



Universidad
Zaragoza



INMA
INSTITUTO DE NANOCIENCIA
Y MATERIALES DE ARAGÓN

Trabajo Fin de Grado

Nanofabricación mediante microscopios de doble haz de iones y electrones con aplicaciones en electrónica molecular

Autor:

Rocío García Martínez

Directores:

Pilar Cea Minguez

Alejandro Gómez González

Realizado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) y en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA)

Curso 2023/2024

Título: Nanofabricación mediante microscopios de doble haz de iones y electrones con aplicaciones en electrónica molecular.

Autor: Rocío García Martínez.

Directores: Pilar Cea Minguez y Alejandro Gómez González.

Departamento: Química Física.

Lugar de realización: Laboratorios del grupo de investigación Platón, en la Facultad de Ciencias. Instituto de Nanociencia y Ciencia de Materiales. Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza.

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. OBJETIVOS.....	8
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	9
3.1 Moléculas empleadas:	9
3.2 Reactivos utilizados:	9
3.3 Sustratos empleados:.....	10
3.4 Técnicas empleadas:	10
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	10
4.1 Fabricación y caracterización de las monocapas:	10
4.2 Deposición de cobalto como electrodo superior mediante Crio-FEBID:	13
4.3 Caracterización eléctrica de los sistemas oro/monocapa de NOPEN/cobalto:	15
4.3 Deposición de bismuto como electrodo superior mediante Langmuir-Schaefer:	18
4.4 Caracterización eléctrica de los sistemas Oro/monocapa de NOPEN/Láminas de bismuto:.....	22
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	24
6. BIBLIOGRAFÍA.....	25

RESUMEN

Ante la demanda creciente de dispositivos electrónicos con dimensiones reducidas, más rápidos y eficientes, la electrónica molecular emerge como una solución prometedora ante los desafíos evidentes que enfrenta la electrónica convencional: progresar aún más en la miniaturización de dispositivos (más Moore) y lograr nuevas funcionalidades (más que Moore).

En contraste con la electrónica basada en semiconductores, la electrónica molecular se basa en la utilización de moléculas individuales como los componentes fundamentales en dispositivos electrónicos. Esta perspectiva ofrece una amplia gama de oportunidades para la miniaturización y optimización de sistemas electrónicos, gracias a las nuevas capacidades resultantes de los fenómenos cuánticos que gobiernan las propiedades a escala molecular.

En este Trabajo de Fin de Grado se analizan posibles soluciones para abordar uno de los principales cuellos de botella para que esta tecnología pueda alcanzar el mercado, que es la formación del electrodo superior en uniones moleculares de grandes áreas. Para esto, primero se llevó a cabo la nanofabricación de monocapas moleculares mediante autoensamblado (SA) y Langmuir-Blodgett (LB), cuya topografía fue analizada mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Sobre estos ensamblajes se depositaron los electrodos superiores siguiendo dos metodologías diferentes. En primer lugar, la deposición mediante Langmuir-Schaefer de láminas de bismuto previamente caracterizadas en la interfase aire-agua. Posteriormente, se caracterizaron las propiedades eléctricas de las uniones (oro-monocapa-bismuto). La segunda aproximación utilizada consistió en la deposición de cobalto mediante el uso de un haz focalizado de electrones en condiciones criogénicas (Cryo-FEBID). Los dispositivos (oro-monocapa-cobalto) fueron caracterizados eléctricamente mediante un sistema de dos puntas dentro del equipo de doble haz de iones y electrones.

ABSTRACT

Due to the increasing demand for electronic devices with reduced dimensions, which are faster and more efficient, molecular electronics emerges as a promising technology to overcome the limitations of our current technology: further decrease transistor size (more Moore) and find new properties (more than Moore).

In contrast with semiconductor-based electronics, which revolves around electron manipulation of microscopic structures, molecular electronics focuses on the use of individual molecules as the main components of electronics devices. This perspective offers a wide range of opportunities for miniaturisation and optimisation of electronics systems, thanks to the new capabilities that come from the quantum phenomena that operate at molecular scales.

This Degree Final Project explores potential approaches to one of the main challenges of this technology, which is the top-contact electrode formation in large area-molecular devices. To achieve this goal, in this work we fabricated monolayers using the Self Assembly (SA) and Langmuir-Blodgett (LB) techniques. These monolayers were characterized using Atomic Force Microscopy (AFM). Later, two different approaches were used. First, the deposition of bismuth flakes. The behaviour of bismuth flakes at the water-air interface was characterized using Brewster Angle Microscopy (BAM) and compression isotherms, including surface potential and surface pressure versus area per molecule. Bismuth flakes were subsequently deposited to form the top-contact electrode using the Langmuir-Schaefer (LS) and the electrical properties of this junction (gold-monolayer-bismuth flake) were analyzed. The second approach consisted of the deposition of cobalt nanostructures using Focused Electron Beam Induced Deposition under cryo conditions (Cryo-FEBID). These deposits were characterized using AFM, and the electrical properties of the junction (gold-monolayer-Co deposits) were determined using an in situ two-probe system.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las monocapas de compuestos orgánicos, aunque se remonta a la época de Plinio el Viejo (23-79 DC),¹ cobra una relevancia científica muy significativa a finales del siglo XIX y principios del XX, cuando investigadores como Lord Rayleigh (1842-1919) y Agnes Pockels (1862-1935) llevaron a cabo experimentos que supusieron el comienzo de los estudios de materiales ensamblados en estructuras bidimensionales (2D) en la interfase aire-líquido.² Posteriormente, Irving Langmuir (1881-1957, premio Nobel en Química en 1932) desarrolló herramientas y tecnologías para investigar las propiedades interfaciales de las monocapas orgánicas depositadas sobre el agua, así como su ordenación molecular y las transiciones de fase asociadas a su compresión.³ En 1935, Katherine Blodgett (1898-1979) realizó un avance significativo al demostrar la posibilidad de preparar multicapas con espesor y composición controlados sobre sustratos sólidos utilizando un dispositivo que hoy en día conocemos como cuba de Langmuir-Blodgett (LB).⁴ Una de las principales ventajas de las películas LB es la posibilidad de utilizar numerosas combinaciones de moléculas y sustratos, ya que se pueden depositar monocapas tanto por fisisorción como por quimisorción, en función de la naturaleza del sustrato y el material a ensamblar. En 1946, Bigelow, Pickett y Zisman demostraron la formación de monocapas orgánicas autoensambladas (SAM) mediante la adsorción espontánea de moléculas en disolución sobre sustratos como dióxido de silicio y diversos metales. Las monocapas fabricadas por este método resultan de la formación de enlaces químicos entre la molécula y el sustrato. Durante la década de 1980, se logró la producción de monocapas quimisorbidas e incluso en SAM multicapa.⁵ Todas estas técnicas de formación de monocapas han sido empleadas en numerosas aplicaciones, como reconocimiento molecular, biodetección, biología celular, y también en electrónica molecular, en cuyo campo se centra de este Trabajo Fin de Grado.

Existe una fuerte demanda ciudadana, así como de aquellas industrias que se alimentan de la industria electrónica, en la fabricación de dispositivos que cada vez sean más compactos, veloces y eficientes. La presión económica generada es la fuerza impulsora del escalado de los circuitos electrónicos que se recoge en la Ley de Moore.⁶ Esta ley predice que el número de transistores por unidad de área se duplica pasado un determinado periodo de tiempo, suponiendo por lo tanto una reducción del tamaño de este componente. En 1965, Moore predijo que ese tiempo sería 1 año, y una década después se amplió a 2 años y actualmente se está tardando más de 3 años.⁷ Este crecimiento exponencial no parece sostenible a largo plazo debido a varios factores. Por un lado, los límites intrínsecos de la tecnología actual basada en silicio, ya que, si se sigue reduciendo el tamaño de los transistores, los efectos cuánticos harán que el silicio pierda su estructura electrónica de bandas y por tanto sus propiedades semiconductoras. Por otro lado, hay un factor económico de elevada importancia, ya que la renovación de la infraestructura necesaria para la fabricación de la siguiente generación de transistores resulta muy costosa. Esto no solamente implica un aumento del precio de los chips, sino también que cada vez menos empresas puedan asumir el gasto asociado al avance tecnológico,⁸ haciendo que la industria electrónica sea más vulnerable, como quedó de manifiesto con la crisis de los semiconductores, y dependiente de unas pocas empresas en el mundo. Actualmente sólo existen tres industrias capaces de producir los transistores más pequeños, cómo se puede observar en la Figura 1, estas son Intel, Samsung y TSMC.

