

1. Técnicas empleadas:

- **Nanofabricación:**

-Autoensamblado (que abreviaremos como SA, del inglés *self-assembly*): mediante esta técnica las moléculas se quimisorben espontáneamente por inmersión de un sustrato, siempre que exista afinidad química entre un grupo funcional de la molécula y el sustrato. Esto conduce a la formación de una película del compuesto sobre la superficie. (Figura A1).

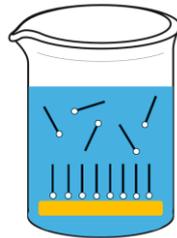


Figura A1. Esquema ilustrativo del proceso de autoensamblado.

Para esto, solo es necesario que la superficie del sustrato esté en contacto con una disolución que contenga la molécula de interés durante un determinado periodo de tiempo. En este TFG se han autoensamblado las moléculas sobre superficies de oro, sea oro depositado sobre mica, que presenta una superficie muy plana, apta para estudios de AFM, o sustratos de oro sobre cuarzo para estudios mediante microbalanza de cuarzo o QCM (del inglés *Quartz Crystal Microbalance*). El sustrato finalmente se retira de la solución, se lava generosamente con el mismo disolvente para eliminar el material fisisorbido y se seca con una corriente de nitrógeno. De esta forma se obtiene una película monomolecular y homogénea.

-Langmuir-Blodgett (LB): consiste en transferir de manera controlada una o varias monocapas de moléculas sobre un sustrato sólido.

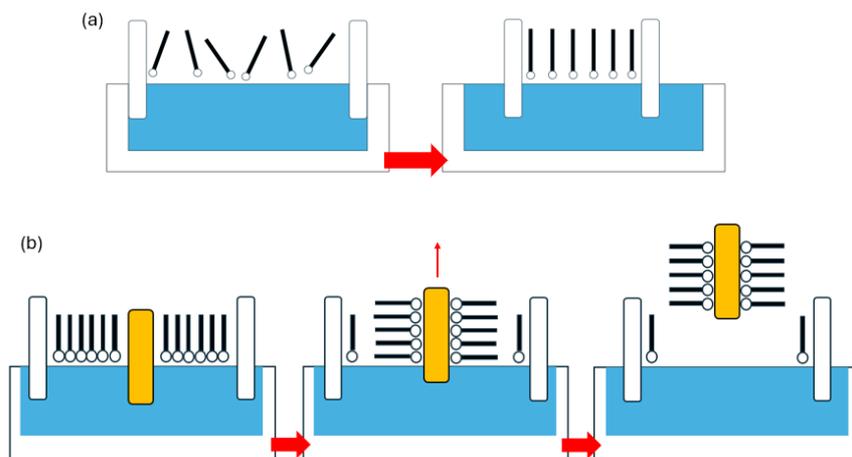


Figura A2. Ilustración de: (a) Proceso de compresión de una monocapa de Langmuir. (b) Transferencia de una película LB.

Esta operación se realiza en una cuba de Langmuir. En este TFG se han utilizado dos cubas diferentes. La cuba de Langmuir modelo KSV 2000 System 3 - con dos barreras y de dimensiones 775x120 mm² - se empleó para realizar transferencias mediante la técnica Langmuir-Blodgett. Dicha cuba se encuentra en el laboratorio del grupo de investigación Platón, en la Facultad de Ciencias. Por otra parte, también se empleó la cuba de Langmuir modelo KSV-NIMA KN 2003 - con dos barreras, de dimensiones 580x145 mm² - situada en el Instituto de Nanociencia y Ciencia de Materiales (edificio I+D+i de Campus Río Ebro), se empleó para realizar transferencias mediante Langmuir-Blodgett y para depositar el electrodo superior mediante Langmuir-Schaefer.

