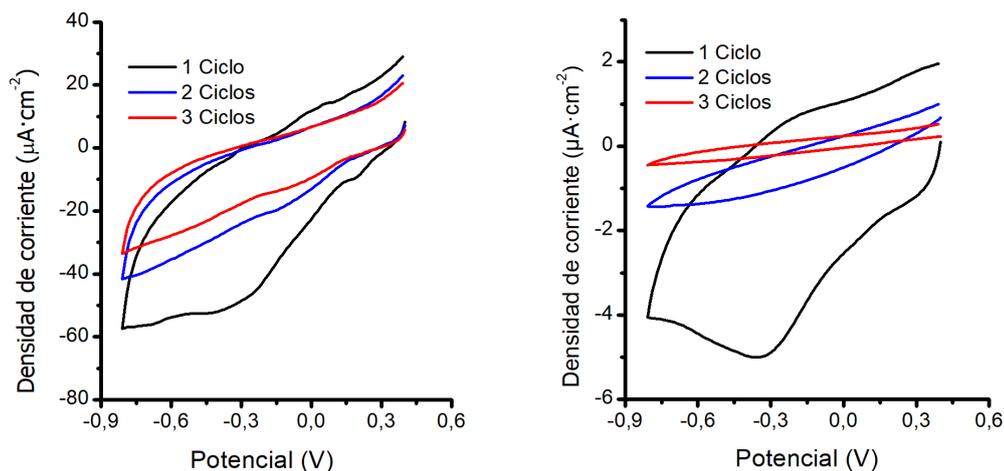


Figura 5.7. Voltamogramas del proceso de *electrografting* de la molécula de NOPETMS sobre HOPG (izquierda) y PEDOT:PSS (derecha).

Una vez depositada la capa orgánica de la molécula de NOPETMS sobre el electrodo de Mylar/PEDOT:PSS, se procedió a la eliminación del grupo protector -TMS, y también la eliminación de multicapas formadas durante el proceso de *electrografting* a fin de formar una monocapa orgánica del compuesto -OPEH. Se decidió aplicar la misma metodología empleada con el sustrato de HOPG/OPETMS, esto es, sumergir el electrodo modificado con la capa orgánica en una disolución de TBAF 50 mM en THF durante 90 minutos. Sin embargo, se observó que esta estrategia interfería con el silicio presente en el GOPS del PEDOT:PSS, rompiendo los enlaces covalentes con el Mylar y, por lo tanto, deteriorando el sustrato, ya que se observó como el electrodo de PEDOT:PSS se desprendía del Mylar. Por ello, fue necesaria la búsqueda de una metodología alternativa para la eliminación del grupo -TMS que no fuera tan agresiva como el TBAF e influyera lo mínimo posible en el silicio presente en el propio PEDOT:PSS. El uso de carbonato de potasio, K_2CO_3 , en metanol, MeOH, para la formación del metóxido de potasio, parecía viable para la eliminación del -TMS acorde a lo observado en bibliografía.²¹ Esta metodología no es tan agresiva como la del TBAF, ya que el responsable de la eliminación del grupo -TMS es el metóxido de potasio y no el fluoruro, como sucedía con el TBAF. Para optimizar las condiciones de concentración de carbonato de potasio en metanol y el tiempo de inmersión del sustrato de Mylar/PEDOT:PSS/OPETMS, se utilizó la técnica de XPS mediante el registro de la señal debida al Si2p. Sin embargo, dado que el GOPS contiene silicio, se llevó a cabo esta optimización usando el sustrato de HOPG/OPETMS. Una concentración 50 mM de K_2CO_3 en metanol y 90 minutos de inmersión fue suficiente para eliminar prácticamente el grupo protector -TMS (Figura 5.8). La señal que se observa en el espectro de HOPG/OPEH es debido a una concentración residual de silicio en la superficie del sustrato que no se ha llegado a eliminar tras el proceso de lavado.

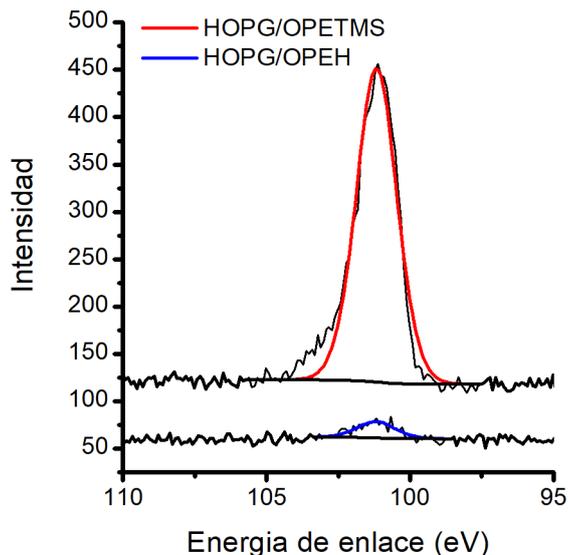


Figura 5.8. Espectro XPS de la región Si2p para un sustrato de HOPG/OPETMS (rojo) y tras su inmersión en una disolución 50 mM de K_2CO_3 en MeOH (azul).

Optimizadas las condiciones para llevar a cabo la desprotección del grupo $-TMS$ mediante K_2CO_3 , se introdujo el sustrato de PEDOT:PSS/OPETMS en 50 mM de K_2CO_3 en metanol durante 90 minutos de inmersión. No se observó evidencia alguna acerca de la eliminación o separación del electrodo de PEDOT:PSS del Mylar, por lo que el uso de K_2CO_3 permite eliminar el grupo protector sin dañar el electrodo inferior.

Una vez eliminado el grupo protector $-TMS$, se llevó a cabo un estudio de la morfología de la capa orgánica, PEDOT:PSS/OPEH, por AFM. Como se puede observar en la Figura 5.9, al comparar la topografía del electrodo de PEDOT:PSS (Figura 5.9, izquierda) y el sustrato de PEDOT:PSS/OPEH (Figura 5.9, derecha), se observa un cambio importante en la morfología y, principalmente, en la rugosidad de estos. La rugosidad en términos de RMS es entre el 20-30% menor para la muestra PEDOT:PSS/OPEH; siendo su valor de $RMS = 1,15 \text{ nm} \pm 0,08 \text{ nm}$.

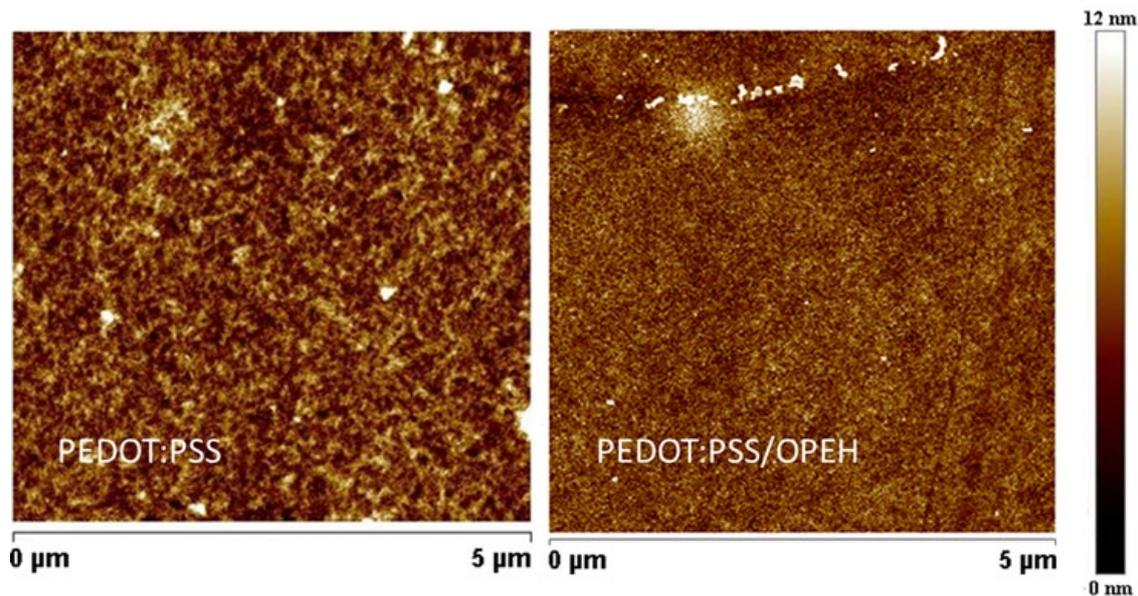


Figura 5.9. Imágenes de AFM de PEDOT:PSS (izquierda) y PEDOT:PSS/OPEH (derecha).

Una vez analizada la topografía de la muestra, y a fin de comprobar/corroborar la homogeneidad observada en la imagen de AFM, se llevó a cabo la determinación de la presencia de defectos o agujeros de forma indirecta mediante el registro por voltametría cíclica de las propiedades electroquímicas de la sonda redox de ferrocianuro de potasio. Se empleó una concentración 1 mM de ferrocianuro potásico en una disolución acuosa de 0,1 M de KCl, registrándose los voltamogramas a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Como puede observarse en la Figura 5.10, los picos de oxidación y reducción atribuidos a la sonda redox aparecen cuando un sustrato de PEDOT:PSS es usado como electrodo de trabajo y, como éstos desaparecen completamente cuando se deposita la capa orgánica de -OPEH sobre el PEDOT:PSS. Este resultado revela un alto grado de bloqueo del electrodo por parte de la capa orgánica, lo que significa un nivel de compactación de la capa elevado, tal y como se había observado por AFM.

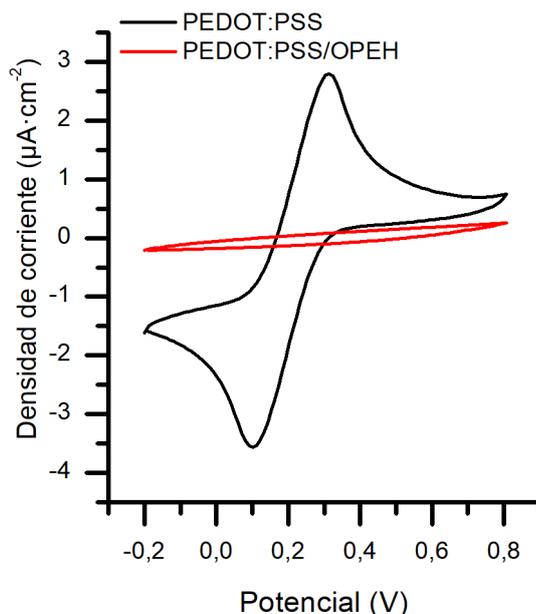


Figura 5.10. Voltamograma cíclico de PEDOT:PSS (negro) y PEDOT:PSS/OPEH (rojo) para la sonda redox ferrocianuro potásico 1 mM en 0,1 M KCl. Ambos voltamogramas se registraron a una velocidad de barrido de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dado que la sonda redox de ferrocianuro no puede detectar pequeños defectos o huecos en la capa debido a su tamaño, se planteó llevar a cabo el mismo estudio, pero esta vez usando como sonda redox dopamina. Sin embargo, esta sonda redox requiere el uso de una disolución electrolítica ácida, 0,1 M en H_2SO_4 ; bajo estas condiciones el sustrato de PEDOT:PSS se ve afectado, produciéndose un deterioro de este por lo que tal estudio no pudo llevarse a cabo.

Por ello, en vez de usar la dopamina se decidió emplear una sonda redox de esfera externa como es el tricloruro de hexaminorutenio, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Dado el alto grado de bloqueo del electrodo obtenido con la sonda redox de ferrocianuro de potasio, considerada una sonda redox de esfera interna al tratarse de un electrodo carbonoso, el uso de esta sonda redox de esfera externa, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, permitirá evaluar el efecto de la naturaleza de la sonda.²² La diferencia entre ambas sondas redox es que mientras que la de ferrocianuro es sensible a la superficie del electrodo y por tanto ayuda a identificar la presencia de huecos o defectos, la sonda redox de rutenio actúa en la capa externa de Helmholtz, lo que permite evaluar la actividad electroquímica del sustrato por efecto túnel a través de la capa orgánica.

Se utilizó una disolución acuosa 1 mM de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, en 0,1 M KCl con una velocidad de barrido de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Al obtener el voltamograma de un electrodo de Mylar/PEDOT:PSS libre (Figura 5.11, izquierda, azul oscuro) se observó un comportamiento electroquímico irreversible, sin presencia de picos de oxidación o reducción de la sonda redox. Este comportamiento es totalmente diferente al obtenido con un electrodo de carbono vidrioso (GC) (Figura 5.11, izquierda, rojo). Debido a que el electrodo de PEDOT:PSS no es tan conductor como el HOPG o el carbono vidrioso, se planteó reducir la velocidad de barrido para favorecer el proceso electroquímico. Se

redujo la velocidad de barrido a 20 y 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 5.11, derecha, azul claro y marrón respectivamente), observándose esta vez los picos de oxidación y reducción, pero muy poco definidos y con una separación entre picos muy alta. Esto implica que el proceso de transferencia de carga del proceso electroquímico es muy lento e irreversible.

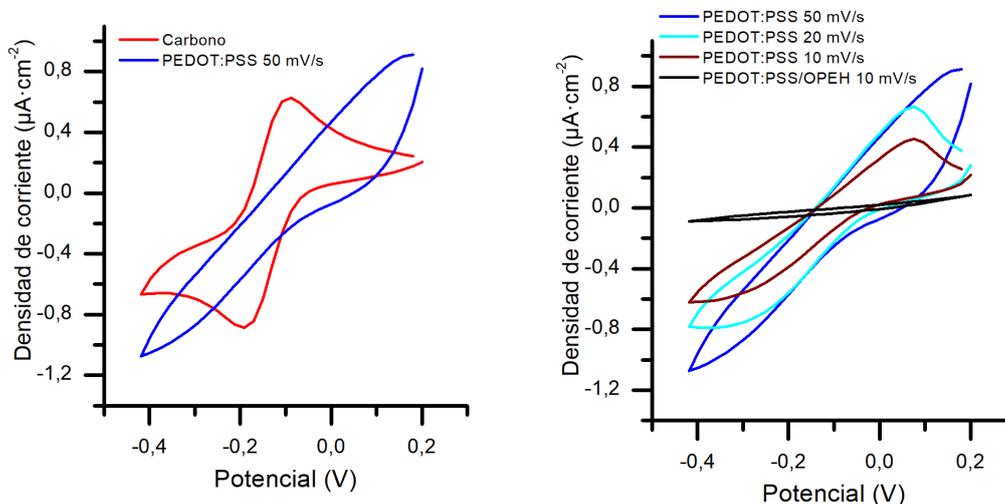


Figura 5.11. Voltamograma cíclico para un sustrato de carbono (izquierda, rojo) y PEDOT:PSS a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (izquierda y derecha, azul), a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (derecha, azul claro), a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (derecha, marrón) y PEDOT:PSS/OPEH a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (derecha, negro) en $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y 0,1 M KCl.

Este resultado se debe a que, dado que la sonda redox es de esfera externa, si el electrodo es poco conductor, será mucho más complicado que se produzca el proceso de transferencia de carga entre el electrodo y la sonda redox; lo que explica que los picos de oxidación/reducción se encuentren poco definidos, así como la irreversibilidad del proceso electroquímico observada. La caracterización del electrodo de PEDOT:PSS/OPEH utilizando la menor velocidad de barrido, 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 5.11, derecha, negro), da lugar a un grado de bloqueo completo de la actividad electroquímica debido a la presencia de la capa orgánica que dificulta más aún la transferencia de carga entre el electrodo y la sonda redox. Esto confirma la deposición de una capa orgánica de -OPEH sobre el sustrato Mylar/PEDOT:PSS compacta y sin la presencia de defectos o huecos.