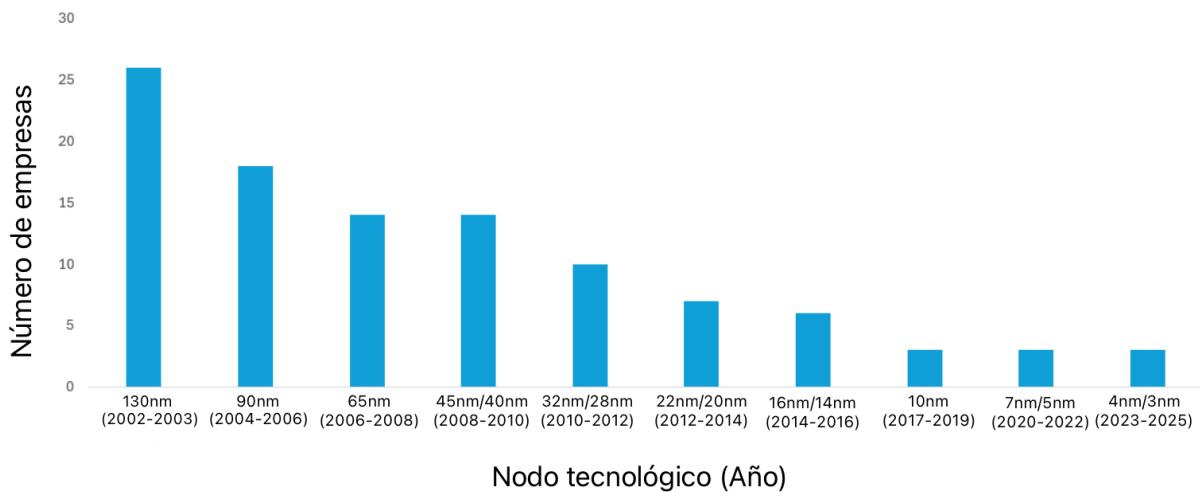


Figura 1. Número de empresas que han fabricado chips a lo largo de los años. Figura adaptada de la bibliografía.⁸

La electrónica molecular nace oficialmente en 1974 con el trabajo seminal de Aviran y Ratner,⁹ quienes predijeron que una sola molécula (con estructura donor-puente-aceptor) podría actuar como un rectificador. Así nació una prometedora tecnología emergente que podría conducir (tras no pocos estudios experimentales con instrumentación que en aquella época estaba todavía por llegar, como las microscopias de sonda) al desarrollo de circuitos modernos basados en la utilización de moléculas como unidades funcionales que permiten controlar y manipular el movimiento de cargas eléctricas, pudiendo actuar como cables moleculares, interruptores, rectificadores, diodos o incluso transistores.¹⁰⁻¹² Algunas de las ventajas de utilizar moléculas son:

- Su tamaño: dada la demanda de dispositivos de tamaño cada vez más reducido, las moléculas son una posible solución debido a su tamaño intrínsecamente nanométrico. Esto favorece que pueda seguir avanzándose en la miniaturización de los transistores.
- Debido al reducido tamaño de las moléculas, estas presentan fenómenos cuánticos únicos que pueden ser utilizados para obtener dispositivos que tengan funciones novedosas (*more than Moore*).¹²
- Su variedad: la síntesis química de las moléculas se puede controlar a nivel atómico, es decir, no es necesario el uso de dopantes.^{13,14} Esto además supone que se pueden sintetizar las moléculas idóneas para cada función, así como combinarlas en el marco de la química supramolecular,¹⁵ obteniendo nuevas funcionalidades y autoensamblajes bien controlados.¹⁶
- Se pueden crear uniones moleculares con dos electrodos, sea en forma de moléculas individuales o conjuntos moleculares en forma de monocapas (uniones moleculares de gran área), prometedoras para ciertas aplicaciones que, además, van más allá de la concepción inicial de la electrónica molecular, pudiendo emplearse para la fabricación de sensores, nanorreactores, dispositivos eléctricos y termoeléctricos, etc.¹⁷ La fabricación de monocapas mediante técnicas como autoensamblado, Langmuir-Blodgett y *electrografting*, se encuentran ampliamente descritas y optimizadas,¹⁸ por lo que la fabricación de este tipo de uniones moleculares sería posible con la tecnología actual.

A lo largo de las últimas décadas se han realizado numerosos estudios de naturaleza fundamental para tratar de comprender qué estructuras moleculares y grupos funcionales de anclaje pueden ser los más convenientes para su aplicación en electrónica molecular. Sin embargo, hay varios retos por delante antes de que la electrónica molecular pueda dar un salto real al mercado, entre ellos la optimización de

la interfase molécula-electrodo y también la fabricación del electrodo superior,^{18,19} donde las metodologías de fabricación propuestas siguen presentando inconvenientes, normalmente debido a la formación de cortocircuitos. Téngase en cuenta que hay que depositar un electrodo conductor sobre una monocapa de moléculas orgánicas. Por ejemplo, la mayor parte de las técnicas de metalización o deposición de materiales conductores implica metodologías de evaporación metálica (por ejemplo, physical vapor deposition o PVD, que dañan la película), por lo que la investigación en este campo es un tema muy activo en la literatura actual en el campo de la electrónica molecular.

En este Trabajo de Fin de Grado se van a fabricar dispositivos de electrónica molecular tipo sándwich en una disposición vertical, tal como se muestra en la Figura 2. Este dispositivo cuenta con dos electrodos. En nuestro caso, el electrodo inferior siempre va a ser de oro, ya que este metal noble es muy buen conductor de la electricidad, además, los sustratos de oro presentan terrazas atómicamente planas, lo cual es importante a la hora de obtener monocapas homogéneas. Después se procede con la deposición de una monocapa. Ésta puede ser depositada por varias técnicas diferentes, en este trabajo se han empleado las técnicas de Langmuir-Blodgett y autoensamblaje. Además, se van a utilizar dos aproximaciones diferentes para la deposición del electrodo superior. Usando un equipo de doble haz de iones y electrones se realizarán depósitos de cobalto mediante deposición inducida por un haz de electrones focalizado en condiciones criogénicas (del inglés, cryo-FEBID) y, por otro lado, se depositarán láminas de bismuto mediante Langmuir-Schaefer.

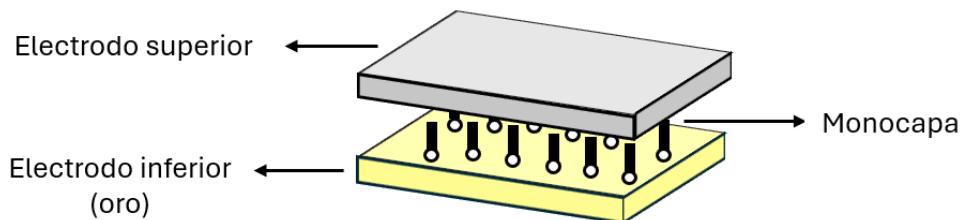


Figura 2. Esquema de los dispositivos tipo sándwich.

Las técnicas FEBID y FIBID (deposición inducida por un haz de iones focalizado), presentan una serie de ventajas que podrían ser de gran interés para realizar la deposición del electrodo superior, ya que se puede controlar la posición, el área y la forma de los depósitos. Esto evita hacer uso de máscaras, lo que se traduce en sistemas más sencillos.

Este TFG abre camino en el uso de la técnica de crio-FEBID para la fabricación del electrodo superior. Estudios previos en el grupo demostraron que la técnica de FEBID puede emplearse con este fin, aunque se observó la formación de “pinholes”.²⁰ El empleo de la técnica FIBID se descartó ya que el uso de iones resulta inviable pues el rendimiento es muy bajo dado que se forman cortocircuitos por el impacto altamente energético de las partículas sobre la monocapa (resultados del grupo no publicados). El uso del crio-FIBID se ha ensayado también²¹ y aunque se han obtenido algunos dispositivos viables, indicando una mejora notable respecto al FIBID, todavía hay un porcentaje alto de dispositivos que se cortocircuitan. Por ello, en este trabajo se va a ensayar el uso de crio-FEBID, donde esperamos que el uso de electrones, en lugar de iones, sumado al empleo de bajas temperaturas, pueda conducir a depósitos del electrodo superior con una mejora del rendimiento y las ventajas implícitas de esta metodología anteriormente descritas.

2. OBJETIVOS

En el ámbito académico, los objetivos a alcanzar son:

- Aprender a realizar una búsqueda bibliográfica adecuada y saber seleccionar la información más valiosa.
- Familiarización con las técnicas de nanofabricación de monocapas moleculares más empleadas en Nanociencia y con las técnicas de caracterización de materiales depositados en superficie.
- Aprender a trabajar en el laboratorio con un importante grado de autonomía, atendiendo siempre a las indicaciones de los directores y respetando escrupulosamente las medidas de seguridad en un laboratorio químico.
- Familiarización con el manejo de programas informáticos tanto de los equipos usados como de los programas necesarios para el posterior tratamiento de datos.
- Lograr un buen nivel de comunicación científica, tanto escrita como oral.

En el ámbito científico, los objetivos específicos de este trabajo son:

- Deposición del electrodo superior sobre las películas utilizando técnicas no empleadas anteriormente para este fin o con un grado de innovación significativo respecto a estudios previos.
- Determinación de las propiedades eléctricas de los dispositivos electrónicos fabricados: evaluación del rendimiento en el proceso de fabricación y discusión de los resultados con vistas a futuras potenciales mejoras.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Moléculas empleadas:

Uno de los compuestos orgánicos funcionales que hemos empleado en este trabajo es la molécula 4-(2-(4-(2-(4-aminofenil)etinil)fenil)etinil) bencenamina (Figura 3), que para mayor simplicidad hemos denominado NOPEN y es así como nos referiremos a ella en esta memoria del TFG. Es un sólido de color blanco con un peso molecular de $308,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta molécula posee un esqueleto altamente conjugado y grupos terminales amino, donde el nitrógeno cuenta con un par de electrones no compartidos, lo que le confiere la capacidad de quimisorberse sobre superficies metálicas.

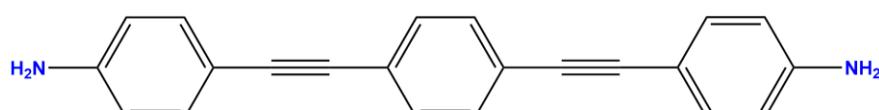


Figura 3. Estructura química del compuesto 4-(2-(4-(2-(4-aminofenil)etinil)fenil)etinil) bencenamina, abreviada como NOPEN en este trabajo.