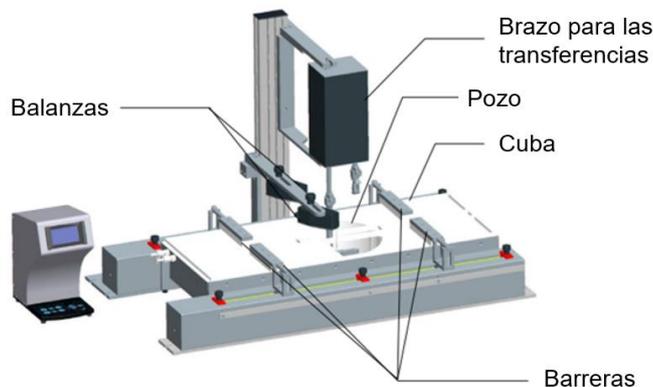


Figura A3. Componentes de la cuba de Langmuir modelo KSV 2000 System 3.

El protocolo de limpieza de la cuba de Langmuir consistió en:

- (i) Limpiarla superficie con acetona; mientras ésta se evapora, se prepara la balanza de Wilhelmy. En nuestro caso, la balanza está formada por un rectángulo de papel de filtro (de medidas exactamente conocidas); éste, previo a su uso, se limpia con etanol y se deja sumergido en un recipiente que contenga la disolución que se usará como subfase.
- (ii) Se procede a un segundo lavado con cloroformo para eliminar posibles restos orgánicos; además, este lavado es crucial puesto que aumenta la hidrofobicidad de la cuba.
- (iii) Cuando el cloroformo se ha evaporado, se llena la cuba con agua Milli-Q tres veces y se vacía, eliminando posibles residuos. Por otro lado, se procede a poner en contacto el papel de filtro con la subfase. En este punto, se puede sumergir el sustrato en la cuba para realizar la posterior transferencia.
- (iv) Es esencial hacer un experimento en blanco para comprobar la limpieza de la subfase. Para ello se realiza una primera compresión de las barreras observando la variación de la presión, si esta se mantiene próxima a cero ($< 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), se considera que la subfase está en condiciones óptimas para dispersar sobre ella la disolución que contiene la molécula objeto de estudio.
- (v) Se dispersa la disolución con ayuda de una jeringa Hamilton. Se espera a que se evapore el disolvente unos 15 minutos y se inicia la compresión hasta alcanzar la presión objetivo, formándose una película de Langmuir.
- (vi) Una vez formada la película y alcanzada la presión objetivo, se procede a realizar la transferencia. Para ello se introduce o se retira el sustrato de la subfase, a una velocidad constante de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez finalizada la transferencia, se deja secar el sustrato.

-Drop-casting: también conocido como deposición por goteo, es un método comúnmente utilizado para depositar disoluciones o suspensiones líquidas sobre sustratos sólidos con el objetivo de crear películas delgadas o recubrimientos, como se aprecia en la Figura A4.

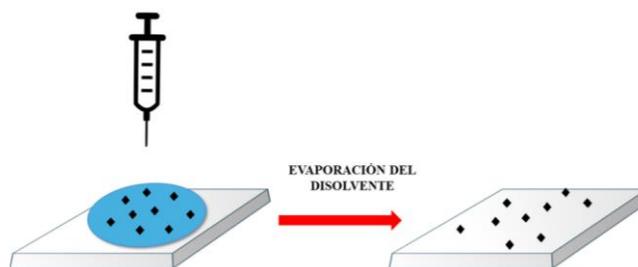


Figura A4. Esquema ilustrativo del proceso de drop-casting.

En este proceso, se deposita una pequeña cantidad del líquido en la superficie del sustrato mediante una jeringa. Una vez la muestra se haya secado, se habrá formado una película delgada de material depositado sobre el sustrato. Es una técnica versátil y rápida, aunque por lo general no genera depósitos homogéneos.

- **Caracterización:**

Técnicas de caracterización de las monocapas:

-Isotermas de presión superficial frente al área por molécula: la presión superficial es por definición la diferencia entre la tensión superficial del agua (limpia, antes de depositar las moléculas) y la tensión superficial en cualquier momento durante el proceso de compresión de la monocapa. Estas medidas se van registrando a la vez que se realiza la compresión para formar la película de Langmuir. Conforme aumenta la presión, la ordenación de las moléculas va cambiando, ya que se van disponiendo en fases más condensadas. En las isotermas presión superficial-área se pueden apreciar los cambios de pendiente y la presencia de mesetas. Las fases que pueden incluir estas isotermas vienen representadas en la Figura A5, si bien no todas las isotermas muestran evidencia tan clara de todas las fases y transiciones de fase aquí mostradas.