5.3 – Determinación de la capacitancia

La determinación de la capacitancia de la doble capa eléctrica para la estructura Mylar/PEDOT:PSS/OPEH permite evaluar cómo de compacta es la película orgánica, así como de la existencia de huecos mediante la comparativa directa con el sustrato desnudo.^{23,24} Cuando se sumerge un electrodo en una solución electrolítica, se forma una doble capa eléctrica entre el electrodo y la disolución, siendo esta la región donde se producen las reacciones electroquímicas. Debido a la formación de esta doble capa, existe una intensidad de corriente denominada corriente capacitiva o no faradaica cuando se aplica un potencial. Aunque existen teorías de la existencia de la doble capa desde el siglo

XIX,²⁵ la teoría más utilizada actualmente es la que aplica el modelo de Stern. De manera resumida, este modelo considera que, cuando un electrodo metálico se pone en contacto con una solución electrolítica acuosa, se forma una región entre la superficie del electrodo y la posición del primer contraión hidratado – denominada la capa de Stern - a través de la cual se produce un decaimiento lineal del potencial.²⁶ Conforme nos adentramos en la solución electrolítica desde el electrodo, aparece la capa difusa – denominada la capa de Gouy-Chapman - en la cual se produce un decaimiento exponencial del potencial siguiendo la ecuación de Poisson-Boltzmann (Figura 5.12, izquierda).²⁵ Sin embargo, si el electrodo metálico está cubierto por una película orgánica, esta induce ya un descenso del potencial antes de alcanzar la capa de Stern (Figura 5.12, derecha) o, lo que es similar, un decaimiento de la densidad de corriente del voltamograma al compararlo con el electrodo desnudo.²⁴ Por lo tanto, si queremos observar la influencia de la película orgánica en la capacitancia de la doble capa, debemos obtener los valores de esta para el electrodo desnudo y el electrodo con la capa orgánica.

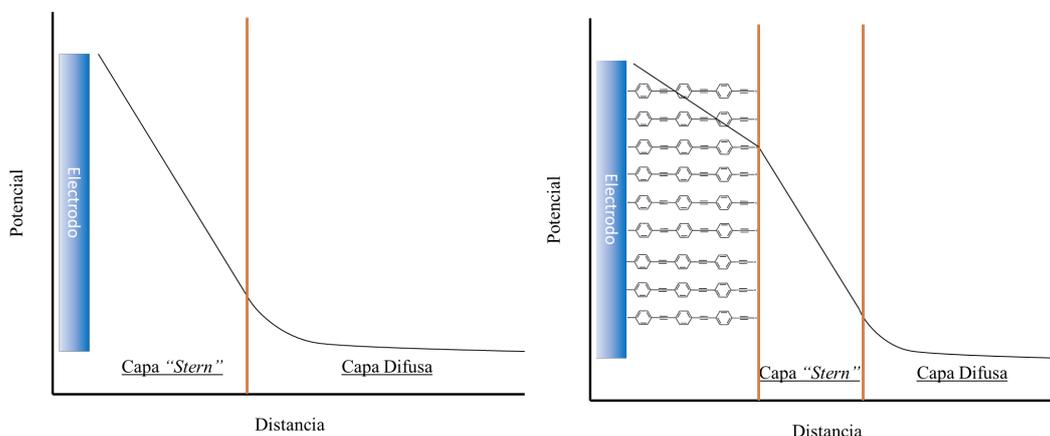


Figura 5.12. Ilustración del efecto de una monocapa orgánica sobre la doble capa eléctrica.

Se llevó a cabo la caracterización de la capacitancia de la doble capa eléctrica para el electrodo Mylar/PEDOT:PSS a través del registro de los voltamogramas cíclicos en una disolución acuosa 0,5 M de KCl a diferentes velocidades de barrido, desde 10 a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de forma progresiva (Figura 5.13). Los voltamogramas del electrodo Mylar/PEDOT:PSS muestran un pico de oxidación a 0 V (marcado por la línea negra en la Figura 5.13) que se desplaza a mayores potenciales conforme se incrementa la velocidad de barrido; una zona semirectangular asociada a la corriente capacitiva (zonas marcadas por los rectángulo discontinuos),²⁷ y la aparición de un pico de reducción. Este tipo de voltamogramas es el esperado para polímeros conductores en los cuales se asume un comportamiento “pseudocapacitivo”, en el que están involucradas reacciones faradaicas debido a la composición del polímero y los distintos tipos de mecanismos de transporte electrónico de este tipo de materiales, como es el PEDOT:PSS.²⁸

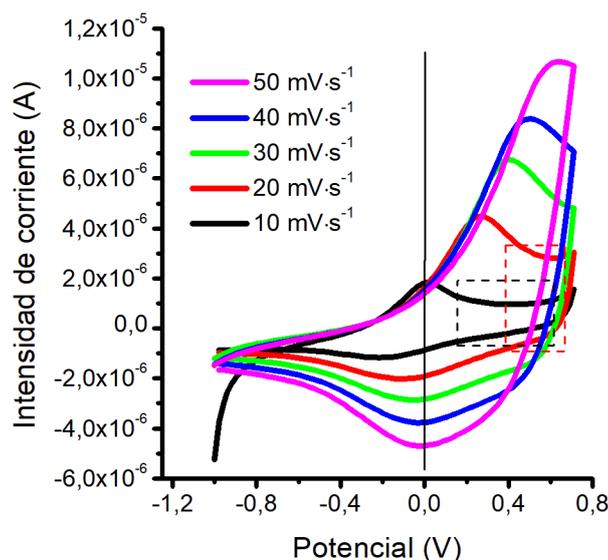


Figura 5.13. Voltamogramas cíclicos para el dispositivo Mylar/PEDOT:PSS a diferentes velocidades de barrido, desde 10 a 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en una solución acuosa 0,5 M en KCl. Línea negra: pico de oxidación del PEDOT:PSS. Recuadro negro: zona de capacitancia del voltamograma a 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Recuadro rojo: zona de capacitancia del voltamograma a 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Aunque este comportamiento “pseudocapacitivo” permite explicar la aparición de picos de oxidación y reducción, no se debería observar un desplazamiento del pico de oxidación al aumentar la velocidad de barrido. Para intentar explicar esta observación es necesario entender qué procesos electroquímicos ocurren en el electrodo de Mylar/PEDOT:PSS en función del potencial aplicado. Sin embargo, los mecanismos asociados a la capacitancia y el acoplamiento electrón-ion de estos materiales se encuentran en su amplia mayoría sin resolver y son campos de gran controversia.²³

En 2017 Anton V. Volkov y col. llevaron a cabo una serie de experimentos y estudios teóricos cuyos resultados permitieron poner los cimientos para comprender y entender el voltamograma registrado para un electrodo de PEDOT:PSS.²³ Para ello, definieron la morfología del electrodo de PEDOT:PSS como una matriz continua y amorfa de PSS, en la cual están embebidas nanopartículas de PEDOT cristalizadas que forman dominios en la matriz de PSS (Figura 5.14). Además de indicar que la conducción a través del PEDOT es a través de huecos mientras que para el PSS tiene lugar a través de cationes.

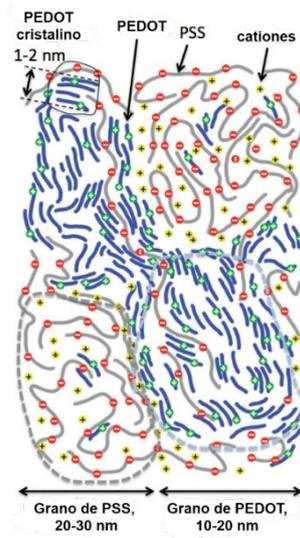


Figura 5.14. Esquema adaptado al español de la morfología propuesta por Anton V. Volkov para el PEDOT:PSS.²³

Realizaron estudios de voltametría cíclica donde observaron que conforme se incrementa el potencial desde valores negativos a positivos, aparece un pico de oxidación en torno a $-0,7$ V atribuido a la inyección de huecos provenientes del metal al PEDOT:PSS y a la expulsión de cationes de éste a la solución electrolítica como consecuencia de la repulsión generada por los huecos (Figura 5.15). Tras el proceso oxidativo, se observa una corriente capacitiva desde $-0,5$ V a $0,5$ V y desde $0,5$ hasta $-0,7$ V, lo que origina en el voltamograma una forma rectangular hasta observarse un pico de reducción a $-0,7$ V, correspondiente a la inyección de huecos en el electrodo metálico y la incorporación de cationes al PEDOT:PSS (Figura 5.15).

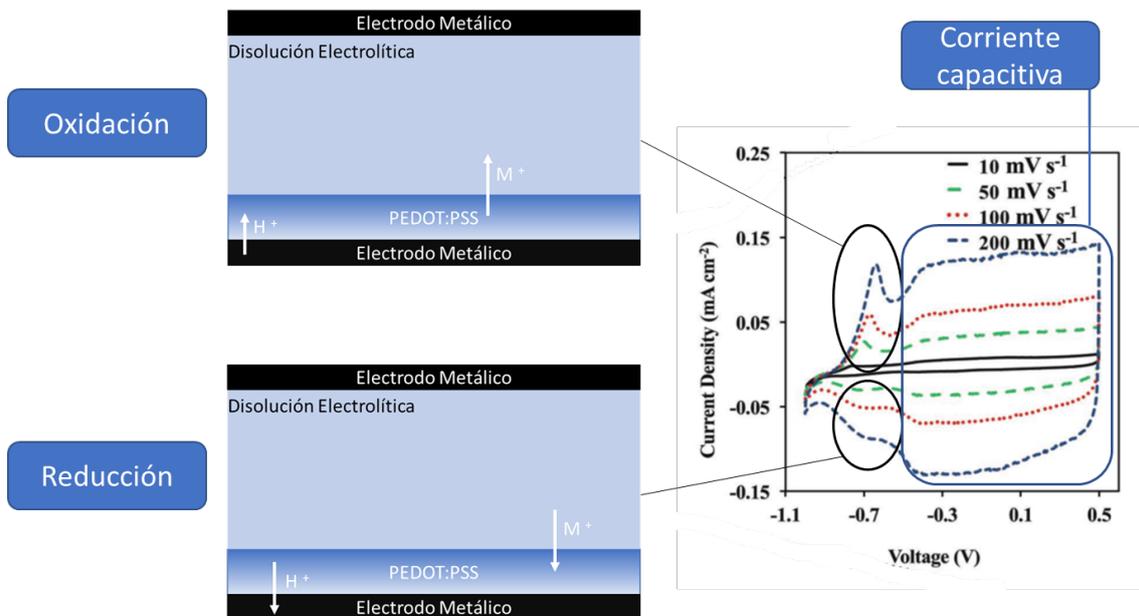


Figura 5.15. Representación del proceso de oxidación, reducción y la corriente capacitiva para un electrodo Metal/PEDOT:PSS inmerso en una disolución electrolítica. Adaptado de la figura 1b de la referencia 23. H^+ = Huecos, M^+ = cationes.

Sin embargo, en el voltamograma mostrado en la Figura 5.13 registrado para el electrodo Mylar/PEDOT:PSS, el pico de oxidación aparece a potenciales superiores, en torno a 0 V para una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y éste se desplaza a medida que se incrementa la velocidad de barrido, como ya se ha comentado. Este resultado podría deberse a la combinación de dos factores: la incorporación de aditivos en nuestro sistema y la ausencia de un electrodo metálico conductor que pueda inyectar huecos al electrodo de PEDOT:PSS. Esto hace que el proceso de oxidación se vea dificultado, lo que a su vez explicaría que el potencial de oxidación apareciese a voltajes más elevados y que, al incrementar la velocidad de barrido, este se desplace a voltajes superiores.

A fin de aclarar el argumento anterior, se determinó la capacitancia para el PEDOT:PSS depositado sobre un electrodo de oro. Los voltamogramas obtenidos a las distintas velocidades de barrido se muestran en la Figura 5.16. El pico de oxidación aparece a $-0,3 \text{ V}$ y apenas se desplaza con la velocidad de barrido excepto para velocidades altas. Por otro lado, el de reducción aparece a potenciales más negativos ($-0,3 \text{ V}$) y se observa de manera más clara la zona rectangular indicativa de la existencia de una corriente capacitiva, lo que confirma la hipótesis planteada.

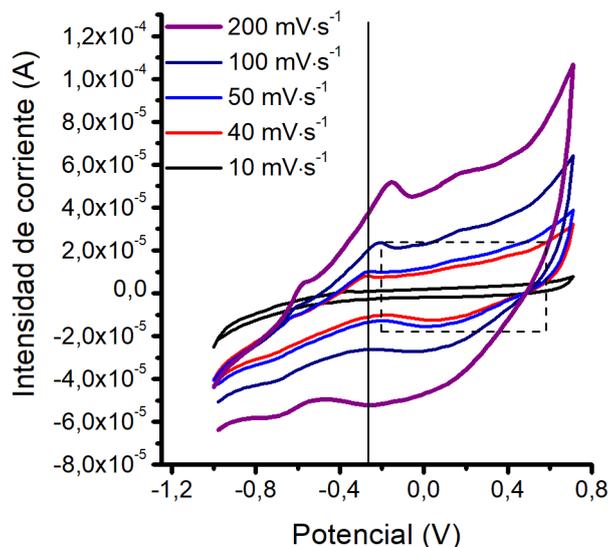


Figura 5.16. Voltamogramas cíclicos para el electrodo Au/PEDOT:PSS a diferentes velocidades de barrido, desde 10 a $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución acuosa $0,5 \text{ M}$ en KCl .

Esto implica que las diferencias observadas entre los voltamogramas mostrados en la figura 5.16 y los obtenidos por Volkov y col. se deben a la presencia de los aditivos añadidos - EG y GOPS - en el PEDOT:PSS aquí usado, que pueden modificar los procesos electroquímicos de éste.

La corriente capacitiva se puede estudiar a través de la relación lineal obtenida al representar la intensidad de corriente del pico de oxidación (o reducción) frente a la velocidad de barrido (Figura 5.17).²³ La dependencia lineal obtenida para ambos picos

revela que el electrodo de Mylar/PEDOT:PSS es lo suficientemente conductor como para mantener una corriente capacitiva sin la necesidad de un soporte metálico.

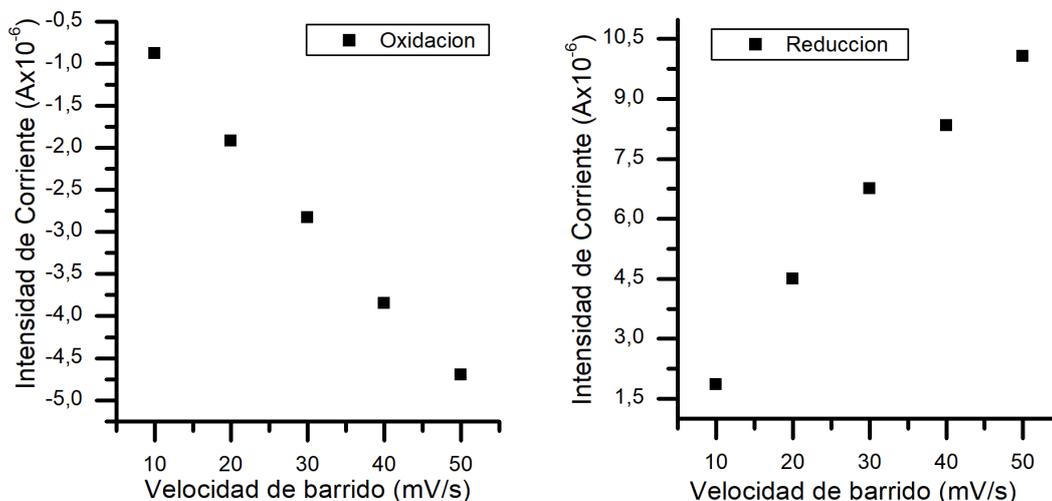


Figura 5.17. Intensidad de corriente del pico de oxidación (izquierda) o de reducción (derecha) frente a la velocidad de barrido.