El otro compuesto es el ácido 4-((4-((4-ethinylfenil)etinil)fenil)etinil) benzoico (Figura 4, que llamaremos abreviadamente HOPEA). Es un sólido blanco, con un peso molecular de $346,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta molécula también posee una elevada conjugación, además de un triple enlace terminal, el cual favorece el contacto con electrodos superiores metálicos.²² La asimetría presentada por la molécula le confiere una complejidad superior y permite la fabricación de películas direccionalmente orientadas.²³

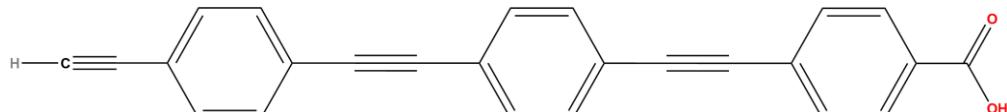


Figura 4. Estructura química del compuesto ácido 4-((4-((4-ethinylfenil)etinil)fenil)etinil) benzoico, abreviada como HOPEA en este trabajo.

3.2 Reactivos utilizados:

En la Tabla I se recogen los reactivos empleados en este trabajo, con indicación de su uso, así como del proveedor y la pureza de estos.

Tabla I. Reactivos utilizados en este TFG.

Reactivos	Número CAS	Uso	Proveedor y pureza
Cloroformo	67-66-3	Disolvente y limpieza.	Macron, Fine Chemicals. Etanol estabilizado (1%)
Acetona	67-64-1	Limpieza.	Fisher Chemical 99,8 %

Etanol	64-17-5	Disolvente y limpieza.	PanReac, AppliChem Absoluto.
Tetrahidrofurano (THF)	109-99-9	Disolvente.	CHROMASOLV™ Plus ≤99,9%
Agua Milli-Q	-	Subfase y limpieza.	Millipore Milli-Q Plus.
Hidróxido de sodio	1310-73-2	Subfase disuelto en agua.	Quality Chemicals 97%

3.3 Sustratos empleados:

La tabla II muestra los sustratos empleados en este trabajo, el proveedor y metodología de limpieza de su superficie.

Tabla II. Sustratos utilizados en el trabajo, con indicación del proveedor, así como del procedimiento de limpieza empleado antes de su utilización.

Sustrato	Limpieza	Proveedor
Mica	Exfoliación mecánica.	Ted Pella Inc.
Oro-mica	Sin tratamiento.	Georg Albert PVD Beschchtungen.
QCM	Sumergir en cloroformo 24 horas.	QCM 25, Stanford Research Systems.

3.4 Técnicas empleadas:

Los equipos y técnicas empleadas tanto para nanofabricación como para caracterización de los dispositivos se encuentran ampliamente descritos en el documento anexo de esta memoria.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

A continuación, vamos a exponer los resultados obtenidos, explicando primeramente cómo se han depositado las monocapas para después, analizar los dos métodos de fabricación del electrodo superior.

4.1 Fabricación y caracterización de las monocapas:

Las películas de HOPEA se fabricaron mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, (Anexos, Técnicas empleadas para nanofabricación). Siguiendo protocolos optimizados para este material en el grupo Platón,²³ se utilizó una disolución de HOPEA 10^{-5} M en una mezcla etanol:cloroformo 1:4. En la Tabla III, se recogen los experimentos realizados, dispersando en todos los casos 8 mL y usando como subfase una disolución acuosa de NaOH a pH 11.

Tabla III. Condiciones de preparación de las películas LB de HOPEA.

	Presión superficial objetivo	Sustrato
Experiencia 1	20 mN·m ⁻¹	Oro-mica
Experiencia 2	20 mN·m ⁻¹	Mica
Experiencia 3	15 mN·m ⁻¹	Mica
Experiencia 4	10 mN·m ⁻¹	Mica

Se descartó la idea de realizar una primera isoterma usando agua como subfase, ya que estudios previos en el grupo de investigación señalan que utilizando como subfase una disolución de NaOH a pH 11, se desprotonan los grupos hidróxido del ácido, promoviendo que este extremo de la molécula quede orientado hacia la subfase acuosa, con el triple enlace hacia el aire, y minimizando la agregación molecular. La Figura 5 muestra la isoterma obtenida en este trabajo.

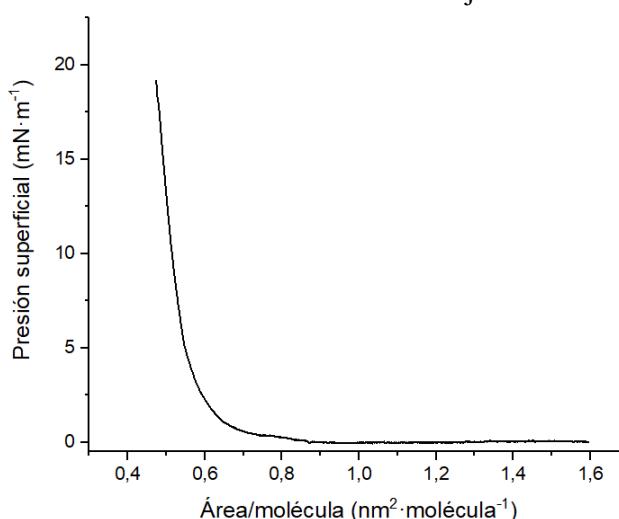


Figura 5. Isoterma de presión superficial frente al área por molécula de la disolución de HOPEA.

Las monocapas LB de HOPEA se analizaron por AFM (Anexos, Técnicas de caracterización de los sustratos tras la formación de las monocapas). En la imagen mostrada en la Figura 6 se observa que se han obtenido monocapas similares a las descritas en la bibliografía.²³

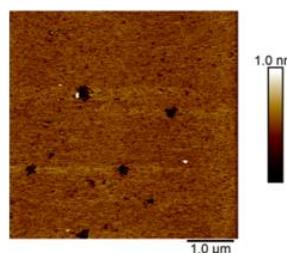


Figura 6. Imagen obtenida mediante AFM de un sustrato de mica con monocapa de HOPEA al realizar la transferencia a 10 mN·m⁻¹.

Se prepararon monocapas autoensambladas (Anexos, Técnicas empleadas para nanofabricación) de NOPEN sobre una superficie de oro. Para ello, se incubó un sustrato de oro-mica en una disolución 10⁻⁴ M de NOPEN en THF; posteriormente se aclaró abundantemente con el mismo disolvente para eliminar posible material fisisorbido. Este protocolo se optimizó en el grupo Platón y ha

sido descrito en publicaciones previas.¹⁹ El recubrimiento superficial obtenido en función del tiempo de incubación se obtuvo mediante la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (Anexos, Técnicas de caracterización de los sustratos tras la formación de la monocapa). Se incubó un sustrato de QCM en una disolución con concentración 10^{-4} M. Periódicamente, durante 3 días, se determinó la frecuencia de oscilación de dicho sustrato mediante medidas en la Microbalanza de Cristal de Cuarzo para tener un seguimiento del proceso con el tiempo. Aplicando la ecuación de Sauerbrey (Anexos, ecuación 2) se relacionan estas medidas con la variación de masa. Conociendo el resto de los parámetros de la ecuación y los valores propios del sustrato proporcionados por el proveedor,¹⁴ obtenemos un recubrimiento de $7,40 \cdot 10^{-10}$ mol·cm⁻².

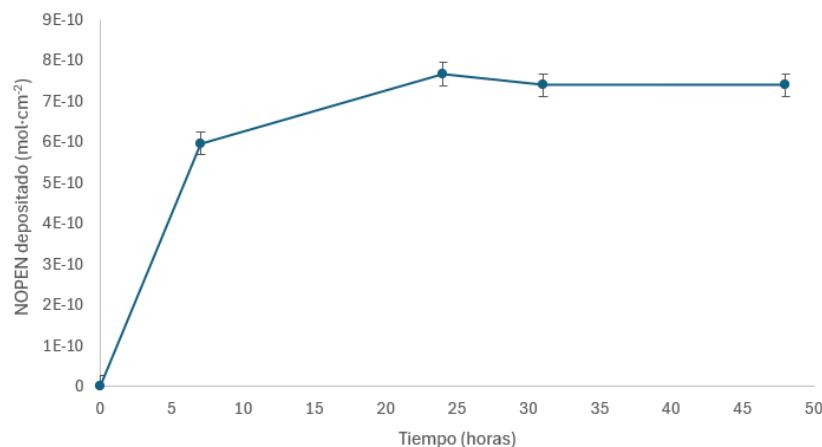


Figura 7. Recubrimiento superficial de NOPEN sobre un sustrato de oro-cuarzo en función del tiempo de incubación.

La monocapa autoensamblada fue analizada por AFM. Como ilustra la Figura 8, que muestra algunas imágenes representativas, se han obtenido películas razonablemente homogéneas bajo las cuales pueden apreciarse las terrazas del oro.