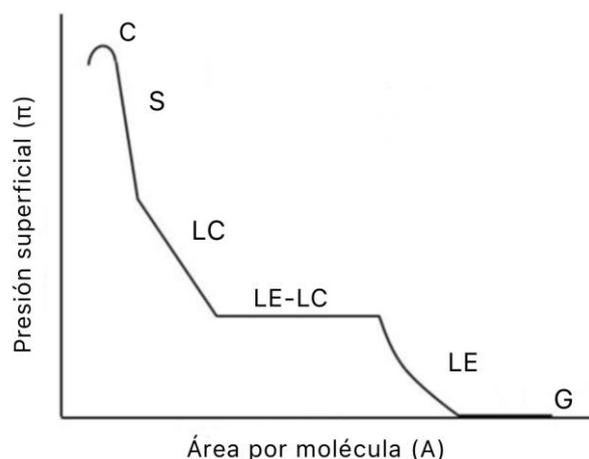


Figura A5. Isoterma de compresión genérica de una monocapa de Langmuir donde se muestran las fases y transiciones de fase por las que puede pasar la película.

Al principio las moléculas se encuentran en fase gaseosa (G), las interacciones entre ellas son escasas, debido a que el área por molécula es grande. Al disminuir el área disponible por efecto de la compresión, estas empiezan a interactuar entre ellas de modo que la película entra en la fase de líquido

expandido (LE). A medida que el área por molécula disminuye, se pasa a un estado de líquido condensado (LC) y finalmente se alcanza la fase sólida (S). Si el área por molécula se reduce aún más, se produce el colapso de la monocapa (C), favoreciendo la formación de multicapas.

-Microscopía de ángulo Brewster (BAM): esta técnica se basa en la ley de Snell. Se proyecta sobre la superficie de la cuba un haz de luz p-polarizado. Cuando se cumple la condición de ángulo de Brewster (ecuación 1), toda la luz que llega a la superficie del líquido se transmite y ninguna luz se refleja al aire, por lo que al detector (ver Figura A6) no llega ninguna señal. Si se dispersa material sobre la superficie del agua y se inicia la compresión, se observa que la luz empieza a reflejarse y llega al detector; esto es debido al cambio en el índice de refracción de la superficie del líquido, proporcionando una imagen detallada de la formación de la monocapa.

$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{Ecuación 1.}$$

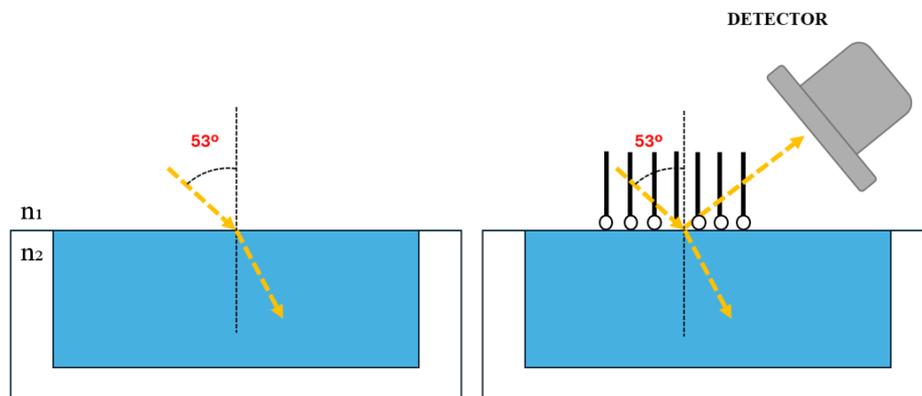


Figura A6. Componentes básicos del BAM. El ángulo de 53° se mantiene constante en el microscopio.