Para calcular la corriente capacitiva y poder comparar con el electrodo modificado por la capa orgánica, se escogió una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se obtuvo el voltamograma correspondiente para el sustrato de Mylar/PEDOT:PSS/OPEH utilizando la misma disolución electrolítica anterior, $0,5 \text{ M KCl}$ (Figura 5.18). Esto es debido a que en esta ventana de potencial es la velocidad de barrido máxima en la cual se observa el comportamiento de la corriente capacitiva. Como se puede observar en el voltamograma, una vez se deposita la capa orgánica se produce un grado de bloqueo tan importante en el electrodo que incluso los picos de oxidación y reducción desaparecen. La capacitancia del electrodo de Mylar/PEDOT:PSS puede calcularse dividiendo el valor de la densidad de corriente - medida a un potencial de $0,75 \text{ V}$, tras producirse el pico de oxidación - y el espesor de la capa de PEDOT:PSS, 40 nm , determinado previamente; obteniéndose un valor de $C^* = 100 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$. Este resultado está en consonancia con los valores de la literatura.^{29,30} Por el contrario, el valor de capacitancia para el electrodo de Mylar/PEDOT:PSS/OPEH es de $C_{\text{capa}}^* = 50 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$. Esto es, un 50% menos, lo que implica la presencia de una capa orgánica muy compacta y un bloqueo del electrodo muy significativo, tal y como se había demostrado por VC y AFM.

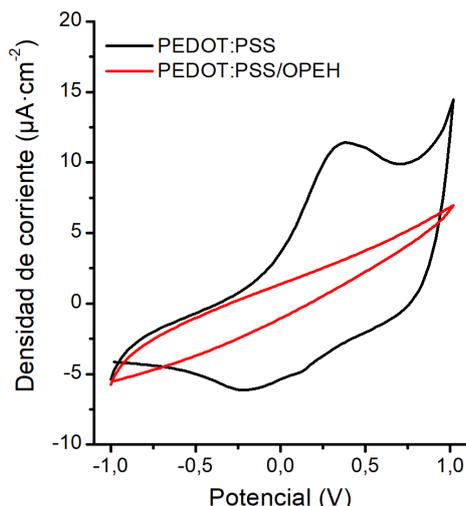


Figura 5.18. Voltamogramas cíclicos del electrodo Mylar/PEDOT:PSS (negro) y Mylar/PEDOT:PSS/OPEH (rojo) a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $0,5 \text{ M KCl}$.

Estos resultados muestran la deposición de una capa orgánica compacta sobre la superficie del PEDOT:PSS sin la presencia de huecos o defectos. Por ello, el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH puede ser utilizado para el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares transparentes, flexibles y sin la presencia de metales mediante la deposición de un material de base carbonosa como electrodo superior, cerrando así el circuito. Además, es notable señalar que una capacitancia específica de $50 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ sigue siendo un valor competitivo respecto a electrodos carbonosos porosos para aplicaciones en supercapacitores flexibles y transparentes.³¹

Sección 5.A – Deposición de C-FEBID como electrodo superior

Tras los resultados obtenidos con la técnica FEBID para depositar un electrodo superior de carbono amorfo sobre la estructura HOPG/OPEH, se planteó su uso como electrodo superior para el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH, formando así el dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/C-FEBID (Figura 5.A.1).

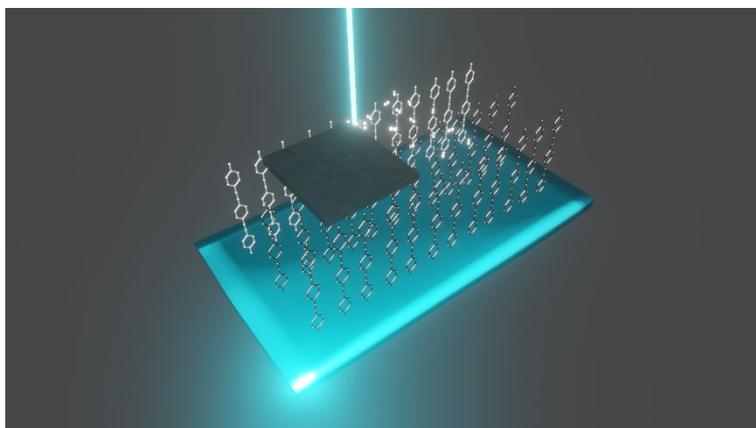


Figura 5.A.1. Esquema del dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/C-FEBID.

5.A.1 – Deposición y caracterización del electrodo superior C-FEBID

Una vez depositada la capa de -OPEH sobre el electrodo de PEDOT:PSS, se procedió a depositar el electrodo superior mediante la técnica C-FEBID. Antes de llevar a cabo tal deposición, se realizó un ensayo de control depositando el C-FEBID sobre un electrodo de Mylar/PEDOT:PSS, al objeto de descartar posibles daños en el sustrato de Mylar/PEDOT:PSS y, además, caracterizar las propiedades eléctricas de este sin la incorporación de la capa orgánica. Se utilizaron las mismas condiciones de deposición que se habían empleado previamente con el sustrato de HOPG, siendo 5 kV y 26 nA de voltaje y corriente respectivamente, para formar un depósito de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Este depósito se estudió por SEM apreciándose que es muy heterogéneo. Como se puede observar en la Figura 5.A.2, el depósito de C-FEBID está deformado, con un depósito irregular, la existencia de un hueco entre el depósito y el PEDOT:PSS y un pilar de material en el centro. Además, se puede observar que tanto en el mismo depósito como alrededor de éste existe una topografía de burbujas, lo que sugiere que la deposición de este electrodo superior usando estas condiciones de depósito dañan el electrodo de PEDOT:PSS.

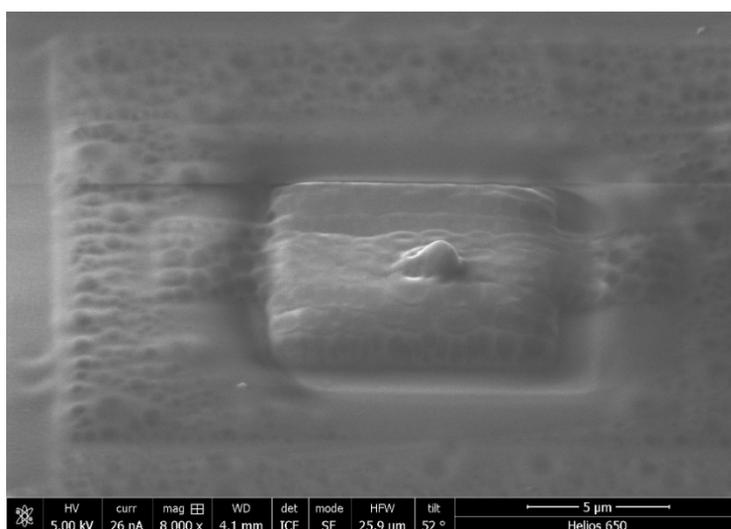


Figura 5.A.2. Imagen de SEM de un depósito de C-FEBID sobre Mylar/PEDOT:PSS a 5 kV y 26 nA.

Esto puede ser debido a que el PEDOT:PSS no es lo suficientemente conductor como para soportar la corriente eléctrica proveniente del haz de electrones bajo estas condiciones de deposición, produciéndose una sobrecarga en la zona del depósito y, por tanto, un incremento importante de la temperatura, que es la que ocasiona este tipo de daños.

Para analizar la influencia del haz de electrones focalizado sobre el electrodo de Mylar/PEDOT:PSS, se procedió a irradiar el sustrato con el mismo haz de electrones durante el tiempo que costaría fabricar un depósito de C-FEBID a estas condiciones sin introducir un precursor. Para ello, primero se redujo la intensidad de corriente y se observó que, incluso para una corriente de 3,2 nA, el haz de electrones dañaba no solo el material del PEDOT:PSS, sino también el soporte polimérico de Mylar (Figura 5.A.3,

izquierda). La imagen AFM de este depósito (Figura 5.A.3, derecha) muestra como el haz de electrones elimina hasta 350 nm de material (Figura 5.A.3, abajo).

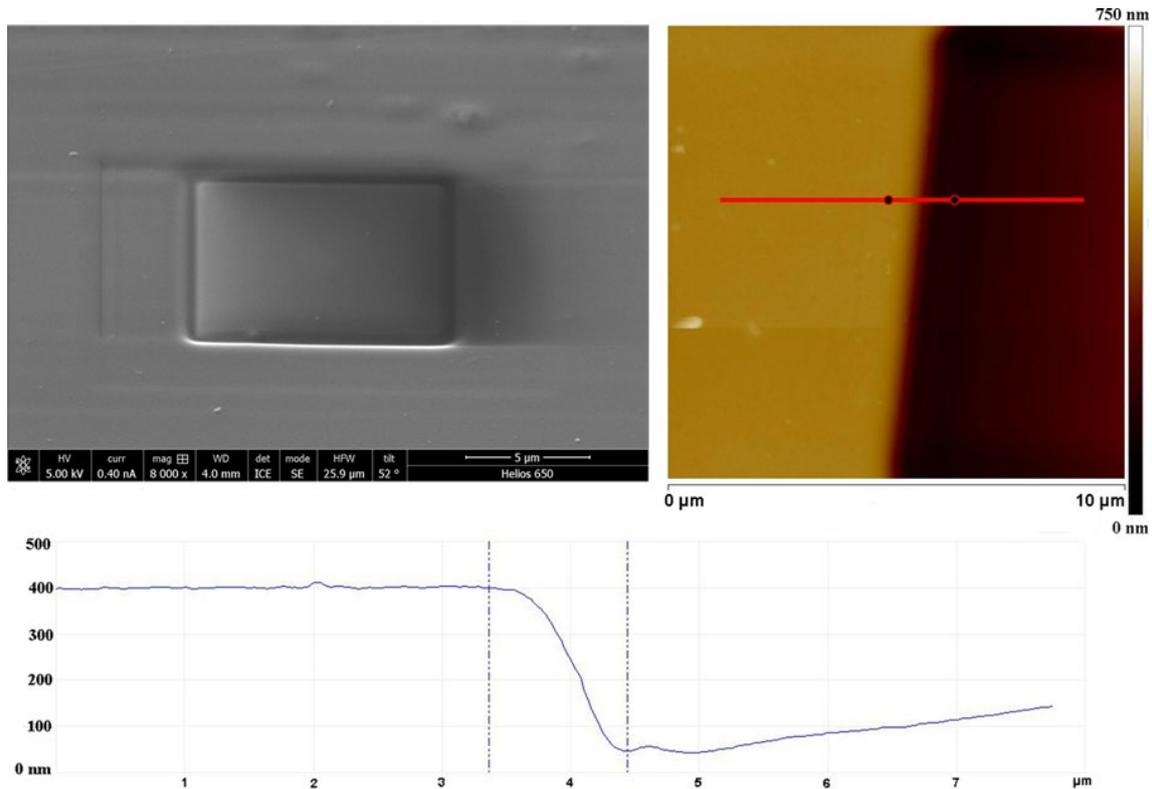


Figura 5.A.3. Arriba) Imagen de SEM de una zona irradiada por el haz de electrones a 5 kV y 3,2 nA (izquierda) e imagen AFM (derecha). **Abajo)** Perfil de la imagen de AFM (línea roja).

Este resultado hizo replantearse el uso de Mylar como sustrato soporte del PEDOT:PSS al producirse una importante acumulación de carga en la zona depositada como consecuencia de la baja conductividad eléctrica del PEDOT:PSS y, más aún, del Mylar. Además, debido a la baja conductividad térmica de ambos sustratos, la temperatura se incrementa rápidamente de forma local y es la razón de la eliminación del material. Por ello, se planteó sustituir el Mylar por otro sustrato soporte cuya conductividad térmica fuera mayor.

En un primer lugar, se utilizó vidrio (Portaobjetos SLIU-010-050, Labbox) dado que, aunque se perdían las propiedades plásticas, manteníamos la transparencia y aumentábamos la conductividad térmica. Pero tras realizar las irradiaciones se observó un comportamiento similar al obtenido por el Mylar aunque en menor medida. En este caso, se producía una eliminación de 15 nm de material. Debido a que aún se producía una eliminación del sustrato considerable, se planteó la utilización de sustratos que, además de tener una conductividad térmica superior, fueran buenos conductores eléctricos para intentar disipar la acumulación de carga. Un buen ejemplo es el óxido de indio y estaño, más conocido por sus siglas en inglés, ITO (el que usamos fue adquirido a Merck, 20 Ω /cm). Sin embargo, incluso tras reducir la intensidad del haz de electrones

a 0,2 nA, se observó la eliminación de 6 nm de PEDOT:PSS, como se aprecia en la imagen de AFM (Figura 5.A.4).

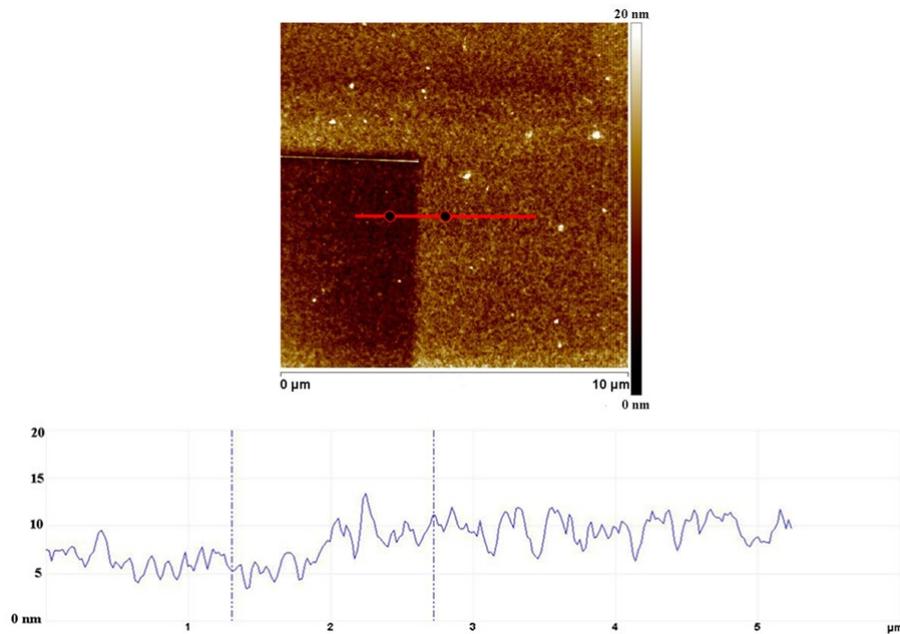


Figura 5.A.4. Arriba) Imagen de AFM de una zona irradiada por el haz de electrones a 0,2 nA sobre ITO/PEDOT:PSS. **Abajo)** Perfil de la línea roja de la imagen de AFM.