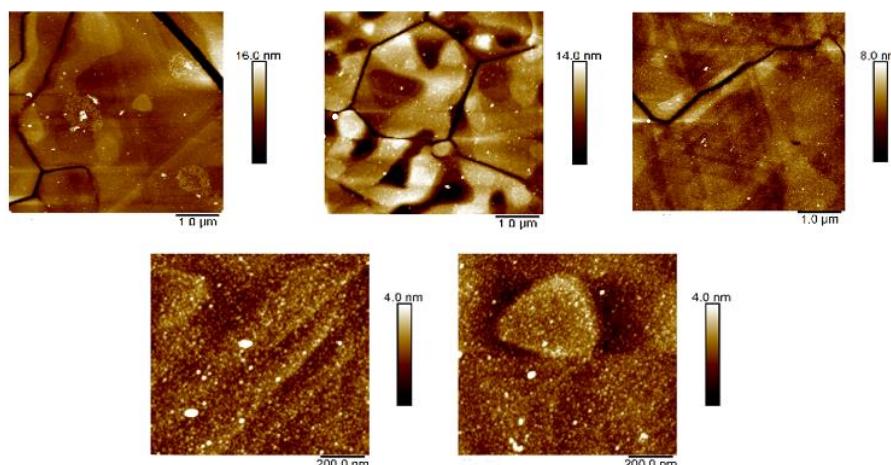


Figura 8. Imágenes AFM correspondientes a una monocapa autoensamblada de NOPEN sobre un sustrato de oro-mica.

Aunque con la técnica de Langmuir-Blodgett se consiguen películas homogéneas, como el objetivo de este TFG es esencialmente la deposición del electrodo superior y hemos conseguido películas por autoensamblaje de un hilo molecular comparable a otros que hay en la literatura, hemos decidido utilizar estas últimas puesto que lleva mucho menos tiempo su fabricación tras haber cumplido con los objetivos académicos correspondientes a la molécula de HOPEA.

4.2 Deposición de cobalto como electrodo superior mediante Crio-FEBID:

Una vez fabricadas las monocapas, procedemos a realizar la deposición del electrodo superior mediante el equipo de doble haz de iones y electrones como se ha indicado anteriormente. Para ello, se llevó el sistema oro/monocapa de NOPEN al equipo de doble haz de iones y electrones, con el fin de realizar varios depósitos de cobalto mediante la técnica de crio-FEBID (Anexos, Técnicas de deposición del electrodo superior), cambiando las intensidades de corriente y la distancia del sustrato al sistema de inyección de gas, al que a partir de ahora abreviamos como GIS.

Las condiciones de los depósitos se muestran en la tabla IV.

Tabla IV. Parámetros relevantes de los diferentes depósitos. En todos los casos la temperatura fue de -100 °C y la dosis empleada fue 50000 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Intensidad de corriente	Distancia GIS-sustrato
400 pA	3 mm
400 pA	5 mm
98 pA	3 mm

Se realizaron varios grupos de depósitos para cada una de las condiciones de la Tabla IV, modificando además el área de dichos depósitos. Tras la deposición se llevaron al AFM obteniendo las imágenes que se muestran en las Figuras 9, 10 y 11.

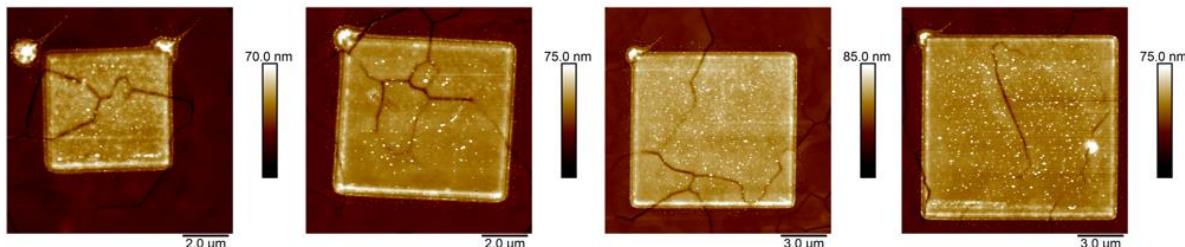


Figura 9. Imágenes del AFM de los depósitos realizados a 400 pA y 3 mm de distancia GIS-sustrato. Las dimensiones de los depósitos de izquierda a derecha son $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $7 \times 7 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ y $12 \times 12 \mu\text{m}^2$.

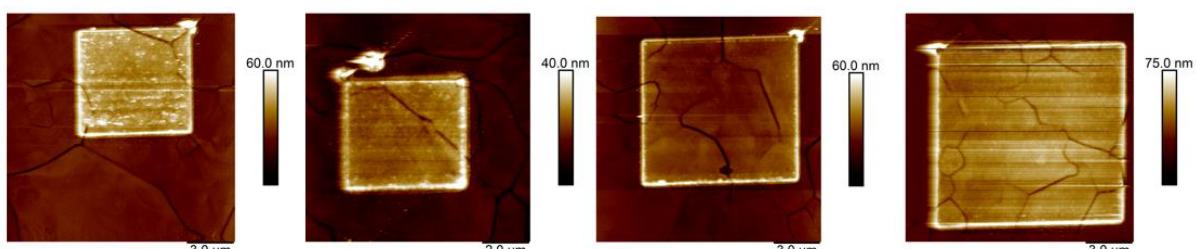


Figura 10. Imágenes del AFM de los depósitos realizados a 400 pA y 5 mm de distancia GIS-sustrato. Las dimensiones de los depósitos de izquierda a derecha son $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $7 \times 7 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ y $12 \times 12 \mu\text{m}^2$.

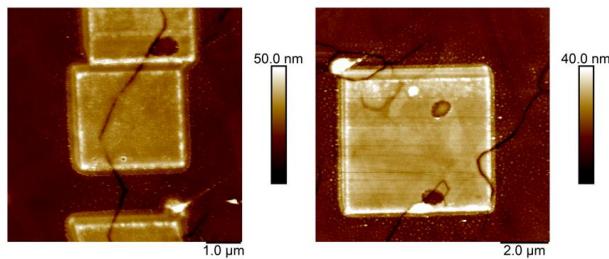


Figura 11. Imágenes del AFM de los depósitos realizados a 98 pA y 3 mm de distancia GIS-sustrato.

Con el fin de obtener información detallada sobre la topografía y características de la superficie de las muestras, se analizaron los perfiles tal y como puede verse en la Figura 12.

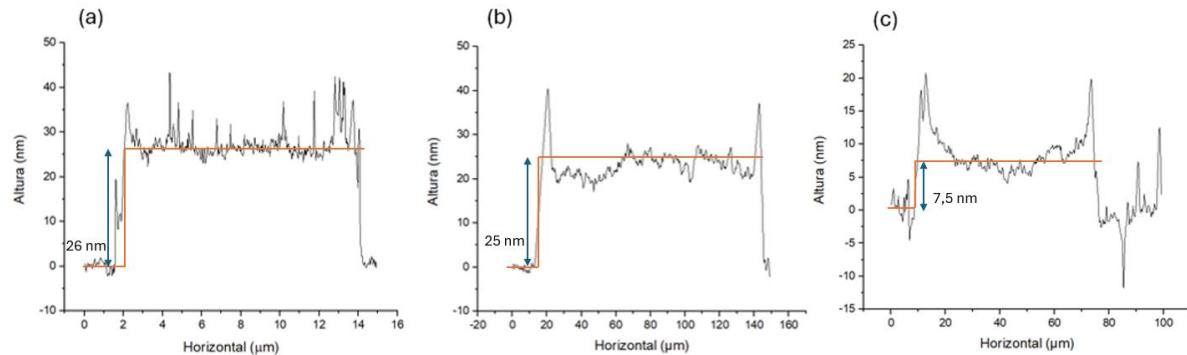


Figura 12. Perfiles obtenidos de las imágenes AFM correspondientes a las siguientes condiciones: (a) Depósito realizado a 400 pA y 3 mm de distancia GIS-sustrato. (b) Depósito realizado a 400 pA y 5 mm de distancia GIS-sustrato. (c) Depósito realizado a 98 pA y 3 mm de distancia GIS-sustrato.

Para conocer el porcentaje de cobalto de los depósitos fabricados, se analizaron los sustratos mediante espectroscopia por dispersión de rayos X (EDX), ubicada en el propio equipo de doble haz de iones y electrones (Anexos, Técnicas de caracterización de los sustratos tras la formación de la monocapa). Como se muestra en la Figura 13, los depósitos obtenidos presentan un porcentaje de cobalto superior al 35% en todos los casos.

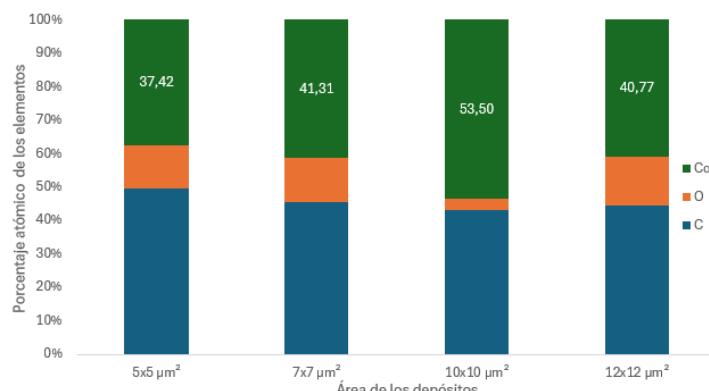


Figura 13. Estudio de la composición elemental de Co, O, y C por EDX en los depósitos de Co, sobre monocapa de NOPEN, fabricados mediante un haz de electrones focalizado a 400 pA separados 3 mm del GIS y utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV.

Además, se realizó un ensayo en blanco en las mismas condiciones para determinar si la presencia de la monocapa afectaba en el porcentaje de cobalto depositado. A la vista del resultado obtenido (Figura 14), se podría intuir que la monocapa tiene cierta influencia en este proceso.