El KSV NIMA Micro BAM, de la casa comercial Biolin Scientific, es el accesorio de BAM utilizado en este trabajo. Este se equipa a la cuba NIMA modelo 702. En el fondo de la cuba se localiza un cristal de cuarzo negro (usado debido a su capacidad para absorber la luz dispersa ayudando a minimizar el ruido de fondo), limpiado previamente con acetona, y se posiciona bajo el láser. Se activa el sistema electrónico, se nivela el instrumento y se abre el obturador para confirmar la presencia del láser. A través del software de control, se ajusta el *dipper* para centrar las imágenes, se establecen los parámetros de compresión de las barreras y se realiza un blanco para asegurar la limpieza de la subfase. Posteriormente, se dispersa el material y se inicia la compresión. Se toman imágenes de la formación de la monocapa hasta completar el proceso de compresión.

-Isotermas de potencial superficial versus área por molécula: esta técnica consiste en registrar los cambios del potencial superficial durante la formación de la monocapa.

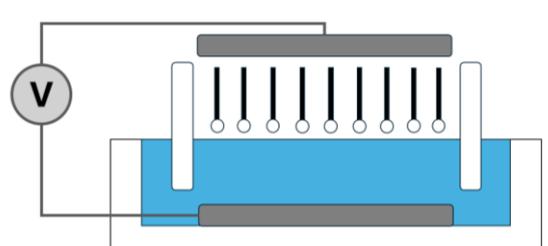


Figura A7. Medida del potencial superficial en la cuba de Langmuir.

El medidor de potencial superficial de la empresa Nanofilm Technology (Alemania) se situó en la cuba NIMA modelo 702.

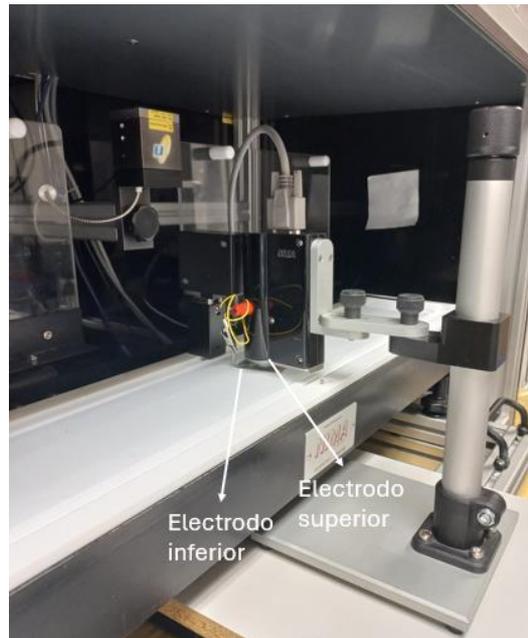


Figura A8. Cuba NIMA equipada con el sensor de potencial superficial.

Para tomar las medidas del potencial, al estar trabajando en una cuba de Langmuir, lo primero que tenemos que hacer es la limpieza, tal como se ha descrito en apartados anteriores. El electrodo inferior se limpia con acetona antes de ser sumergido. Luego, se coloca un electrodo vibratorio lo más cerca posible de la superficie, sin tocarla. Se conectan ambos electrodos al medidor de potencial superficial, como se muestra en la Figura A8. Se realiza un blanco para asegurar la limpieza de la subfase y se enciende el electrodo vibratorio. Finalmente, se dispersa la disolución y se inicia la compresión de la monocapa.

-Microscopía de campo claro: se basa en la transmisión de luz a través de una muestra y la formación de una imagen mediante lentes ópticas. La luz visible atraviesa la muestra, y las diferencias en densidad y estructura causan variaciones en la absorción y refracción de la luz. La imagen se magnifica mediante un sistema de lentes, haciendo visibles detalles microscópicos que son capturados por una cámara.

Las medidas se realizaron con el microscopio óptico modelo Zeiss Axio Imager, situado en la sala blanca del LMA. Por ello, para acceder a esta sala lo primero que se hace es vestirse adecuadamente en la antesala, con un mono, gorro y calzas. Seguidamente se enciende el microscopio y se coloca el sustrato bajo la lente. Empezando siempre por las lentes de menor aumento, se va enfocando y buscando el material depositado sobre la muestra. Si se quiere realizar una fotografía, hay que encender el ordenador y la cámara, ajustar los parámetros necesarios para obtener la mejor calidad, y finalmente se toma la imagen.