Los depósitos preparados mediante C-FEBID utilizando 0,2 nA de intensidad de corriente, mostraban un hueco entre el PEDOT:PSS y el depósito de C-FEBID (Figura 5.A.5, izquierda) de una altura media de 6 ± 1 nm; en algunos casos también se observaron depósitos cóncavos (Figura 5.A.5, derecha), con un crecimiento del depósito mayor en la zona de bordes.

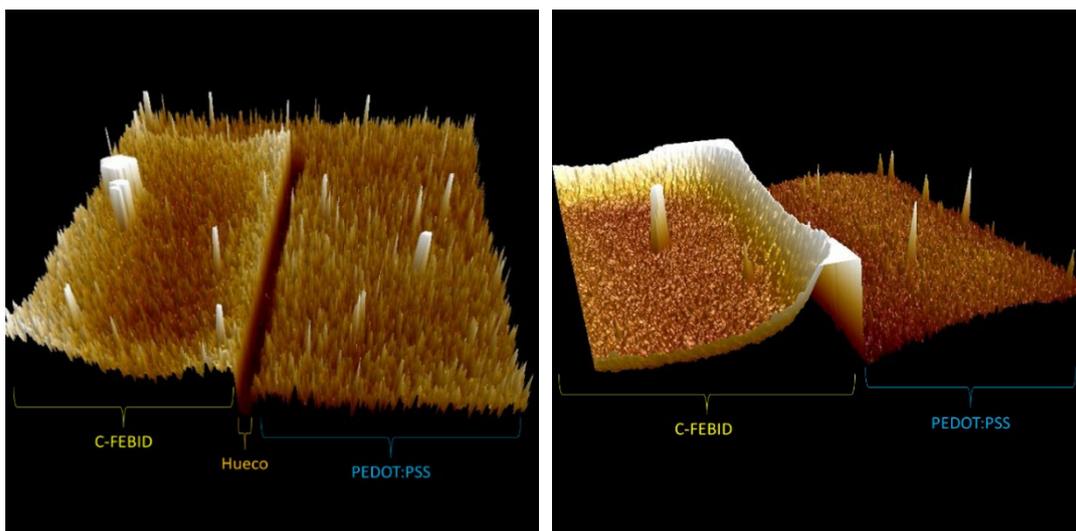


Figura 5.A.5. Izquierda) Imagen AFM 3D de una deposición de C-FEBID sobre ITO/PEDOT:PSS donde se muestra la existencia de huecos. **Derecha)** Imagen de AFM 3D de una deposición de C-FEBID sobre ITO/PEDOT:PSS donde se observa la formación de un depósito cóncavo.

De este modo, el ITO tampoco era un sustrato soporte adecuado para la deposición de un depósito de carbono por la técnica C-FEBID, ya que los depósitos fabricados eran muy heterogéneos y se seguía produciendo la eliminación de material en los bordes del depósito.

5.A.2 - Resumen y conclusiones

Como se ha puesto de manifiesto, el uso de la técnica C-FEBID para fabricar electrodos superiores de carbono amorfo sobre la estructura PEDOT:PSS no es viable debido a la baja conductividad tanto térmica como eléctrica de este material, produciendo una acumulación de carga que, a su vez, produce un aumento de la temperatura que da lugar a la eliminación de material incluso al utilizar sustratos tales como vidrio o ITO.

Sección 5.B – Deposición de un polímero orgánico como electrodo superior

El uso de PEDOT:PSS como electrodo superior sin la incorporación de metales para fabricar dispositivos moleculares de tipo sándwich es un campo poco abordado hasta la fecha,³² aún a pesar de que la naturaleza del PEDOT:PSS y del Mylar como soporte para la deposición de éste (electrodo inferior) permitiría obtener dispositivos transparentes y flexibles. Es por ello por lo que se propuso la deposición de PEDOT:PSS sobre el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH para la fabricación de un dispositivo electrónico molecular transparente y flexible, Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS (Figura 5.B.1).

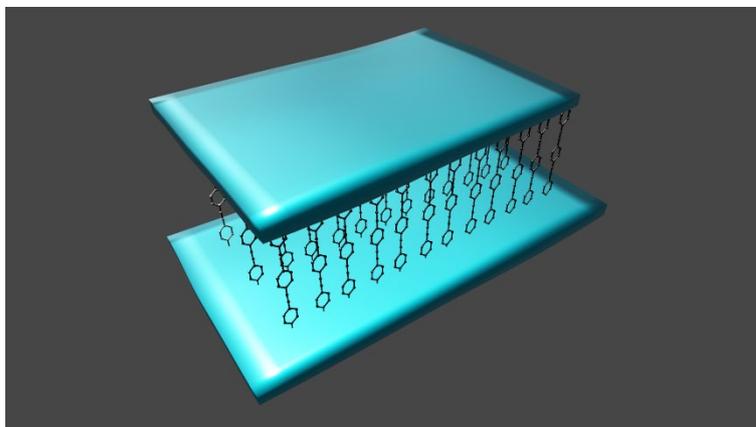


Figura 5.B.1. Esquema del dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS.

5.B.1 - Deposición y caracterización de PEDOT:PSS como electrodo superior

Debido a los buenos resultados obtenidos en la deposición de PEDOT:PSS sobre Mylar, se decidió replicar dicha metodología para depositar PEDOT:PSS sobre el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH. Con la excepción de que, en este caso, dado que no es necesario aumentar la adherencia del PEDOT:PSS al sustrato soporte - como ocurre al depositarlo sobre Mylar - no es necesaria la adición de GOPS a la disolución de

PEDOT:PSS. De este modo, se utilizó únicamente como aditivo para mejorar la conductividad, EG al 2,5% en volumen. El proceso de *spin-coating* se realizó en dos etapas: 500 rpm durante 5 segundos y 4000 rpm durante 60 segundos. Seguidamente, se calentó el sustrato en una placa a 100 °C durante 1 hora para proceder al curado del PEDOT:PSS superior.

En primer lugar y a fin de evaluar la viabilidad del proceso de deposición, se depositó el electrodo superior sobre el sistema Mylar/PEDOT:PSS. Se decidió usar el sistema sin la capa orgánica ya que así se aligeraba el proceso de optimización de la deposición del electrodo superior evitándose gastar el compuesto orgánico. Se determinó el espesor del PEDOT:PSS depositado mediante un perfilómetro por diferencia entre el espesor del electrodo inferior (40 nm) y la suma del electrodo inferior y la nueva deposición, obteniéndose un espesor de 42 ± 10 nm.

Seguidamente, se depositó una película de PEDOT:PSS sobre la estructura Mylar/PEDOT:PSS/OPEH. Para ello, es necesario tener en cuenta que, para una posterior determinación de las propiedades eléctricas de tal sistema, es necesario dejar libre parte del electrodo inferior de PEDOT:PSS. Para ello se cubrió parte del sustrato Mylar/PEDOT:PSS con celo que tras la deposición del PEDOT:PSS superior sería removido, dejando parte de tal electrodo libre sin causar daño en él. Sin embargo, al utilizar el celo para cubrir parte del sustrato ocurre el fenómeno de efecto borde. El efecto borde, ilustrado en la Figura 5.B.2, se produce durante el proceso de *spin-coating* en los límites donde se ha colocado el celo - o en el caso de que no hubiera celo, en los bordes del sustrato soporte - produciéndose una acumulación de material que da lugar a un gradiente de espesor de cientos de nanómetros desde el borde hacia el centro del sustrato. Al colocar las micropuntas, se observó que la distancia máxima entre ellas al situarlas en el dispositivo para medir las curvas I-V, era más pequeña que la distancia del gradiente de alturas en el electrodo superior provocado por el efecto borde. Esto nos impidió obtener las propiedades eléctricas del dispositivo utilizando esta metodología, ya que es preferible caracterizar el dispositivo con un espesor homogéneo del electrodo superior dada la posible disminución de la conductividad del PEDOT:PSS con el espesor de éste.

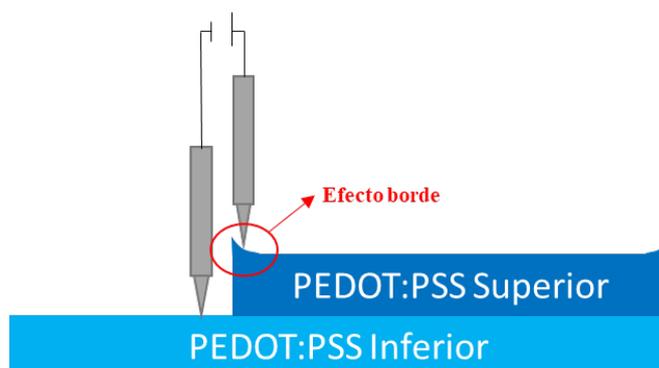


Figura 5.B.2. Esquema del problema del efecto borde al caracterizar las propiedades eléctricas del dispositivo PEDOT:PSS/PEDOT:PSS utilizando la metodología de dos puntas.

Debido a este inconveniente, se prefirió determinar las propiedades eléctricas de este sistema haciendo uso del microscopio de fuerza atómica conductor con el módulo de *PeakForce TUNA* (AFM PF-Tuna) donde el efecto borde no influye a la hora de posicionar la punta del AFM.

5.B.2 – Caracterización eléctrica

Dado que el Mylar no es conductor, se tuvo que conectar el electrodo inferior de PEDOT:PSS con el plato conductor del equipo de AFM a través de una pintura de plata (AgP) (Figura 5.B.3).

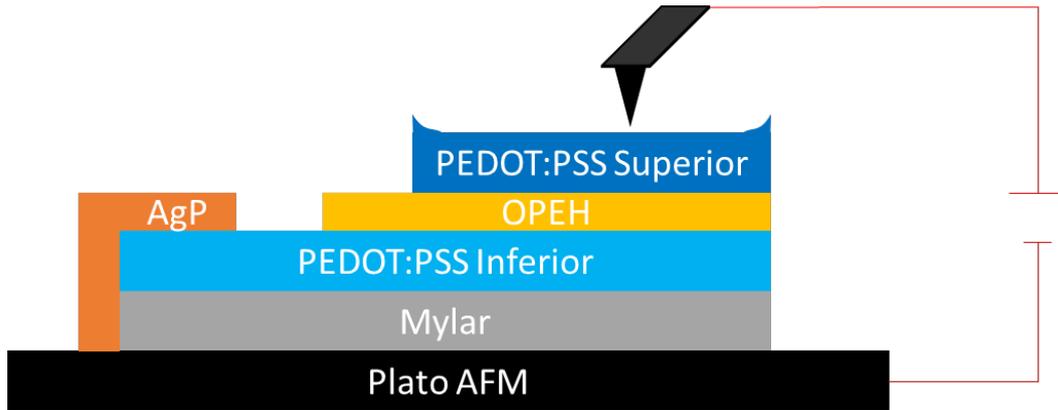


Figura 5.B.3. Esquema de la metodología de medida de las propiedades eléctricas haciendo uso de un AFM conductor

Para realizar la caracterización eléctrica se siguió la misma metodología que en la sección 4.B.2. Se registraron 40 curvas I-V a cada una de las fuerzas aplicadas y registradas en diferentes zonas del sustrato para evaluar su reproducibilidad. La Figura 5.B.4 izquierda muestra las curvas I-V promedio obtenidas para cada una de las fuerzas aplicadas. Posteriormente, se evaluó el efecto de la fuerza aplicada en la conductancia del dispositivo, a fin de obtener un valor de fuerza óptimo que permita tener un buen contacto eléctrico punta-electrodo, pero sin deformar excesivamente el sistema (Figura 5.B.4, derecha). Analizando los datos de la conductancia (G_0) obtenidos a través de la pendiente del rango óhmico de las correspondientes curvas I-V, se puede observar que a las fuerzas de 7,2 y 15,4 nN el contacto entre la punta y el electrodo superior no es bueno, ya que se obtienen valores muy bajos de la conductancia. Por el contrario, a una fuerza de 30,4 nN se observa un valor de conductancia significativo, sugiriendo un buen contacto entre la punta y el electrodo superior, siendo esta la fuerza mínima necesaria para tener un buen contacto punta-PEDOT:PSS. Finalmente, a medida que se incrementa la fuerza, la conductancia aumenta, lo que se atribuye a una mayor deformación del sistema.

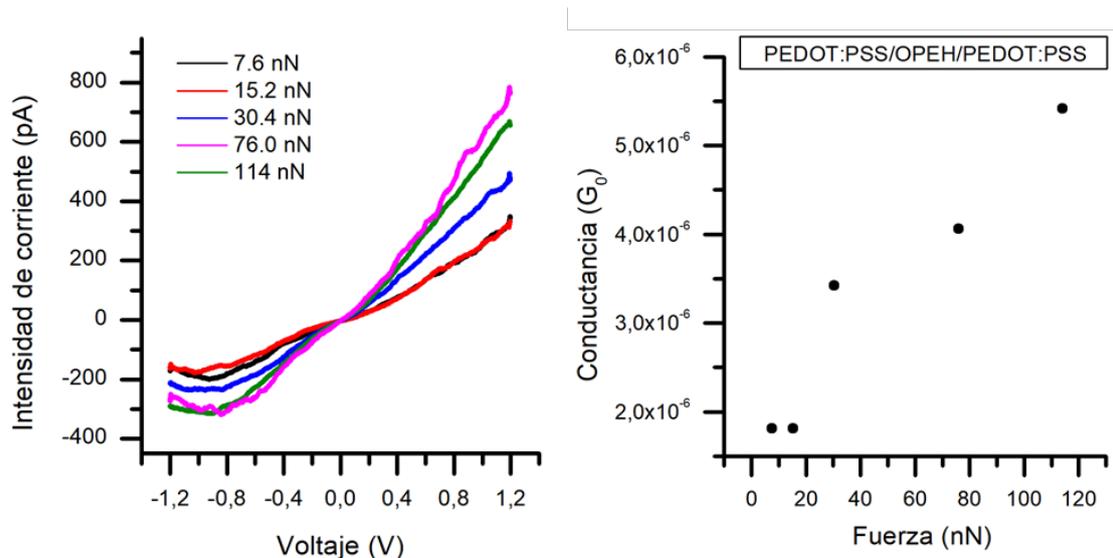


Figura 5.B.4. Curvas I-V media obtenidas en diferentes zonas del sustrato a las fuerzas indicadas para el dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS (izquierda). Dependencia de la conductancia (G_0) en función de la fuerza aplicada (derecha).

Analizando las curvas I-V en detalle, se observa cierta rectificación debido probablemente a la distinta conductividad del electrodo inferior y superior, ya que este último carece del aditivo de GOPS, lo que influye en la conductividad del electrodo. Conforme incrementamos la fuerza aplicada, se observa un incremento del carácter óhmico de las curvas I-V a partir de 30,4 nN, pasando de tener un rango lineal de $\pm 0,2$ V a $\pm 0,4$ V. Esto puede deberse a una mayor deformación del sistema al aumentar la fuerza aplicada, lo que implica una reducción del espesor de esta y, por tanto, un incremento tanto en la conductividad del sistema como de su rango lineal. Además, y lo más importante, las curvas I-V obtenidas muestran un comportamiento sigmoideal, típico de uniones electrodo-molécula-electrodo, indicativo de la no presencia de cortocircuitos en el sistema. Finalmente, es notable destacar que los valores de conductividad obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud que otros dispositivos presentados en esta tesis doctoral, como Au/NOPEH/(Au/Au_nO)NPs o HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID, lo que pone de manifiesto la utilidad del PEDOT:PSS como electrodo superior.