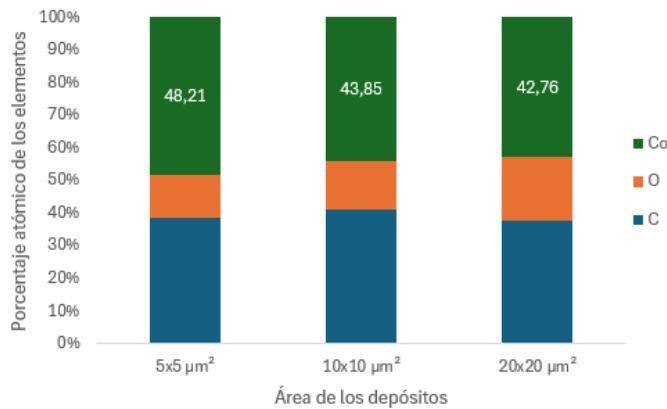


Figura 14. Estudio de la composición elemental de Co, O, y C por EDX en los depósitos de Co sobre sustrato de oro-mica, fabricados mediante un haz de electrones focalizado a 400 pA separados 3 mm del GIS y utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV.

4.3 Caracterización eléctrica de los sistemas oro/monocapa de NOPEN/cobalto:

El sistema oro/monocapa/depósito de cobalto fue caracterizado mediante medidas eléctricas utilizando un sistema de micropuntas (Anexos, Técnicas de caracterización eléctrica de los dispositivos); estas se mueven hasta hacer contacto con una zona del electrodo inferior de oro y luego se coloca la otra sobre el depósito elegido de cobalto. Estas micropuntas se encuentran en el equipo de doble haz de iones y electrones, HELIOS 650, lo que permite visualizar la posición de las puntas (Figura 15) y ulteriormente realizar las medidas eléctricas.

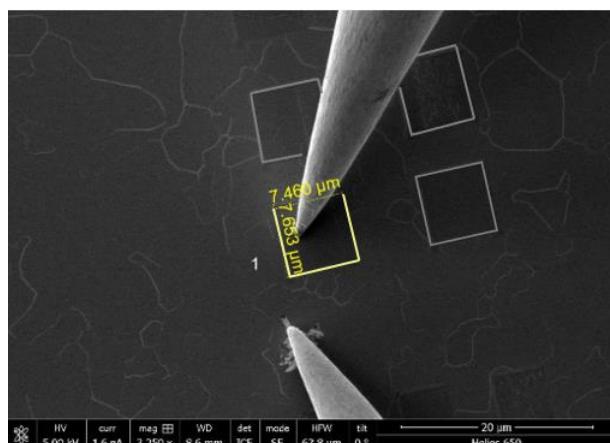


Figura 15. Imagen de las micropuntas situadas una en la zona del oro y otra dentro de un depósito de cobalto (se han coloreado de forma artificial los depósitos para facilitar su visualización en la figura).

Una vez posicionadas las micropuntas se realizó un barrido de corriente que en nuestro caso fue entre -0,1 μA y 0,1 μA . Los depósitos preparados a 400 pA y con el GIS a 5 mm del sustrato se rompieron al contactarlos con las micropuntas, lo que se ha atribuido a su menor grosor. Por ello, los resultados mostrados en esta memoria del TFG se refieren en todo momento a los depósitos preparados con el GIS a 3 mm del sustrato.

Cada uno de estos valores de corriente utilizados en el barrido tiene asociado un potencial. En las Figuras 16 y 17, se observan las rectas obtenidas al representar el voltaje frente a la intensidad de corriente, con estos datos se calcula la conductancia de cada unión electrodo oro-monocapa-cobalto mediante la ley de Ohm. Como se realizaron varios grupos de depósitos, los valores de conductancia obtenidos para todos ellos se recogen en la Tabla V.

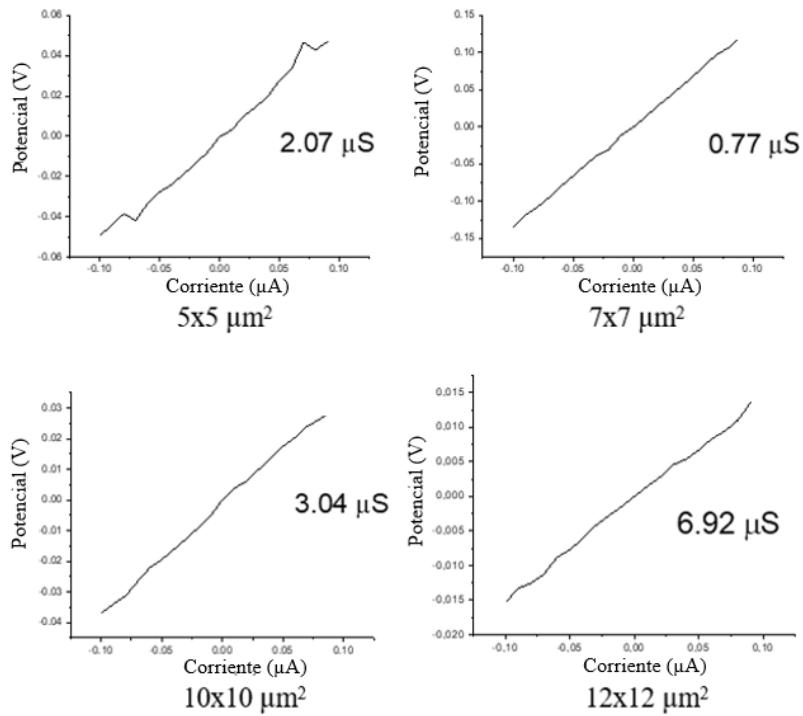


Figura 16. Representación gráfica del voltaje frente a la intensidad de corriente para los depósitos realizados a 400 pA.

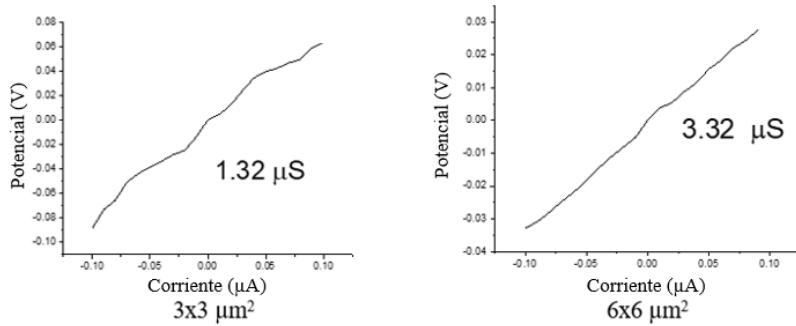


Figura 17. Representación gráfica del voltaje frente a la intensidad de corriente para los depósitos realizados a 98 pA .

Tabla V. Valores de conductancia de cada unión oro-monocapa-cobalto.

Área del depósito realizado a 400 pA	5x5 μm^2	7x7 μm^2	10x10 μm^2	12x12 μm^2
Conductancias de los dispositivos	1,02 μS 1,26 μS 2,07 μS	0,76 μS 0,77 μS	3,79 μS 3,04 μS	7,48 μS 6,92 μS 5,97 μS
Área del depósito realizado a 98 pA	3x3 μm^2	6x6 μm^2		
Conductancias de los dispositivos.	1,46 μS 1,32 μS	3,32 μS 2,24 μS 4,66 μS		

Cada grupo de dispositivos del mismo tamaño presentó una conductancia similar, esto es indicativo de la alta reproducibilidad del método. Para poder comparar los dispositivos de distinto tamaño, se representó la densidad de corriente frente al voltaje alcanzado, y se superpusieron todas las gráficas obteniendo las Figuras 18 y 19. Se observa un comportamiento eléctrico similar entre los diferentes depósitos por lo que podemos afirmar que el método de deposición es escalable, al menos hasta los tamaños estudiados.

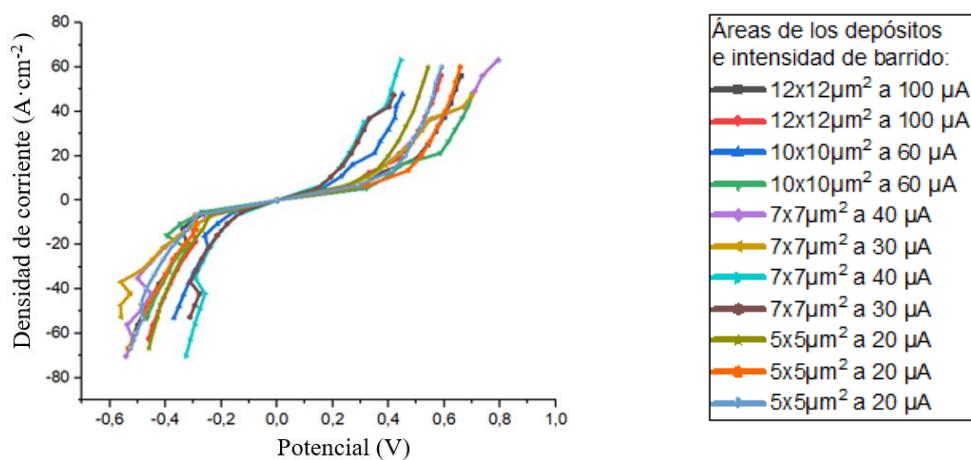


Figura 18. Representación gráfica de la densidad de corriente frente al potencial para depósitos obtenidos al aplicar una intensidad de 400 pA.