Técnicas de caracterización de los sustratos tras de la formación de la monocapas:

-Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM): esta técnica se utiliza con el fin de conocer el recubrimiento superficial de una película sobre una superficie de oro depositada sobre cuarzo, un material piezoeléctrico. La microbalanza mide los cambios de frecuencia del sustrato, que se relaciona con la masa depositada a través de la ecuación de Sauerbrey.

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2 \Delta m}{A \rho_q^{1/2} \mu_q^{1/2}} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Siendo A, el área del electrodo que tiene un valor de 0,49 cm², el módulo de Shear, μ_q , tiene un valor de 2,95 dinas·cm⁻² y la densidad del cuarzo, ρ_q , que tiene un valor de 2,65 g·cm⁻³.

La Microbalanza de Cristal de Cuarzo empleada es el modelo QCM200 de la empresa Stanford Research Systems, situada en el laboratorio del grupo de investigación Platón, en la Facultad de Ciencias. El procedimiento para utilizar esta técnica es muy simple: tras limpiar el sustrato de QCM, se midió la frecuencia del sustrato desnudo y posteriormente la frecuencia del sustrato con la película (Figura A9).

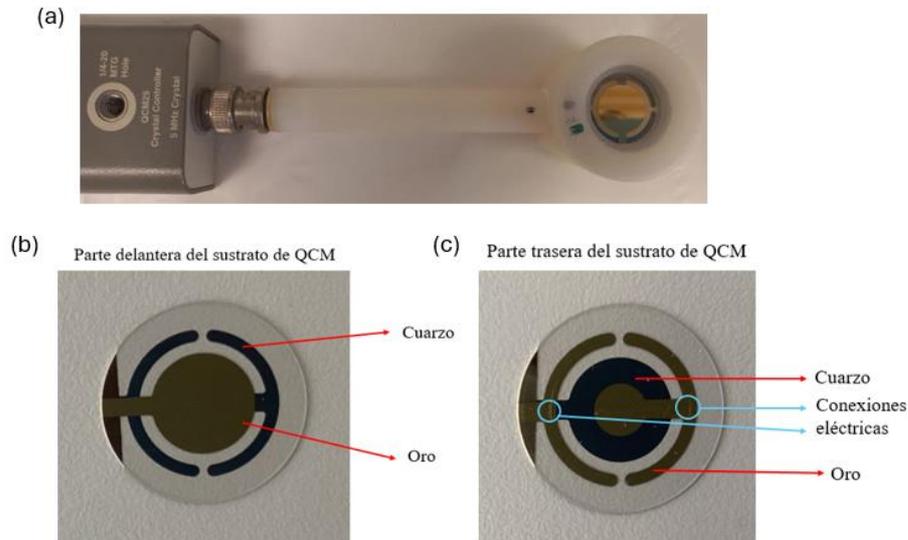


Figura A9. (a) Realización una medida de frecuencia en la QCM en el laboratorio de la facultad de Ciencias. (b) Parte delantera del sustrato de QCM. (c) Parte trasera del sustrato de QCM.

-Microscopía de Fuerza Atómica (AFM): es una técnica utilizada para caracterizar la topografía de una superficie a nivel micro y nanométrico. El microscopio realiza barridos sobre la superficie de la muestra con una punta extremadamente aguda. A medida que la punta se desplaza sobre la muestra, las fuerzas de interacción entre ella y la superficie hacen que se vea atraída o repelida según sean estas atractivas o repulsivas. La deflexión de la punta se registra mediante un láser que es reflejado en su parte posterior y registrado en un fotodetector de cuatro segmentos, de manera que las características de la muestra se ven traducidas a valores de voltaje, permitiendo generar una imagen topográfica del sistema.