5.B.3 – Resumen, conclusiones y perspectivas futuras

En esta sección se ha investigado el uso de PEDOT:PSS como electrodo superior, depositado mediante *spin-coating* sobre el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH para formar el dispositivo PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS, que es transparente y flexible. La determinación de las propiedades eléctricas del dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS se llevó a cabo usando el modo *PeakForce TUNA* con un AFM conductor mediante el registro de curvas I-V a diferentes fuerzas aplicadas. Todas las curvas I-V mostraron un comportamiento sigmoideal, típico de uniones electrodo-molécula-electrodo, lo que indica la ausencia de cortocircuitos en el dispositivo. Estos resultados indican que la técnica de *spin-coating* para la deposición del electrodo de PEDOT:PSS es idónea sobre películas orgánicas compactas, ya que no

produce defectos o daños en estas. Además, los valores de conductividad obtenidos son del mismo orden que para otros dispositivos presentados en esta tesis doctoral. Finalmente, es importante remarcar que se ha conseguido fabricar un dispositivo electrónico molecular transparente, flexible y utilizando un polímero semiconductor como lo es el PEDOT:PSS tanto como electrodo inferior como superior sin la necesidad de incluir metales en toda su estructura.

Estos resultados abren la puerta a varias investigaciones adicionales, como por ejemplo incrementar las propiedades eléctricas del electrodo PEDOT:PSS inferior y superior para mejorar las prestaciones del dispositivo o estudiar su integración en dispositivos electrónicos funcionales.

Sección 5.C – Deposición de Grafeno como electrodo superior

Para continuar estudiando la viabilidad del sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH como plataforma de fabricación de dispositivos electrónicos moleculares transparentes y flexibles, se analizó la posibilidad de incorporar otro tipo de electrodos superiores de base carbonosa, como por ejemplo grafeno, formando así el dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno (Figura 5.C.1).

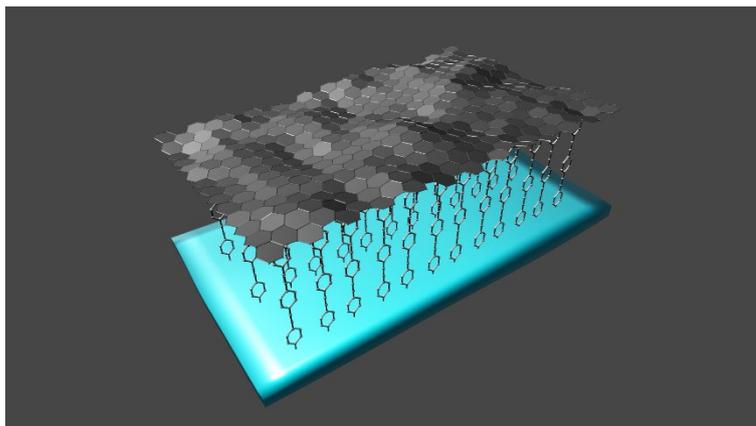


Figura 5.C.1. Esquema del dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno.

5.C.1 - Deposición del electrodo superior de grafeno

La metodología utilizada para la deposición del grafeno sobre la estructura Mylar/PEDOT:PSS/OPEH fue idéntica a la que se utilizó con el sistema HOPG/OPEH (Sección 4.B.1). Empleando esta metodología, se observó que al retirar el sustrato de PEDOT:PSS de la placa calefactora a 180 °C durante el proceso de secado, el sustrato se había combado y vuelto totalmente rígido en vez de mantener la flexibilidad característica del Mylar/PEDOT:PSS. Este comportamiento se debe a que al exponer el sustrato a 180 °C, el PEDOT:PSS pierde una cantidad significativa de agua en su estructura, al igual que le sucede al Mylar, que a partir de 150 °C sus propiedades físicas se ven modificadas.³³ Es por ello que hubo que optimizar el proceso de secado final, resultando 120 °C la temperatura idónea para lograr la fijación del grafeno sin dañar el PEDOT:PSS y/o Mylar.

Debido a las propiedades ópticas del sistema Mylar/PEDOT:PSS, que es transparente y con cierto color azulado, fue fácil observar la zona en la cual tuvo lugar la deposición del grafeno, zona con una coloración ligeramente más oscura (Figura 5.C.2). Además, se puede observar que la lámina de grafeno transferida no muestra roturas visibles aparentes causadas por el proceso de transferencia.



Figura 5.C.2. Imagen de un sustrato de PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno.

Se realizó un estudio de la topografía del grafeno depositado utilizando la técnica de AFM. La Figura 5.C.3 muestra una imagen de AFM para el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH (izquierda) y una vez depositado el grafeno (derecha), donde se observa claramente la deposición de éste junto a sus característicos pliegues.

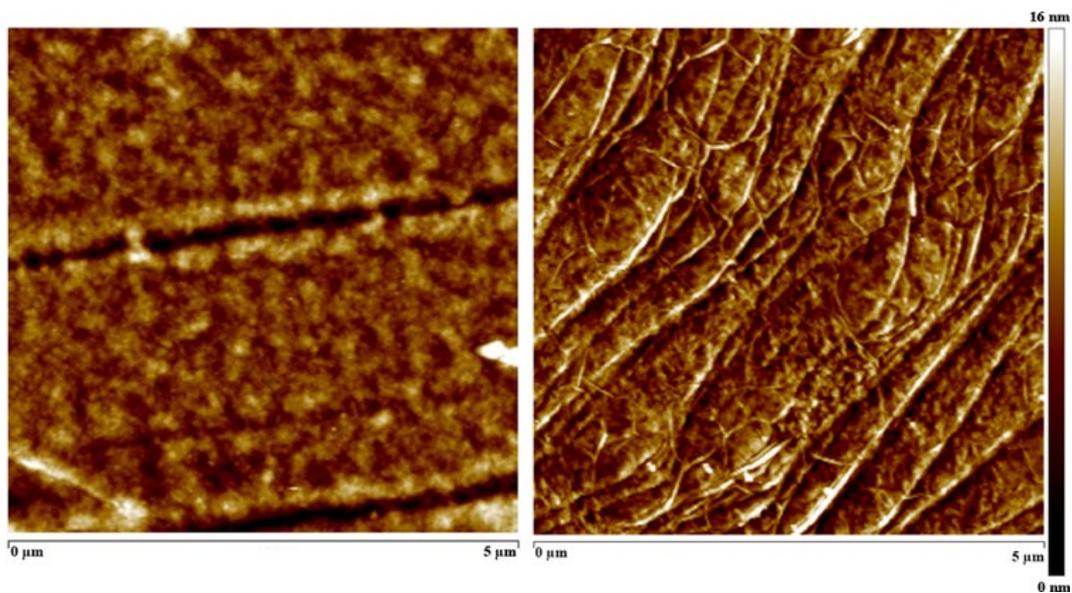


Figura 5.C.3. Imágenes de AFM para el sistema PEDOT:PSS/OPEH (izquierda) y PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno (derecha).

Asimismo, se observa que la transferencia de grafeno utilizando la técnica de transferencia húmeda no producía defectos o roturas en el propio grafeno y que la cantidad de PMMA que pudiese quedar es despreciable. Vista la efectividad en la deposición de grafeno sobre el sistema, se procedió a caracterizar las propiedades eléctricas del dispositivo.

5.C.2 – Caracterización eléctrica

La determinación de las propiedades eléctricas del dispositivo Mylar/PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno se llevó a cabo nuevamente mediante el microscopio AFM conductor con el modo PF-TUNA. Para ello, se posicionó la punta del AFM sobre la lámina de grafeno (fácilmente observable) y se registraron curvas I-V en distintas localizaciones del grafeno a fin de estudiar la homogeneidad de este. Las curvas I-V mostraron tres tipos de comportamiento según la zona analizada:

- Zonas en las cuales las curvas I-V sugerían un comportamiento típico de un contacto electrodo-electrodo, esto es, de cortocircuito.
- Zonas en las cuales las curvas I-V mostraban un comportamiento sigmoidal, típico de estructuras electrodo-capa orgánica-electrodo (conductancia túnel).³⁴⁻³⁶
- Zonas en las cuales las curvas no mostraban señal alguna de conductividad.

Se analizaron un total de 14 imágenes de AFM, obteniéndose curvas I-V en diversos puntos de estas. De todas las curvas I-V, el 14% eran de tipo no conductoras, otro 14% sugerían un comportamiento de cortocircuito y el 72% restante de conductancia túnel. Respecto a las curvas sin señal de conductancia, pueden deberse a que la fuerza aplicada en ese punto no fuese suficiente para establecer un buen contacto eléctrico con el grafeno o a que la punta se encontrase sobre algún pliegue de este y por tanto no hubiera contacto con la película orgánica. Mientras que, las curvas que muestran un comportamiento interpretado como cortocircuito - únicamente un 14% como se ha dicho - sugieren que en el punto de contacto de la punta del AFM con el grafeno, éste se encuentra en contacto directo con el electrodo inferior de PEDOT:PSS. Esto puede deberse a la existencia de defectos o huecos en la capa orgánica que permiten al grafeno contactar con el PEDOT:PSS, o bien a un exceso de fuerza aplicada que deforma considerablemente la capa orgánica dando lugar a curvas con un carácter altamente óhmico, pero sin llegar a cortocircuitar el dispositivo.

Se procedió a realizar un estudio de la conductancia obtenida en estos dispositivos en función de la fuerza aplicada en las zonas que mostraban señal de conductancia, pero no de cortocircuito. Se registraron más de 500 curvas I-V a diferentes fuerzas: 7,5, 11,3, 15, 22,6 y 30,2 nN, adquiriendo alrededor de 100 curvas para cada una estas. La Figura 5.C.4 (izquierda) muestra la curva media de todas las registradas para cada fuerza aplicada. Se observa que un aumento de la fuerza aplicada conlleva un incremento de la conductancia (Figura 5.C.4, derecha) como consecuencia de una mayor deformación del sistema o mejor contacto punta-grafeno.

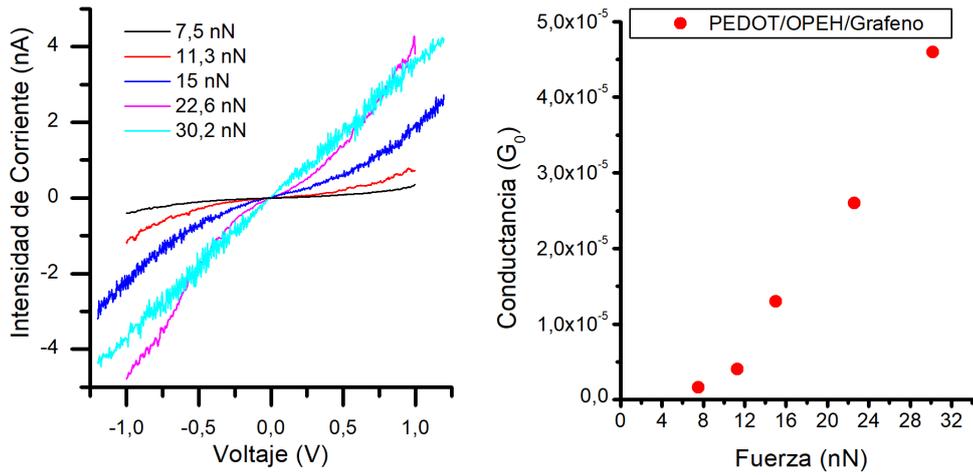


Figura 5.C.4. Izquierda) Representación de la media de las curvas I-V obtenidas a las fuerzas indicadas para el dispositivo PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno. Derecha) Dependencia de la conductancia (G_0) obtenida de la media de las curvas I-V en función de la fuerza aplicada.

Además, estos resultados indican que es necesaria una fuerza mínima de 11,3 nN para establecer un buen contacto punta-grafeno. Si se compara dicho valor de fuerza con el del sistema HOPG/OPEH/Grafeno (Figura 5.C.5), puede concluirse que es necesario aplicar algo más de fuerza en el dispositivo de PEDOT:PSS que con el HOPG para alcanzar valores similares de conductancia. Esto se ha interpretado en términos de que el PEDOT:PSS no es tan conductor como el HOPG, necesitando aplicarse más fuerza para lograr un mejor contacto de la punta con el electrodo superior para obtener el mismo valor de conductancia. Además, se podrían añadir varios factores adicionales que pudieran explicar esta diferencia, como por ejemplo una peor interacción entre la capa orgánica y el grafeno debido a la reducción de temperatura de secado, o la diferencia entre la rigidez y maleabilidad del electrodo inferior. No obstante, para el rango de fuerzas hasta 16 nN sólo es necesario un incremento de 4 nN en la fuerza aplicada para obtener valores de conductividades similares en ambos dispositivos (Figura 5.C.5).

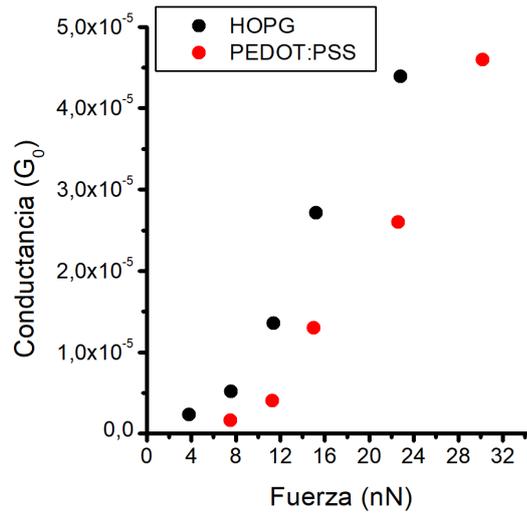


Figura 5.C.5. Dependencia de la conductancia (G_0) obtenida de la media de las curvas I-V para el dispositivo PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno (rojo) y HOPG/OPEH/Grafeno (negro).

Un análisis más detallado de las curvas I-V registradas mediante la representación logarítmica de la conductancia (nS) respecto al logaritmo de la fuerza aplicada (nN) para el rango de fuerzas analizado (Figura 5.C.6), tal y como se hizo para el dispositivo HOPG/OPEH/Grafeno, muestra:

- Una relación lineal en todo el rango de fuerzas aplicadas, indicativo de la existencia de un único régimen de conductancia.³⁷
- Un valor de la pendiente, $n = 2,48$, mayor al obtenido para el dispositivo HOPG/OPEH/Grafeno, $n = 1,70$, lo que indica una mayor deformación de la película orgánica respecto a la fuerza aplicada;^{37, 38} este resultado entra dentro de lo esperable dado que el PEDOT:PSS es más lábil que el HOPG.

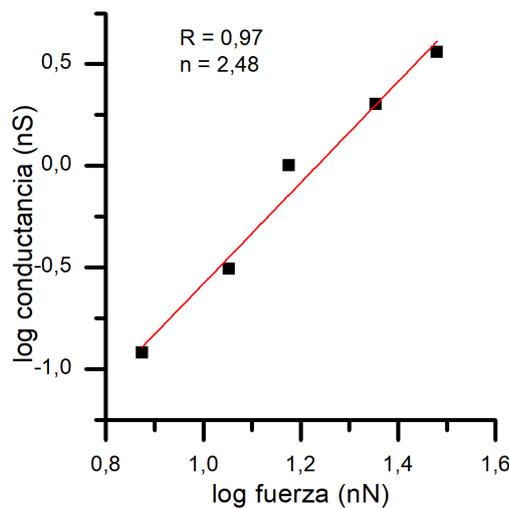


Figura 5.C.6. Representación log-log de la conductancia en función de la fuerza aplicada.

Dado que los valores de conductividad obtenidos para este dispositivo son del mismo orden a los obtenidos para el sistema HOPG/OPEH/Grafeno o el PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS, se confirma la viabilidad de usar el sistema PEDOT:PSS/OPEH como plataforma para fabricar dispositivos electrónicos moleculares flexibles y transparentes.