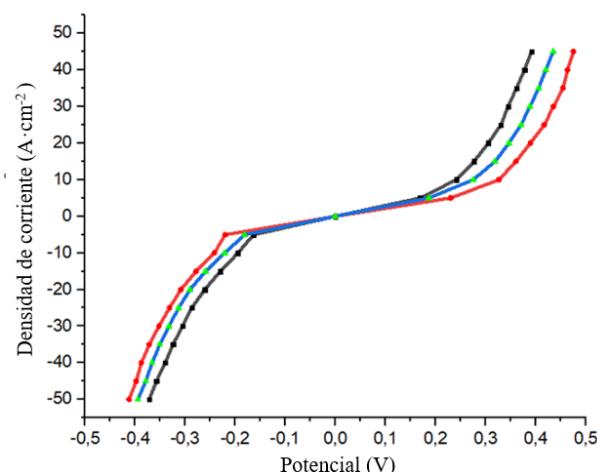


Figura 19. Representación gráfica de la densidad de corriente versus el potencial de los depósitos de área 6x6 μm^2 realizados con una intensidad de 98 pA.

Para que los valores de conductancia no dependan del área del depósito, se calcula la conductancia por unidad de área y haciendo uso del valor de recubrimiento que nos proporcionó la QCM ($7,40 \cdot 10^{-10}$ mol·cm⁻²), calculamos la conductancia por molécula, que es un dato que podemos comparar con otros publicados en la bibliografía.²⁴ En la Tabla VI se recogen los resultados individuales.

Tabla VI. Valores de conductancia por área y molécula de cada unión depósito-molécula-sustrato.

Área del depósito realizado a 400 pA	5x5 μm^2	7x7 μm^2	10x10 μm^2	12x12 μm^2
Conductancia·molécula⁻¹	$1,29 \cdot 10^{-10} G_0$	$1,96 \cdot 10^{-10} G_0$	$8,13 \cdot 10^{-11} G_0$	$1,13 \cdot 10^{-10} G_0$
Área del depósito realizado a 98 pA	3x3 μm^2	6x6 μm^2		
Conductancia·molécula⁻¹	$3,74 \cdot 10^{-10} G_0$	$2,28 \cdot 10^{-10} G_0$		

Se ha obtenido una conductancia por unidad de área y por molécula media para los depósitos realizados a 400 pA de $1,30 \cdot 10^{-10} G_0$ y para los depósitos realizados a 98 pA se ha obtenido una conductancia por unidad de área y por molécula de $3,01 \cdot 10^{-10} G_0$. Estos se alejan varios órdenes de magnitud del valor reportado en la literatura para medidas de una sola molécula, $2,5 \cdot 10^{-5} G_0$. Esta gran diferencia ya ha sido registrada por diferentes autores en el pasado.²⁵ Las explicaciones más aceptadas se basan en el número de contactos efectivos entre el electrodo superior y las moléculas, así como en sus características. Al depositar un electrodo superior, hay un elevado número de moléculas que no llegan a contactarlo y, además, este contacto supone una nueva interfaz (molécula-electrodo). La naturaleza de esta unión depende de numerosos factores, como por ejemplo el grupo de anclaje de las moléculas, su ángulo, la densidad de empaquetamiento y las características superficiales y compositionales del propio electrodo. Todos estos factores afectan a la conductividad del sistema, por lo que es razonable obtener valores de conductancia por molécula muy inferiores a los obtenidos en medidas de sistemas más simples.

Es muy relevante resaltar que no se ha observado en ninguno de los dispositivos caracterizados la presencia de cortocircuitos ni “pinholes”, es decir, se ha obtenido un rendimiento en términos de fabricación de dispositivos del 100%, y se han conseguido resultados reproducibles en términos de conductancia y densidad de corriente, demostrando el comportamiento intrínseco del sistema. Por lo tanto, mediante crio-FEBID se demuestra la posibilidad de fabricar el electrodo superior, con un alto rendimiento, con la forma, tamaño y espesor deseados, y sin necesidad de máscaras, revelando así el potencial de esta metodología en la fabricación de dispositivos de grandes áreas en el campo de la electrónica molecular.

Además, en este TFG, se ha explorado otro enfoque totalmente distinto para la fabricación del electrodo superior que consiste en utilizar láminas de bismuto.

4.3 Deposición de bismuto como electrodo superior mediante Langmuir-Schaefer:

Dado que el objetivo es obtener una deposición ordenada de láminas de bismuto sin que queden superpuestas, se ha elegido la técnica de Langmuir-Schaefer (Anexos, Técnicas de deposición del electrodo superior) para esta metodología de deposición.

Se preparó una dispersión de las láminas de bismuto en cloroformo y se realizó un estudio de caracterización con el fin de conocer el comportamiento de las láminas en la interfase aire-agua. Se

tomaron medidas del potencial superficial (Anexos, Técnicas de caracterización de las monocapas), dispersando 4 mL y 5 mL del bismuto sobrenadante. Tal y como se observa en la Figura 20, tanto la presión superficial como el potencial superficial normalizado presentan un comportamiento similar para ambos volúmenes, sugiriendo una buena reproducibilidad y la no formación de estructuras tridimensionales.

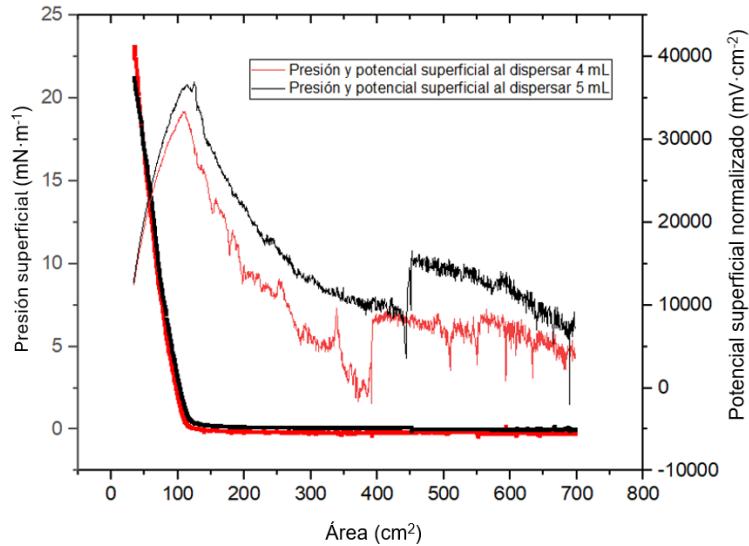


Figura 20. Gráfico de la presión superficial y del potencial superficial normalizado para 4 mL y 5 mL dispersados de bismuto.

Al inicio de la compresión podemos observar que en ambas gráficas la presión superficial permanece constante hasta que, cuando las láminas alcanzan una determinada densidad superficial, el valor de la presión superficial empieza a subir. Esta subida tiene lugar de forma monótona hasta que se aprecia el colapso de la película en la isoterma de potencial superficial.

Con el fin de conocer la forma que adopta la película de láminas de bismuto en la interfase agua-aire se realizó Microscopía de Ángulo Brewster (Anexos, Técnicas de caracterización de las monocapas). En la Figura 21, se muestra el proceso de formación de la monocapa a diferentes presiones. Se observó que la película de Langmuir empieza a formarse a presiones bajas y se mantiene hasta alcanzar la presión máxima, que en este caso fueron $38,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Para este experimento se dispersaron 4 mL.

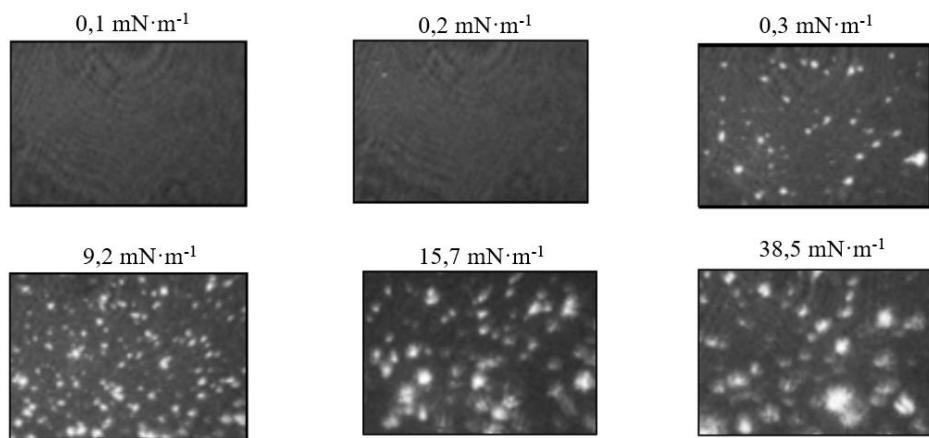


Figura 21. Imágenes BAM de la monocapa de bismuto sobrenadante a diferentes presiones. En todas las imágenes la escala en el eje X es $1750 \mu\text{m}$.

Por último, sobre varios sustratos de mica, se prepararon películas mediante la técnica de drop-casting (Anexos, Técnicas empleadas para nanofabricación) a partir de la dispersión de las láminas de bismuto en cloroformo. En unos casos la dispersión fue sometida a ultrasonidos previamente y en otros no, a efectos comparativos. Se llevaron al microscopio óptico de campo claro, con el fin de visualizar la morfología de las láminas de bismuto y determinar si los ciclos de ultrasonidos interfieren en la composición de la dispersión. En el microscopio no se observaron láminas de bismuto sobre ningún sustrato, entonces se probó a realizar drop-casting con las láminas del fondo del matraz, ya que son más grandes, sobre un sustrato de silicio. Como se observa en la Figura 22, la mayoría de las láminas son amorfas, aunque se encontraron algunas con forma hexagonal.