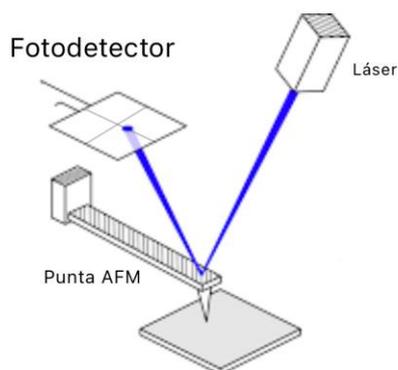


Figura A10. Componentes del AFM.

Para determinar la topografía de las monocapas transferidas se utilizó el Microscopio de Fuerza Atómica, habiéndose empleado los modelos Multimode 5 y Multimode 8, equipados con una unidad de control Nanoscope V de Veeco. Estos equipos pertenecen al LMA.

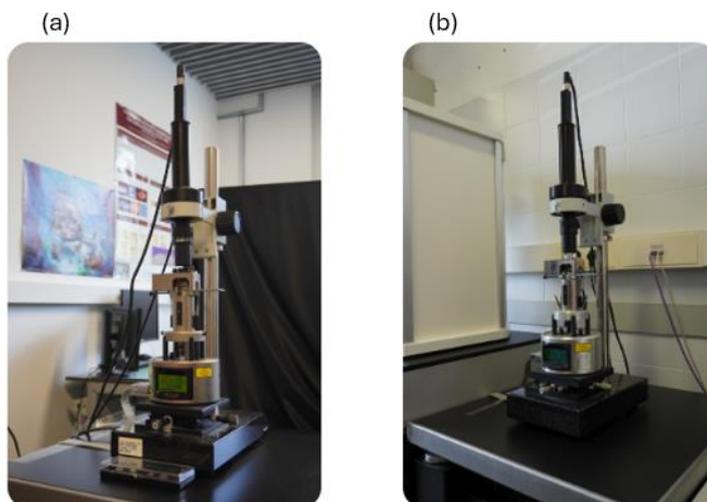


Figura A11. Equipos de AFM utilizados: (a) Veeco Multimode 8. (b) Veeco Multimode 5.

Para utilizar el AFM lo primero que hay que hacer es encender el equipo y la luz (guiada por un cable de fibra óptica), luego se coloca la punta en el soporte y se monta tanto la muestra como la punta en el microscopio. Se coloca el láser del equipo sobre la punta y se ajusta el detector para que la reflexión del láser quede en el centro de este. Se realiza un autoajuste a la punta con el fin de encontrar su frecuencia de resonancia y finalmente se empiezan a medir las muestras.

El AFM tiene dos modos de operación principales, el modo contacto y el modo intermitente (*Tapping*). En el modo contacto la fuerza entre punta y muestra se mantiene constante. En el modo *Tapping*, la punta oscila a una frecuencia similar a su frecuencia de resonancia manteniendo constante una cierta amplitud de oscilación del voladizo.

-Espectroscopia por dispersión de rayos X (EDX): es una técnica de análisis composicional no destructiva. Se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, y medir la energía de los rayos X emitidos, sabiendo que la longitud de onda de esta radiación es característica de cada elemento, se puede conocer la composición y cuantificarla para determinar el porcentaje del elemento de interés en la muestra.

Los análisis de EDX se realizaron en el equipo de doble haz de iones y electrones modelo Nova Nanolab 200, ya que tiene integrado un software apropiado para el análisis composicional basado en el microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). Este equipo pertenece al LMA.

El procedimiento de análisis es el siguiente; una vez terminada la deposición del electrodo superior en el equipo de doble haz de iones y electrones, como se explica en apartados posteriores, este equipo tiene integrado un programa informático por el cual se enciende un haz de electrones que incide sobre la muestra, esta emite rayos X.

Técnicas de deposición del electrodo superior:

-Langmuir-Schaefer (LS): al igual que la técnica de Langmuir-Blodgett, consiste en transferir de manera controlada una o varias monocapas de moléculas sobre un sustrato sólido. La diferencia entre ambas técnicas radica en el contacto del sustrato con la monocapa, ya que, mediante el vacío generado por una bomba, se sujeta la parte trasera del sustrato y este en posición horizontal y situado paralelo a la superficie de la subfase, se pone en contacto con la monocapa. Una vez exista contacto, el sustrato se aleja de nuevo del agua.