Como ya se ha comentado, un 14% de las curvas I-V registradas sugirieron un comportamiento electrodo-electrodo, esto es, de cortocircuito. Para elucidar si este comportamiento era debido realmente a cortocircuitos en el dispositivo o a un exceso de fuerza aplicada en ese punto, se llevó a cabo una metodología adicional. Esto es, el registro de 5 curvas I-V en cada punto de una matriz de 5x5 distribuidos de forma equidistante por cada imagen de AFM tomada de la superficie, aplicando 15 nN de fuerza. Esta es una fuerza adecuada para tener un buen contacto eléctrico sin deformar en gran medida el dispositivo. Además, dado que la técnica empleada para determinar las propiedades eléctricas permite visualizar el punto donde se coloca la punta del microscopio, se evitaron medidas en defectos como pliegues del grafeno o restos de PMMA. Asimismo, se evaluaron las propiedades eléctricas del sistema control PEDOT:PSS/Grafeno.

Se registraron más de 500 curvas I-V repartidas de forma homogénea en diferentes puntos de la superficie del dispositivo a través de diferentes imágenes de AFM para ambos sistemas, el dispositivo molecular y el sistema control. En ambos casos se obtuvo un 5% de curvas I-V que no mostraban indicios de conductancia, indicando que en ese punto no se producía un buen contacto punta-grafeno, grafeno-capa orgánica o grafeno-PEDOT:PSS. El 95% restante de curvas I-V mostraron tres comportamientos para ambos sistemas (Figuras 5.C.7 y 5.C.8):

- Tipo I: Curvas de muy alta conductancia con un amplio rango lineal óhmico.
- Tipo II: Curvas de alta conductancia que muestran un carácter sigmoidal con una región óhmica entre -0,3 V y +0,3 V.
- Tipo III: Curvas de baja conductancia que muestran un carácter sigmoidal con una región óhmica también entre -0,3 V y +0,3 V.

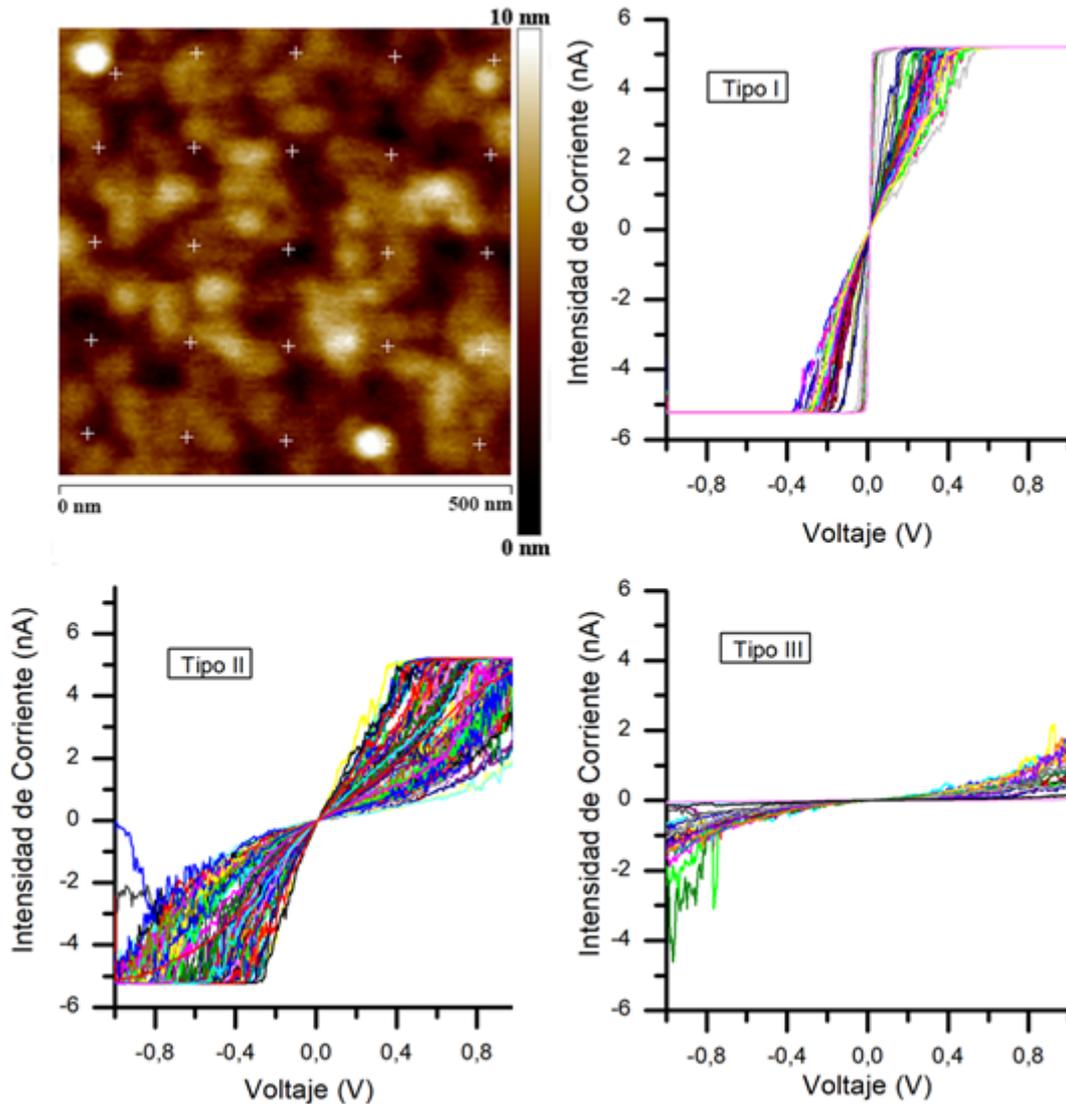


Figura 5.C.7. Imagen AFM representativa con los puntos marcados donde se llevó a cabo el registro de las curvas I-V obtenidas para el dispositivo de PEDOT:PSS/Grafeno, así como los distintos tipos de curva registradas: Tipo I, Tipo II y Tipo III.

Para el sistema control PEDOT:PSS/Grafeno, se obtuvo un 38% de curvas de Tipo I, un 50% de Tipo II y 12% de Tipo III. Para el sistema PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno (Figura 5.C.8) se obtuvo una relación del 27% de curvas de Tipo I, 33% de Tipo II y 40% de Tipo III. La Figura 5.C.9 ilustra las diferencias observadas en cuanto a la distribución de tipos de curvas obtenidos.

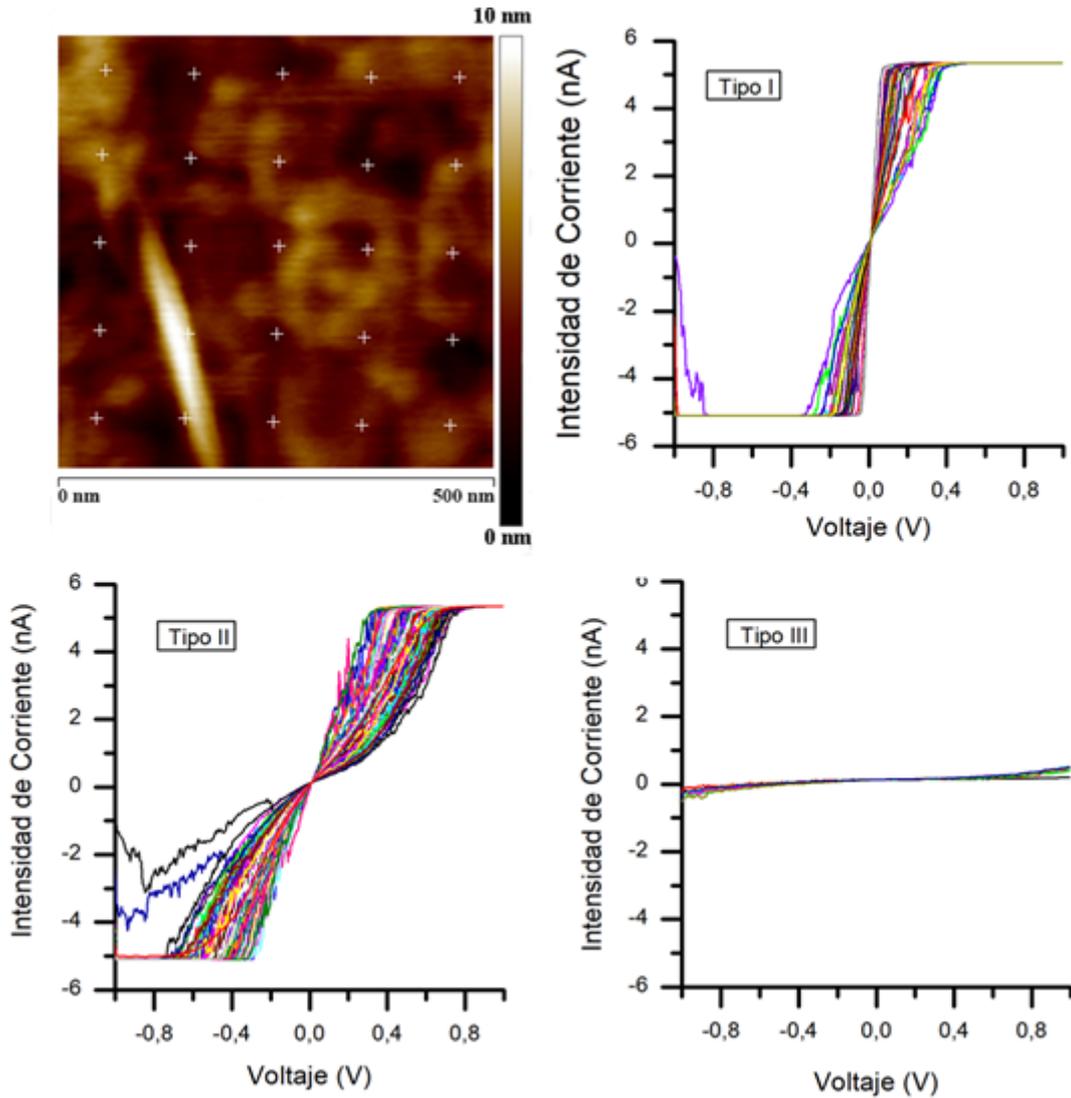


Figura 5.C.8. Imagen AFM representativa con los puntos marcados donde se llevó a cabo el registro de las curvas I-V obtenidas para el dispositivo de PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno, así como los distintos tipos de curva registradas: Tipo I, Tipo II y Tipo III.

Hay que tener en cuenta que para el sistema con la película orgánica la interacción con el grafeno a priori es mejor debido a la hidrofobicidad del grupo alquino terminal del -OPEH. De hecho, el mayor porcentaje de curvas de Tipo II y III obtenidas para el sistema PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno sugiere esa mejor interacción del grafeno con la capa orgánica y que la mayoría de las curvas presenten un comportamiento tipo electrodo-molécula-electrodo, más que de contacto electrodo-electrodo (cortocircuito), Figura 5.C.9; las cuáles se ven reducidas. De este modo, podemos decir que la deposición de grafeno sobre el sistema PEDOT:PSS/OPEH es viable como electrodo superior, dando lugar al registro de curvas I-V mayoritariamente de tipo sigmoideal (electrodo-molécula-electrodo) aunque con la presencia de un porcentaje bajo de curvas que muestran alta conductividad o cortocircuito similares a las obtenidas para el sistema control PEDOT:PSS/Grafeno. Asimismo, los valores de conductividad de este dispositivo son

similares a los obtenidos con la metodología anterior, confirmando la viabilidad del PEDOT:PSS/OPEH como plataforma para fabricar dispositivos electrónicos transparentes y flexibles. No obstante, para elucidar y comprender mejor el comportamiento del sistema PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno, más experimentos y medidas son requeridos.

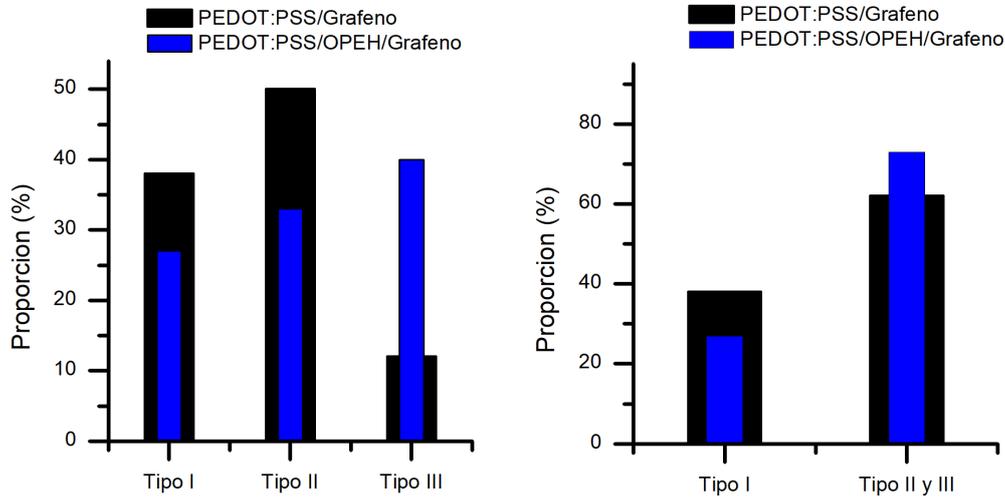


Figura 5.C.9. Relación en porcentaje del tipo de curva I-V obtenida para el dispositivo de PEDOT:PSS /Grafeno (negro) y PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno (azul).

5.C.3 – Resumen, conclusiones y perspectivas futuras

En esta sección se ha utilizado la técnica de transferencia húmeda para depositar grafeno sobre el sistema Mylar/PEDOT:PSS/OPEH. Se ha utilizado el AFM PF-Tuna para caracterizar las propiedades eléctricas del dispositivo PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno y del sistema de control PEDOT:PSS/Grafeno. Se han utilizado dos metodologías de medida diferentes para obtener las propiedades eléctricas del dispositivo que contiene la capa orgánica. Por un lado, se han registrado curvas I-V en puntos aleatorios del sistema y también se obtuvieron curvas I-V en una matriz de 5x5 puntos distribuidos de forma equidistante y midiendo varias de ellas sobre el mismo punto. Se analizó el comportamiento sigmoidal de las curvas I-V de corriente túnel en función de la fuerza aplicada registrada de forma aleatoria; obteniéndose un 14% de curvas no conductoras, un 14% de curvas de muy alta conductancia con un amplio rango óhmico debidas probablemente a un contacto electrodo-electrodo y un 72% de curvas de comportamiento sigmoidal típicas de uniones electrodo-molécula-electrodo. Mediante la otra metodología de medida, se registraron curvas I-V de un dispositivo con y sin película orgánica, utilizando una fuerza de 15 nN, la mínima requerida para tener un buen contacto punta del AFM-grafeno sin causar una deformación apreciable en el sistema. Para ambos dispositivos, se obtuvieron un 5% de zonas no conductoras y, para el 95% restante, se obtuvieron tres tipos de comportamientos: curvas de muy alta conductancia con un amplio rango óhmico (electrodo-electrodo), curvas sigmoidales de alta conductancia y de baja conductancia, denominadas de tipo I, II y III, respectivamente. Se analizaron este tipo de curvas para el dispositivo sin capa orgánica, obteniéndose una relación de 38%, 50% y

12% de los tres tipos de comportamiento observado; para el dispositivo con la película orgánica, de 27%, 33% y 40%, respectivamente. El mayor porcentaje de curvas de Tipo II y III obtenidas para el sistema PEDOT:PSS/OPEH/Grafeno sugiere una mejor interacción del grafeno con la capa orgánica con la mayoría de las curvas mostrando un comportamiento tipo electrodo-molécula-electrodo, más que de contacto electrodo-electrodo (cortocircuito); demostrando la viabilidad del uso de grafeno como electrodo superior para el sistema PEDOT:PSS/OPEH. El valor de conductancia obtenido para este sistema es similar al de otros dispositivos presentados en esta tesis doctoral como el HOPG/OPEH/Grafeno y el PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS; lo cual corrobora la utilidad del grafeno como electrodo superior y el PEDOT:PSS como electrodo inferior para fabricar dispositivos electrónicos moleculares transparentes y flexibles. No obstante, más medidas son requeridas en términos de una mejor comprensión de los mecanismos de transferencia de carga para este sistema y la implementación en dispositivos electrónicos moleculares funcionales. Asimismo, para lograr tal comprensión se podría incrementar la conductividad del PEDOT:PSS, así como la adherencia del grafeno a la capa orgánica.