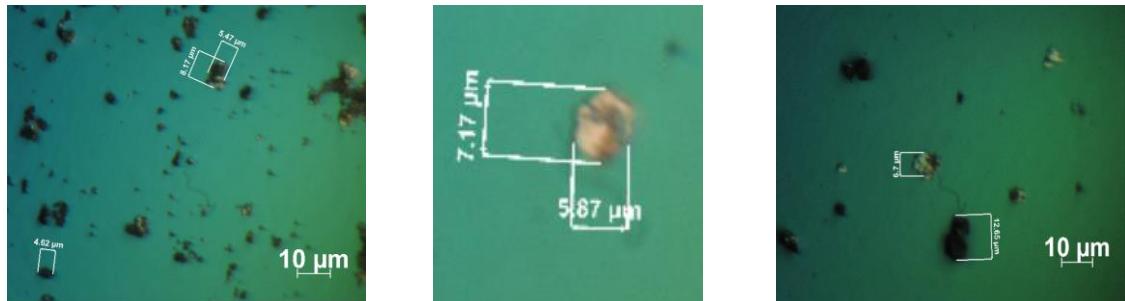
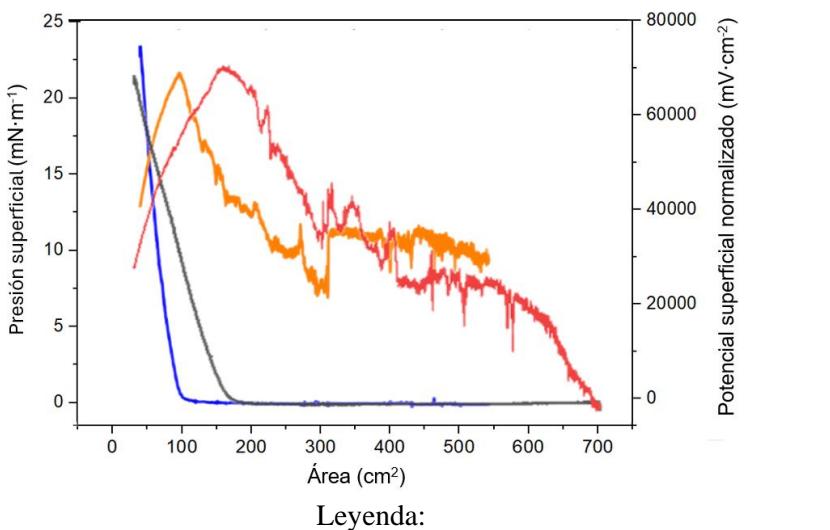


Figura 22. Imágenes de las láminas de bismuto obtenidas mediante microscopía de campo claro. Las imágenes corresponden a depósitos formados por *drop-casting* a partir de una alícuota del fondo del matraz.

Debido a que sólo pudimos ver al microscopio las láminas de bismuto procedentes del fondo del matraz, decidimos que sería interesante conocer si dichas láminas mostrarían un comportamiento similar a las láminas del sobrenadante recién ensambladas en películas de Langmuir. Es por eso que se repitió el estudio en la interfase aire-agua con el objetivo de comprobar si el tamaño de las láminas de bismuto influye en los parámetros anteriormente caracterizados.

A la vista de la comparación de resultados mostrados en la Figura 23, observamos un cambio en el área al que comienza a aumentar la presión superficial. Cuando el tamaño de las láminas es mayor, la presión superficial empieza a subir a áreas más grandes. Respecto al potencial superficial ambas gráficas presentan similitudes en cuanto a forma.



Leyenda:

- Presión superficial de las láminas de bismuto sobrenadante $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
- Presión superficial de las láminas de bismuto del fondo $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
- Potencial superficial normalizado de las láminas de bismuto del fondo $(\text{mV} \cdot \text{cm}^{-2})$
- Potencial superficial normalizado de las láminas de bismuto sobrenadante $(\text{mV} \cdot \text{cm}^{-2})$

Figura 23. Gráfico de la presión superficial y del potencial superficial normalizado para 4 mL dispersados de bismuto.

En BAM (Figura 24), se observa que la monocapa finalmente es más compacta, lo que nos llevó a la decisión de utilizar únicamente las láminas de bismuto tomadas del fondo del matraz.

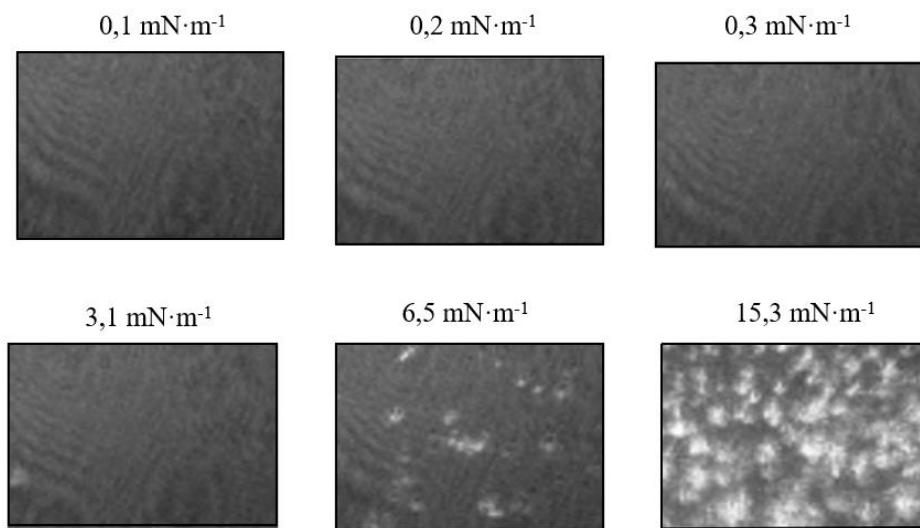


Figura 24. Imágenes del BAM de las láminas más grandes de bismuto. Se dispersaron 4 mL de la dispersión de bismuto. En todas las imágenes la escala en el eje X es $1750 \mu\text{m}$.

Tras conocer el comportamiento de las láminas de bismuto se llevó a cabo la deposición del mismo como electrodo superior mediante la técnica de Langmuir-Schaefer. La presión objetivo para la transferencia se fijó en $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, y se desplazó el sustrato a una velocidad de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Una vez depositadas las láminas de bismuto, los sustratos se analizaron mediante AFM para ver si la deposición ha sido óptima o por el contrario los sistemas presentan agregados o roturas. En la Figura

25 se pueden apreciar láminas individuales de bismuto, algunas de las cuales son desplazadas por la punta del microscopio al tomar la imagen, lo que es indicativo de una baja interacción con la superficie del sustrato.

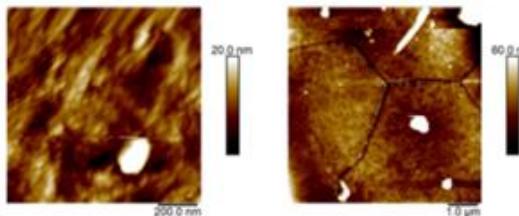


Figura 25. Imágenes de AFM del sistema Au/monocapa/láminas de bismuto depositadas mediante LS.

4.4 Caracterización eléctrica de los sistemas Oro/monocapa de NOPEN/Láminas de bismuto:

Las medidas eléctricas de estos sistemas se han realizado mediante AFM conductivo (Anexos, Técnicas de caracterización eléctricas de los dispositivos). En primer lugar, se realizó un ensayo de control, es decir, sobre un sustrato de oro, se depositaron las láminas de bismuto mediante *drop-casting*. Al aplicar un potencial de 1 V entre la punta del AFM y la muestra que acabamos de preparar, el AFM va realizando un escáner obteniendo imágenes de la topografía y simultáneamente se registran las medidas de resistencia en cada momento (Figura 26).

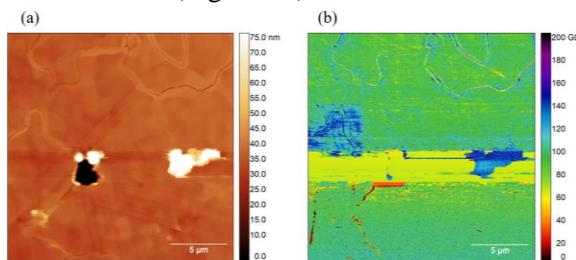


Figura 26. Imágenes de AFM conductivo sobre una muestra de oro/láminas de bismuto: (a) Imagen correspondiente a la topografía. (b) Imagen correspondiente a las medidas de resistencia.

En la imagen referente a la topografía, podemos observar que el sustrato de oro es muy plano, mientras que la lámina de bismuto presenta cierta altura. Las medidas de resistencia se realizaron haciendo uso del modo *Soft-ResiScope*, un modo intermitente de AFM en el que la punta permanece en contacto con la muestra durante un corto periodo de tiempo, en el que realiza la medición de las propiedades eléctricas. Luego la punta se retrae evitando así interacciones con la superficie que pudieran tanto dañar la punta como modificar las características de la muestra.

En este ensayo en blanco hemos observado que los máximos de resistencia se encuentran sobre las láminas de bismuto. Este resultado es esperable debido a que el bismuto no es tan buen conductor como el oro circundante, además de que su presencia implica la existencia de una interfaz adicional: la interacción entre la punta y las láminas de bismuto.

Finalmente, tomamos medidas eléctricas a los dispositivos de oro/monocapa de NOPEN/láminas de bismuto fabricados previamente mediante Langmuir-Schaefer, los resultados se muestran en la Figura 27. Se ha utilizado esta técnica de deposición ya que si el cloroformo entrase en contacto con la monocapa molecular podría alterar la ordenación presente en la película.