5.4 - Referencias

1. Saxena, V.; Malhotra, B. D., Prospects of conducting polymers in molecular electronics. *Current Applied Physics* **2003**, *3* (2), 293-305.
2. K, N.; Rout, C. S., Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances* **2021**, *11* (10), 5659-5697.
3. Tajik, S.; Beitollahi, H.; Nejad, F. G.; Shoaie, I. S.; Khalilzadeh, M. A.; Asl, M. S.; Van Le, Q.; Zhang, K.; Jang, H. W.; Shokouhimehr, M., Recent developments in conducting polymers: applications for electrochemistry. *RSC Advances* **2020**, *10* (62), 37834-37856.
4. Nezakati, T.; Seifalian, A.; Tan, A.; Seifalian, A. M., Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (14), 6766-6843.
5. Rivnay, J.; Inal, S.; Collins, B. A.; Sessolo, M.; Stavriniidou, E.; Strakosas, X.; Tassone, C.; Delongchamp, D. M.; Malliaras, G. G., Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nature Communications* **2016**, *7* (1), 11287.
6. Lang, U.; Müller, E.; Naujoks, N.; Dual, J., Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (8), 1215-1220.
7. Takano, T.; Masunaga, H.; Fujiwara, A.; Okuzaki, H.; Sasaki, T., PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT:PSS Polymer Films. *Macromolecules* **2012**, *45* (9), 3859-3865.
8. García-Serrano, A.; Fabricación de materiales nanoestructurados incorporando compuestos orgánicos altamente conjugados con aplicaciones en electrónica molecular. Trabajo Fin de Grado, *Universidad de Zaragoza*, **2015**.
9. Junkar, I.; Modic, M.; Mozeti, M., Modification of PET surface properties using extremely non-equilibrium oxygen plasma *Open Chemistry* **2015**, *13* (1).
10. Mozetič, M., Plasma-Stimulated Super-Hydrophilic Surface Finish of Polymers. *Polymers (Basel)* **2020**, *12* (11), 2498.
11. E. Abusrafa, A.; Habib, S.; Krupa, I.; Ouederni, M.; Popelka, A., Modification of Polyethylene by RF Plasma in Different/Mixture Gases. *Coatings* **2019**, *9* (2), 145.
12. Shahrim, N. A. A.; Ahmad, Z.; Wong Azman, A.; Fachmi Buys, Y.; Sarifuddin, N., Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement. *Materials Advances* **2021**, *2* (22), 7118-7138.
13. Zhang, S.; Kumar, P.; Nouas, A. S.; Fontaine, L.; Tang, H.; Cicoira, F., Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors. *APL Materials* **2015**, *3* (1), 014911.
14. Håkansson, A.; Han, S.; Wang, S.; Lu, J.; Braun, S.; Fahlman, M.; Berggren, M.; Crispin, X.; Fabiano, S., Effect of (3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane (GOPS) on the electrical properties of PEDOT:PSS films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2017**, *55* (10), 814-820.
15. Huang, J.; Miller, P. F.; de Mello, J. C.; de Mello, A. J.; Bradley, D. D. C., Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films. *Synthetic Metals* **2003**, *139* (3), 569-572.
16. Gutierrez-Fernandez, E.; Ezquerro, T. A.; García-Gutiérrez, M.-C., Additive Effect on the Structure of PEDOT:PSS Dispersions and Its Correlation with the Structure and Morphology of Thin Films. *Polymers (Basel)* **2022**, *14* (1), 141.

17. Cruz-Cruz, I.; Reyes-Reyes, M.; Aguilar-Frutis, M. A.; Rodriguez, A. G.; López-Sandoval, R., Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films. *Synthetic Metals* **2010**, *160* (13), 1501-1506.
18. Hwang, J. S.; Oh, T. H.; Kim, S. H.; Han, S. S.; Lee, S. J.; Lee, S. G.; Lee, Y. J.; Jang, S. S., Effect of solvent on electrical conductivity and gas sensitivity of PEDOT:PSS polymer composite films. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (40).
19. Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; Dalas, E.; Paliatsas, N.; Karageorgopoulos, D.; Petraki, F.; Kennou, S.; Choulis, S. A., Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS. *Organic Electronics* **2009**, *10* (1), 61-66.
20. McCreery, R. L., The merger of electrochemistry and molecular electronics. *The Chemical Record* **2012**, *12* (1), 149-163.
21. Halbes, U.; Pale, P., A new mild procedure for the direct coupling of 1-trimethylsilyl acetylenes with vinyl triflates or aryl iodide. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43* (11), 2039-2042.
22. McCreery, R. L., Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (7), 2646-2687.
23. Volkov, A. V.; Wijeratne, K.; Mitraka, E.; Ail, U.; Zhao, D.; Tybrandt, K.; Andreasen, J. W.; Berggren, M.; Crispin, X.; Zozoulenko, I. V., Understanding the Capacitance of PEDOT:PSS. *Advanced Functional Materials* **2017**, *27* (28), 1700329.
24. Eggers, P. K.; Darwish, N.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J., Surface-Bound Molecular Rulers for Probing the Electrical Double Layer. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (17), 7539-7544.
25. Allen J. Bard, L. F. F., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2021.
26. Delgado, A. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J., Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry* **2005**, *77* (10), 1753-1805.
27. Ghosh, S.; Inganäs, O., Electrochemical Characterization of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) Based Conducting Hydrogel Networks. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147* (5), 1872.
28. Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S., Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (8), 4724-4771.
29. Rivnay, J.; Leleux, P.; Ferro, M.; Sessolo, M.; Williamson, A.; Koutsouras, D. A.; Khodagholy, D.; Ramuz, M.; Strakosas, X.; Owens, R. M.; Benar, C.; Badier, J.-M.; Bernard, C.; Malliaras, G. G., High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. *Science Advances* **2015**, *1* (4), e1400251.
30. Kurra, N.; Park, J.; Alshareef, H. N., A conducting polymer nucleation scheme for efficient solid-state supercapacitors on paper. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (40), 17058-17065.
31. Malti, A.; Edberg, J.; Granberg, H.; Khan, Z. U.; Andreasen, J. W.; Liu, X.; Zhao, D.; Zhang, H.; Yao, Y.; Brill, J. W.; Engquist, I.; Fahlman, M.; Wågberg, L.; Crispin, X.; Berggren, M., An Organic Mixed Ion-Electron Conductor for Power Electronics. *Advanced science* **2016**, *3* (2), 1500305.
32. Fan, X.; Nie, W.; Tsai, H.; Wang, N.; Huang, H.; Cheng, Y.; Wen, R.; Ma, L.; Yan, F.; Xia, Y., PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications. *Advanced Science* **2019**, *6* (19), 1900813.
33. Dupont, T. F., MYLAR, Polyester film. In *Product Information: (800) 635-4639*, 2003.

34. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P., Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3600-3610.
35. Martín, S.; Pera, G.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Marqués-González, S.; Low, P. J.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Cea, P., Towards the fabrication of the top-contact electrode in molecular junctions by photoreduction of a metal precursor. *Chemistry* **2014**, *20* (12), 3421-6.
36. Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low Paul, J.; De Teresa José, M.; Cea, P., All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir–Blodgett Monolayers. *Small* **2016**, *13* (7), 1603207.
37. Wold, D. J.; Frisbie, C. D., Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *Journal of American Chemical Society* **2001**, *123* (23), 5549-56.
38. Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G., Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Physical Review Letters* **2006**, *97* (2), 026801.

Chapter 6 – Summary and conclusions

Chapter 6 – Summary and conclusions

The subject of this thesis may be described as the design, fabrication, and characterization of large-area molecular electronic devices focused on *All-Carbon* systems. The objective of this work is to contribute to overcoming some critical challenges in the field of Molecular Electronics. This technology is based on the inherent electrical properties of organic molecules, using them as electrical components such as transistors, cables, switches, wires, etc.

In the next paragraphs, a summary of each chapter of this thesis is presented, to focus on the most important conclusions.

Chapter 1

Chapter 1 provides an introduction which can be divided into three parts: a debate on the semiconductor's technology state and how Molecular Electronics technology can solve some issues of silicon technology; a short history of Molecular Electronics and the evolution of electrodes from metals to carbonaceous materials for Molecular Electronic devices.

Covid-19 has shown the importance of the microchip industry, revealing the weaknesses of the current market, where governments from all countries have started to consider this industry as a strategic field. There are three main problems associated with the semiconductor's technology cost: first, there are only three main companies that fabricate the most advanced microchips in the entire world: Samsung, Intel, and TSMC. This means that even when there is hard competition between them, they still control the whole market. Second, the required time and price for constructing a semiconductor factory are huge, which implies that only a few companies can afford it. Third, there is only one company that fabricates the extreme ultraviolet light photolithography equipment necessary to make the advanced microchips that are required, ASML. This implies that ASML has the monopoly of advanced photolithography equipment in addition to total control of the semiconductor market because Samsung, Intel, and TSMC depend on ASML. Furthermore, to continuously reduce the transistor's size, new fabrication structures must be developed, for example, FinFET or stacked FinFET. But these structures have new inconveniences such as leakage current or heat, respectively. Nevertheless, Molecular Electronics can help to solve these problems. In this sense, Molecular Electronics is a scientific field that focus on the fabrication and characterization of molecular electronic devices to study of electrical and physical phenomena at the nanometric scale. In the last two decades, there are very few examples of integrated Molecular Electronic devices but there are several scientific fields where Molecular Electronics have some applications such as thermoelectricity, spintronics, optoelectronics, molecular memory, etc.

The origin of Molecular Electronics starts in 1974 when Mark Ratner and Ari Aviram proposed theoretically that organic molecules could work as electronic components as rectifiers, switches, wires, etc. In 1982, STM and AFM were invented,

helping to increase the growth of this field. Both techniques allow the characterization of the topography and the electrical properties of surfaces. Later in the 90s, different charge transport theories were proposed, like the Landauer equation, the Breit-Wigner formula, the non-equilibrium Green's function, Simmons's model, or the Fowler-Nordheim model. For the last 20 years some of the most relevant events for this doctoral thesis are the discovery of conductive polymers, the discovery of graphene, the deposition of organic molecules by the electrografting technique, the development of Molecular Electronic devices by Richard McCreery, and the use of new characterization methodologies such as the PeakForce TUNA AFM.

From the fabrication methodology perspective, there are some important features to consider developing a Molecular Electronic sandwich device:

- The anchoring groups from the organic molecule guide the deposition technique for the organic layer. Three of the most common techniques for depositing an organic monolayer are self-assembly, Langmuir-Blodgett, and electrografting.
- The bottom electrode nature depends on the desired properties of the device, like transparency, flexibility, high conductivity, or the interaction between the electrode and the molecule.
- The top-contact electrode deposition is one of the major goals of Molecular Electronics. Common techniques such as CVD or PVD of metallic materials are very aggressive and harm the organic layer, causing short-circuits. There are several strategies to reduce the probability of short-circuits when direct evaporation is applied: using an electron source to evaporate the material, cooling the sample, high sample-source distance, or very low deposition rate. On the other hand, large area top-contact electrodes follow other strategies, for example, a protective interlayer between the organic film and the top contact electrode with conductive polymers or carbonaceous materials; the nanoimprinting stamper technique; or the surface-diffusion-mediated deposition.

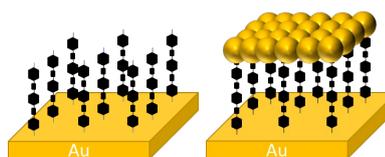
Finally, to characterize the electrical properties there are several methodologies to use, such as C-AFM, STM, or 2 and 4 microprobes. In the case of large-area devices, C-AFM and the 2 and 4 microprobes methodologies are preferred.

Since the beginning of Molecular Electronics, gold has been the most common material for both electrodes in Molecular Electronic sandwich devices. Nevertheless, the price of noble metals has increased for the last 20 years, and there are no signs of a decrease. In addition, noble metals have problems with oxidation, electromigration, and diffusion due to the high mobility of their surface atoms. On the other hand, with the increase of Molecular Optoelectronics, metals cannot be used due to the quenching effect on the excited states of the molecules as well as not being transparent. This is the reason why carbonaceous materials like conductive polymers, graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, and others such as HOPG or PPF have been proposed as substitutes. These materials have been proven to be very effective for the fabrication of

Molecular Electronic devices in combination with metallic components such as gold, but further research must be done to avoid the presence of metals if Molecular Optoelectronics wish to be developed.

Chapter 2

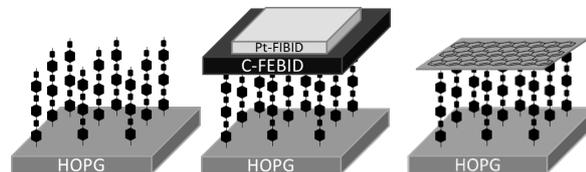
In chapter 2, fabrication techniques for the deposition of an organic monolayer and the top contact electrode used in this thesis are described in detail. Furthermore, several characterization techniques for the organic monolayer, the top contact electrode, and the molecular electronic devices are presented. Finally, products, solvents, reagents, and substrates used in this thesis are listed.



Chapter 3

In chapter 3, the fabrication and characterization process of a large-area molecular electronic device using uncapped gold nanoparticles as a top contact electrode is presented. An organic monolayer of 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dianiline, named NOPEN, was deposited on gold by self-assembly. This is, Au/NOPEN. The organic monolayer of NOPEN shows a very compact, free defect film with a 64-degree inclination of the molecules, reaching $0.20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$. This was characterized by AFM and cyclic voltammetry with the ferricyanide redox probe. Uncapped gold nanoparticles were prepared by thermolysis of lipoic acid stabilized gold nanoclusters by the group of Professor Javier Galban of the University of Zaragoza. These nanoparticles were obtained after applying $500 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour by thermolysis of the gold nanoclusters. Gold nanoparticles were characterized by UV-Vis and fluorescence contour maps. XPS reveals the formation of ca. 9% gold oxides that provide stability in the absence of an organic capping ligand. Finally, DLS and STEM show a major population between 12 and 14 nm in size. The deposition of these nanoparticles during 48 hours in water results in the full coverage of the NOPEN monolayer, which spontaneously sinters to achieve a compact, semi-continuous film, obtaining the device Au/NOPEN/(Au/Au_nO)NPs. This was characterized by AFM. XPS of gold nanoparticles sintered layer shows no change in the gold oxide percentage. In addition, cyclic voltammetry (CV) with the ferricyanide redox probe of the device reveals a partial recovery of the electrical activity of the underlying electrode, obtaining the faradaic current. The electrical properties of the device are determined from I-V curves, using a PF-Tuna AFM. A conductance (G_0) vs. applied force (nN) dependence is obtained, revealing 35 nN force is required to obtain a significative conductance value of $5 \times 10^{-6} G_0$. I-V curves show a sigmoidal behaviour, typical of metal-layer-metal devices. In addition, no presence of short-circuits or damage to the underlying NOPEN monolayer is observed. Finally, Fowler-Nordheim analysis was applied, obtaining the corresponding V_{trans} for 35 nN and 40.3 nN, being 0.49 V and 0.52 respectively. This means a good alignment between the Fermi level of the metal and molecular orbitals of the molecular junction. These outstanding electrical properties

suggest that the deposition of uncapped gold nanoparticles on organic monolayers provides a path for the fabrication of molecular electronic devices using simple methodologies. Additionally, if there is a need for the improvement of the electrical properties, gold oxides can be reduced by chemical or electrochemical steps, decreasing the small percentage of gold oxides.