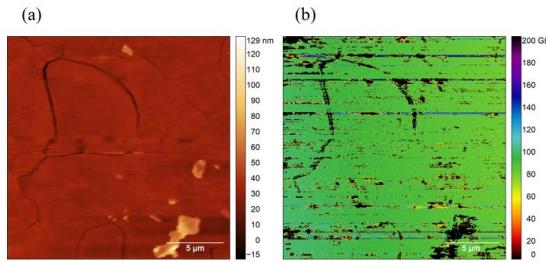


Figura 27. Imágenes de AFM conductivo sobre una muestra de oro/monocapa de NOPEN/láminas de bismuto: (a) Imagen correspondiente a la topografía. (b) Imagen correspondiente a las medidas de resistencia.

En este caso se produce el efecto opuesto, tal y como se aprecia en la imagen correspondiente a las medidas de resistencia, los mínimos se sitúan sobre las láminas de bismuto, lo cual implica que conduce mejor la corriente que la monocapa de alrededor. Esto se explica entendiendo que, al medir las propiedades eléctricas en zonas de la muestra sin láminas de bismuto, se está haciendo pasar la corriente por un número reducido de moléculas de NOPEN, mientras que al contactar una lámina de bismuto la corriente se termina repartiendo entre un número de moléculas muy superior. Esto se debe al mayor tamaño de las láminas de bismuto frente al área de la punta del AFM. A la vista de los resultados podemos afirmar que las láminas de bismuto depositadas mediante la técnica de Langmuir-Schaefer también pueden actuar como electrodo superior.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo fin de grado he aprendido diversas técnicas de nanofabricación (Langmuir, Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer, *Dual-Beam*) y de caracterización de materiales (QCM, isotermas de presión-área y potencial superficial-área, BAM, AFM y medidas eléctricas mediante un sistema de dos puntas y a través de AFM conductivo).

He fabricado y caracterizado monocapas de los compuestos NOPEN y HOPEA sobre sustratos de oro, siendo ambas excelentes opciones sobre las que depositar el electrodo superior. Como se ha visto en AFM, la cantidad de agregados y huecos en las películas no es significativa. Dado que el tiempo para realizar este trabajo es limitado, hemos decidido centrarnos en los sistemas Au/monocapa de NOPEN, donde las monocapas se prepararon por autoensamblaje.

Al hacer depósitos de cobalto como electrodo superior mediante crio-FEBID en estos sistemas, se observó que los depósitos son homogéneos, con un alto porcentaje de cobalto. Se ha demostrado, por primera vez en la literatura, hasta donde sabemos, que el crio-FEBID es un método reproducible y escalable para la fabricación de electrodos superiores en el rango de tamaños estudiados, sin que se haya detectado la formación de cortocircuitos. Los valores de conductancia por molécula son coherentes y reproducibles, con valores acordes a los reportados en la literatura utilizando otros electrodos superiores.

Además, he verificado la viabilidad de depositar láminas de bismuto como electrodo superior mediante Langmuir-Schaefer. Estas láminas de bismuto fueron caracterizadas mediante isotermas de presión superficial-área y potencial superficial-área, BAM y microscopía de campo claro. Los resultados obtenidos revelaron la existencia de diferencias según el tamaño de las láminas, en nuestro caso, elegimos las láminas de bismuto procedentes del fondo del matraz debido a que la monocapa formada resultaba más compacta.

Una vez caracterizadas, realicé la deposición de las láminas de mayor tamaño como electrodo superior sobre los sistemas oro/monocapa de NOPEN. Estos dispositivos se llevaron al AFM, donde vimos que la interacción bismuto-monocapa de NOPEN es baja, debido a que algunas láminas fueron desplazadas por la punta del microscopio. Además, se les realizaron medidas eléctricas mediante AFM conductivo. Las imágenes obtenidas indican que el sistema conduce mejor la corriente eléctrica cuando la punta del AFM está en contacto con las láminas que cuando está en contacto con la monocapa de NOPEN. En base a estos resultados podemos concluir que la deposición de láminas de bismuto mediante la técnica de Langmuir-Schaefer es un método válido para la deposición del electrodo superior.

De cara a futuras líneas de investigación, sería de gran interés realizar la deposición de cobalto como electrodo superior mediante crio-FEBID a otros sistemas oro/monocapa/depósitos de Co por crio-FEBID para comprobar la viabilidad de la metodología, así como ampliar el número de precursores metálico explorando otros metales. También se podría optimizar el proceso de deposición de láminas de bismuto mediante Langmuir-Schaefer y optimizar el grupo funcional terminal de las moléculas para intentar mejorar el contacto entre la monocapa y las láminas.

6.BIBLIOGRAFÍA

- (1) Naturalis Historia. 3^a Ed.; Caius Plinius Secundus.; H.Rackham, M.A ; London, William Heinemann LDT, **1967**.
- (2) A. Pockels; Surface Tension. En Nature; **1891**, 43, 437-439.
- (3) Irving Langmuir. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **1918**.
- (4) Blodgett Katharine B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. Journal of the American Chemical Society.**1935**, 57 (6), 1007–1022.
DOI: 10.1021ja01309a011.
- (5) Greene, J. E. Tracing the 4000 Year History of Organic Thin Films: From Monolayers on Liquids to Multilayers on Solids. Applied Physics Reviews. American Institute of Physics Inc. **2015**, 2 (1). DOI: 10.1063/1.4907770.
- (6) 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. Adv Mater Interfaces **2014**, 1 (9).
DOI: 10.1002/admi.201400128.
- (7) Zhang, N. Moore's Law Is Dead, Long Live Moore's Law!. Cornell University **2022**.
DOI: 10.48550/arXiv.2205.15011
- (8) Chitoraga, S. Status of High-End Performance Packaging (2.5D & 3D)-Technology and Market Trends.
https://medias.yolegroup.com/uploads/2023/08/hepp_semi_japan_2023_yole_chitoraga_compressed.pdf (consultado en junio de 2024).
- (9) Arieh Aviram; Mark A. Ratner. Molecular Rectifiers. Chemical Physics Letters, **1974**, 29 (2), 277-283.
- (10) Visions for a Molecular Future. Nat Nanotechnol **2013**, 8 (6), 385–389.
DOI: 10.1038/nnano.2013.101.
- (11) Does Molecular Electronics Compute? Nature Nanotechnology. Nature Publishing Group **2013**, 377 (8). DOI: 10.1038/nnano.2013.116.
- (12) Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidtner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avila, S.; Moth-Poulsen, K. Single-Molecule Electronics: From Chemical Design to Functional Devices. Chemical Society Reviews. **2014**, 43 (21), 7378–7411.
DOI: 10.1039/c4cs00143e.
- (13) Hsu, L. Y.; Jin, B. Y.; Chen, C. hsien; Peng, S. M. Reaction: New Insights into Molecular Electronics. Chem. **2017**, 3 (3), 378–379. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.08.007.
- (14) Xin, N.; Guan, J.; Zhou, C.; Chen, X.; Gu, C.; Li, Y.; Ratner, M. A.; Nitzan, A.; Stoddart, J. F.; Guo, X. Concepts in the Design and Engineering of Single-Molecule Electronic Devices. Nature Reviews Physics. **2019**, 1, 211–230.
DOI :10.1038/s42254-019-0022-x.

- (15) Li, X.; Ge, W.; Guo, S.; Bai, J.; Hong, W. Characterization and Application of Supramolecular Junctions. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2023**, 62 (13). DOI: 10.1002/anie.202216819.
- (16) Escorihuela, E.; Concellón, A.; Cardona, T.; Zuccheri, G.; Martín, S.; Serrano, J. L.; Cea, P. Molecular Templates on Surfaces by Exploiting Supramolecular Chemistry in Langmuir–Blodgett Monolayers. *Adv Mater Interfaces* **2024**. DOI: 10.1002/admi.202301090.
- (17) Tang, C.; Ayinla, R. T.; Wang, K. Beyond Electrical Conductance: Progress and Prospects in Single-Molecule Junctions. *Journal of Materials Chemistry C*, **2022**, 10 (37), 13717–13733. DOI: 10.1039/d2tc01155g.
- (18) 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. DOI: 10.1039/d1nr00917f.
- (19) 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. DOI: 10.1039/c7nr03365f.
- (20) Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low, P. J.; De Teresa, J. M.; Cea, P. All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir–Blodgett Monolayers. *Small* **2017**, 13 (7). DOI: 10.1002/smll.201603207.
- (21) Alba Salvador Porroche. Nuevas Estrategias Para La Fabricación de Contactos Eléctricos Con El Uso de Haces de Electrones e Iones Focalizados. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza. **2024**.
- (22) 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. *J Mater Chem C* **2014**, 2 (35), 7348–7355. DOI: 10.1039/c4tc01080a.
- (23) 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. DOI: 10.1021/la104734j.
- (24) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milan, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; García-Suárez, V. M.; Martín, S. Low Variability of Single-Molecule Conductance Assisted by Bulky Metal-Molecule Contacts. *RSC Advances* **2016**, 6 (79), 75111–75121. DOI: 10.1039/c6ra15477h.
- (25) Jiang, L.; Sangeeth, C. S. S.; Wan, A.; Vilan, A.; Nijhuis, C. A. Defect Scaling with Contact Area in EGaIn-Based Junctions: Impact on Quality, Joule Heating, and Apparent Injection Current. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (2), 960–969. DOI: 10.1021/jp511002b.