Chapter 4

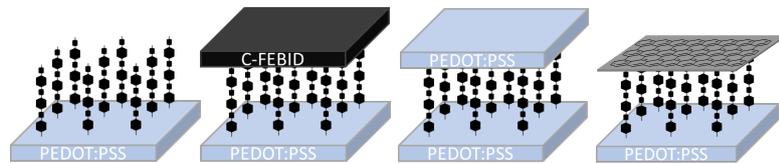
Chapter 4 is divided into two parts: in the first one, the deposition process of an organic monolayer of 4-(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl)phenylethynyl)aniline - named as NOPETMS in this thesis - by the “*in situ*” electrografting technique on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) is presented. First, HOPG was exfoliated with cello tape, preparing a clean surface. Then, the reduction process of the amine to diazonium salt was achieved by mixing a proportion of 3:1 NOPETMS:Tertbutyl nitrite in a solution of 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate in ACN. After 30 minutes of reaction, 3 voltammetric cycles were applied, obtaining the HOPG/OPETMS system. Trimethylsilyl (-TMS) group was removed by submerging the substrate into 50 mM TBAF in THF solution. Then, HOPG/OPEH system is obtained, which was characterized by the elimination of Si peak as observed by XPS. Cyclic voltammetry using ferrocyanide and dopamine as redox probes for HOPG and HOPG/OPEH substrates was carried out to determine the presence of defects and holes in the organic layer. Both voltammograms show a decent blocking degree of the current, which means a compact and homogeneous layer although with the presence of certain holes and defects. A more compact and homogenous organic monolayer was achieved by increasing the concentration of the NOPETMS molecule from 0.25 mM to 2.5 mM and by applying a cleaning process to the substrate between each voltammetric cycle, by immersing it in ACN, EtOH, and acetone for 5 minutes each. After this protocol, voltammograms using ferrocyanide and dopamine show a very compact organic monolayer with a very low presence of holes or defects. This was confirmed by a surface coverage of 86.9% by AFM. Furthermore, Raman spectroscopy of HOPG/OPEH reveals an I_D/I_G ratio of 0.20, which is in good agreement with the values of the literature. Click chemistry was used to demonstrate the functionalization capability of the -H terminal group. This was achieved by adding azidomethylferrocene, using the copper(I)-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC), obtaining a 91% functionalization yield. In addition, and applying Laviron’s method, the electron transfer constant, $k_{ET} = 2.78 \pm 0.25 \text{ s}^{-1}$ was obtained. These results show that a compact, low-defect monolayer is deposited on HOPG, which is suitable for top-contact electrode deposition to form an all-carbon molecular electronic device.

The **second** part of chapter 4 is divided into 2 sections, each corresponding to a molecular electronic device fabricated with different top contact materials and deposition techniques:

- In **section A**, the fabrication and characterization process of amorphous carbon deposited by Focus Electron Beam Induced Deposition (C-FEBID) is presented, which results in the molecular electronic device HOPG/OPEH/C-FEBID. Using an electron beam of 5 kV and 26 nA, carbon deposits of 50 nm thick and different surface areas were precisely deposited on the surface of the organic monolayer. These deposits were characterized by AFM. EELS technique shows no presence of oxygen or nitrogen in the deposits and RAMAN spectroscopy reveals an I_D/I_G ratio of 0.78, with the G-band position at 1558 cm^{-1} which confirms the composition of amorphous carbon with graphitic nanocrystals. When I-V curves were obtained using the two microprobes methodology and the top contact carbon electrode size was increased, there was no enhancement of the intensity current. This result means that the C-FEBID deposits have an anisotropic conductivity, having higher conductivity on the vertical axis than on plane, which results in a resistivity of $5.2 \pm 0.1 \times 10^5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Because of this result, a carbonous platinum metal was deposited on top of the C-FEBID deposits by Focus Ion Beam Induced Deposition (Pt-FIBID). Pt-FIBID deposits 130 nm thick have a resistivity of 4 magnitude orders less than C-FEBID, with only 20% of Pt in the deposit composition. Electrical properties of control HOPG/C-FEBID/Pt-FIBID and HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID devices were obtained using the 2 microprobes methodology. Control experiment I-V curves show a ballistic behaviour of the electrons, revealing no presence of Schottky defects. Several I-V curves of 27 HOPG/OPEH/C-FEBID/Pt-FIBID devices were obtained, revealing two facts: no presence of metal-metal short-circuits and, J-V curves showed a decrease of the conductance by increasing the size of the device. This result is like the C-FEBID deposits but with less impact. Because of this result, to obtain the electrical properties of the device only the lowest size of $16\ \mu\text{m}^2$ was analysed. Applying Simmons's model, an effective barrier height of $1.60 \pm 0.03\ \text{eV}$ was obtained. This value is less than similar devices of the literature, which means a better alignment of the energy levels of the molecule with the HOPG. Finally, molecular conductance was obtained, reaching a value of $2 \times 10^{-6}\ G_0$, which is in good alignment with molecular DFT calculations, obtained by the group of Professor Colin J. Lambert from Lancaster University (UK). DFT calculations were obtained implementing SIESTA to study the Hamiltonian, which was combined with non-equilibrium Green's function, called Gollum. Four relevant structures were obtained. In these structures, -OPEH molecule is covalently bonded to the HOPG (modelled as graphene with hydrogen defects). In addition, terminal hydrogen was modelled in close contact with the C-FEBID (modelled as 2D carbon layer with hydrogen defects). These results will open the door to further research in this field which in fact, have given rise to a new research project in the group (TED2021-131318B-I00: Molecular electronics as an enabling technology in the digital and green transition: Top electrode fabrication in the development of carbon-based devices) to study the

feasibility of the FEBID and FIBID technique in the fabrication of top electrodes; in particular, the use of cryo-FEBID and cryo-FIBID will be explored to minimize damage to the films and minimize the presence of possible short-circuits and pinholes.

- In **section B**, the fabrication and characterization process of graphene deposited by the wet-transfer technique is presented, which results in the molecular electronic device HOPG/OPEH/Graphene. To achieve the deposition of graphene onto the substrate there were several steps to follow: first, graphene was deposited by chemical vapour deposition (CVD) on copper. Then, a protector poly(methyl methacrylate) (PMMA) layer was deposited on top of the graphene by spin-coating. Next, the substrate was introduced into a basic solution and electrochemical delamination was carried out, separating graphene from the copper. Once the PMMA/Graphene was separated, it was manually fished to deposit it on the HOPG/OPEH substrate. After that, the substrate was baked at 180 °C to set the graphene onto the monolayer. In the end, PMMA was removed by acetone. Graphene deposition was confirmed by AFM. To characterize the electrical properties of the HOPG/OPEH/Graphene device, an AFM PF-Tuna was used. First, the conductance (G_0) vs. applied force (nN) relationship was obtained by recording 40 I-V curves each at 5 different forces. A range between 8 and 12 nN is the minimum applied force to achieve a good tip-graphene contact, corresponding to a range between $5 \times 10^{-6} G_0$ and $1.35 \times 10^{-5} G_0$. In addition, I-V curves show a sigmoidal behaviour with no presence of short-circuits. Finally, \log_{nS} vs. \log_{nN} representation show a linear regime with a slope of 1.70. This implies that as the applied force is increased, the top-contact electrode and the monolayer do not deform sufficiently to induce a change in the electron transfer mechanism. All these results confirm that the fabrication of an all-carbon molecular electronic device without the presence of short-circuits is possible with graphene as top-contact electrode.



Chapter 5

Chapter 5 is divided into two parts: the **first** part, the fabrication and optimization process of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS, as a transparent and flexible bottom electrode suitable for the layer deposition of NOPETMS by the electrografting technique is presented. To obtain a flexible and transparent electrode, Mylar was used as support. Before PEDOT:PSS deposition, hydrophilic groups were added to the Mylar's surface by oxygen plasma to improve adherence. Then, PEDOT:PSS was deposited by *spin-coating*. Once optimized the conditions for the *spin-coating* as well as the additives added for improving conductivity (ethyleneglycol, EG) and physical resistance ((3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane, GOPS), a solution of

97.4% PEDOT:PSS, 0.1% GOPS and 2.5% EG was used. To achieve the lowest possible roughness (RMS), PEDOT:PSS was spin-coated applying two steps: 500 rpm for 5 seconds and 4000 rpm for 60 seconds. After that, a baking process for 60 minutes at 100 °C was required, obtaining RMS = 1.30 nm with AFM and a film thickness of 40 nm with a profilometer. Resistivity values between 1000 and 2000 Ω are obtained with a multimeter at 1 cm. Once PEDOT:PSS electrode was optimized, electrografting of NOPETMS was carried out following the same steps as in chapter 4. Instead of using TBAF to remove the -TMS group, 50 mM K_2CO_3 in methanol was used, submerging the substrate into the solution for 90 minutes as TBAF damages the substrate. Ferrocyanide and hexamineruthenium redox probes were used to characterize the passivation of PEDOT:PSS, revealing the presence of a very compact layer with no presence of holes or defects. Finally, the capacitance of PEDOT:PSS, $C^* = 100 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ and PEDOT:PSS/OPEH, $C_{layer}^* = 50 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ were obtained, achieving a 50% reduction when the organic layer is present. This confirms the presence of a very compact and homogeneous organic layer.

The **second** part of chapter 5 is divided into 3 sections, each corresponding to a molecular electronic device fabricated with different top contact materials and deposition techniques:

- In **section A**, the deposition of C-FEBID on PEDOT:PSS/OPEH to obtain the molecular electronic device of PEDOT:PSS/OPEH/C-FEBID is described. Nevertheless, the deposition of C-FEBID revealed damage on the PEDOT:PSS surface due to the accumulated electric charge which induced a local increase in the temperature and damage to the substrate. To reduce the damage to the substrate, the intensity current and voltage from the electron beam were reduced but it was not enough. In addition, substrates such as glass and ITO were used instead of Mylar to increase the thermal and electric conductivity of the substrate, but the damage due to the accumulated electric charge was still present. Due to these results, no further research was done because the PEDOT:PSS fabricated has not enough electric and thermal conductivity to avoid damage from the electron beam.
- In **section B**, the deposition of PEDOT:PSS by spin-coating on PEDOT:PSS/OPEH to obtain a transparent and flexible molecular electronic device of PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS is described. In this case, the composition of top-contact electrode was 97.5% PEDOT:PSS and 2.5% EG. AFM PF-Tuna was used to characterize the electrical properties of the device to avoid problems related to the border effect of the spin-coating process of the top-contact PEDOT:PSS. Conductance (G_0) vs. applied force (nN) was obtained by recording several I-V curves at 5 different forces. 30.4 nN is the minimum applied force to obtain a significant conductance value of $3.5 \times 10^{-6} G_0$. In addition, I-V curves show sigmoidal behaviour typical from electrode-monolayer-electrode with no presence of short-circuits and low rectification, due to the conductivity difference between the bottom and top-contact electrodes because of the electrode composition. These results suggest that

the fabrication process of an all-carbon molecular electronic device transparent and flexible without the presence of metals is possible. Furthermore, this will open the door to several further investigations, such as increasing the electrical properties of the lower and upper PEDOT:PSS electrode to improve the performance of the device or studying its integration into functional electronic devices.

- In **section C**, the deposition of Graphene on PEDOT:PSS/OPEH by wet-transfer technique to obtain the PEDOT:PSS/OPEH/Graphene device is described. Graphene was deposited like in section B of chapter 4. However, 120 °C instead of 180 °C was used to set graphene on the organic layer. This was because at 180 °C the Mylar/PEDOT:PSS/OPEH substrate becomes rigid due to the loss of water from both the Mylar and the PEDOT:PSS. Graphene deposition was confirmed by AFM and eyesight. Two methodologies were used to obtain the electrical properties of the device with AFM PF-Tuna. First, I-V curves were obtained in different random points of the surface, showing 14% of the analysed zones with no presence of conductivity, another 14% suggest a short-circuit behaviour and 72% show a sigmoidal curve typical from electrode-layer-electrode. Then, conductance (G_0) vs. applied force (nN) was obtained by recording 500 I-V curves at 5 different forces. A range between 11.3 and 15 nN is the minimum applied force to achieve a good contact tip-graphene, corresponding to a range between $4 \times 10^{-6} G_0$ and $1.2 \times 10^{-5} G_0$. In addition, \log_{nS} vs. \log_{nN} representation show a linear regime with a slope = 2.48. This implies a higher deformation of the system in comparison to HOPG/OPEH/Graphene device but still lower than other devices of the literature. In the second methodology, to elucidate the nature of the 14% of no conductance and suggested short-circuits zones, 500 I-V curves were obtained at 15 nN in different images with a 5x5 grid of two systems: control device PEDOT:PSS/Graphene and PEDOT:PSS/OPEH/Graphene. At this force, only 5% of the zones show no conductance and the 95% I-V curves show three different behaviours for both systems:
 - Type I: curves with very high conductance with high ohmic range. These curves are suggested to be elucidated as short-circuits
 - Type II: curves with high conductance and sigmoidal behaviour with an ohmic range between ± 0.3 V.
 - Type III: curves with low conductance and sigmoidal behaviour with an ohmic range between ± 0.3 V.

For PEDOT:PSS/Graphene, 38%, 50% and 12% curve types are obtained respectively. These results are due to poor interaction between PEDOT:PSS and graphene electrodes at this force. For PEDOT:PSS/OPEH/Graphene, 27%, 33% and 40% curve types are obtained respectively. It should be noted that for this system the interaction with graphene is better due to the hydrophobicity of the terminal alkyl group of -OPEH. In fact, the higher percentage of Type II and III curves obtained for the PEDOT:PSS/OPEH/Graphene system suggests that better interaction of graphene with the organic layer and that most of the curves present an electrode-molecule-electrode type

behaviour, rather than electrode-electrode contact (short-circuit), which are reduced. Thus, we can say that graphene deposition on the PEDOT:PSS/OPEH system is viable as a top-contact electrode, giving rise to the recording of I-V curves mostly of sigmoidal type (electrode-molecule-electrode) although with the presence of a low percentage of curves showing high conductivity or short-circuit similar to those obtained for the PEDOT:PSS/Graphene control system. Finally, the conductivity value of this device is similar to those obtained for the HOPG/OPEH/Graphene device and the PEDOT:PSS/OPEH/PEDOT:PSS, confirming the feasibility of the PEDOT:PSS/OPEH as a platform for fabricating transparent and flexible electronic devices. However, to elucidate and better understand the behaviour of PEDOT:PSS/OPEH/Graphene system, more experiments and measurements are required.