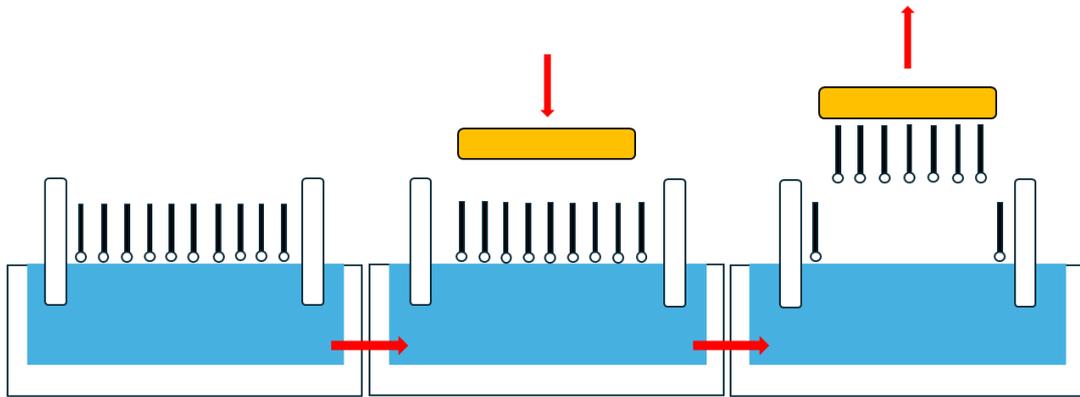


Figura A12. Esquema de la transferencia de una monocapa a un sustrato mediante LS.

Para depositar el electrodo superior mediante Langmuir-Schaefer se utilizó la cuba de Langmuir modelo KSV-NIMA KN 2003, con dos barreras, de dimensiones 580 x 145 mm, situada en el Instituto de Nanociencia y Ciencia de Materiales (Figura A13).



Figura A13. Cuba de Langmuir modelo KSV-NIMA KN 2003.

-**Crio-FEBID**: es una técnica de nanofabricación utilizada para depositar materiales a nanoescala mediante la irradiación focalizada de un haz de electrones a temperaturas criogénicas.

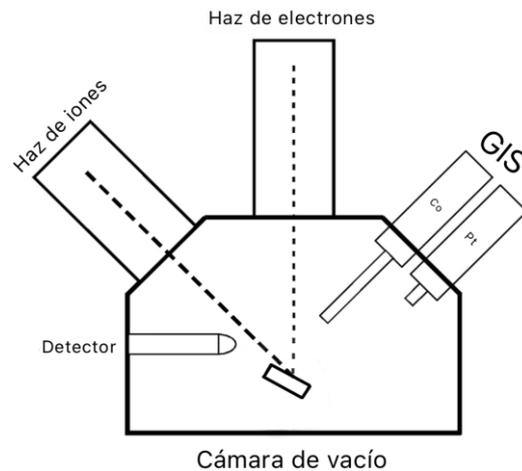


Figura A14. Componentes básicos del Dual-Beam.

Para realizar Crio-FEBID, se utilizó el equipo de doble haz de iones y electrones modelo Nova Nanolab 200 conectado a un dispositivo criogénico, modelo PPT2000 de la marca Quorum Technologies que permite bajar la temperatura del sustrato hasta $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura A15). Este equipo se encuentra en el LMA.



Figura A15. Equipo de Dual-Beam modelo Nova Nanolab 200 conectado al módulo criogénico, modelo PPT2000 de la marca Quorum Technologies.

Para utilizar este equipo, en primer lugar, se activa la corriente de nitrógeno gaseoso y se controla que haya suficiente nitrógeno líquido para mantener la temperatura deseada durante toda la sesión. La muestra se fija en un soporte utilizando cinta de cobre y cinta de carbono para asegurar su estabilidad durante el proceso y para conseguir que haya contacto eléctrico entre el soporte y el sustrato. Se introduce la muestra en la cámara y en este momento se comienzan a calentar los haces de iones y electrones. En la pantalla del ordenador, se fija una zona de la muestra donde se realizarán los depósitos. Se abre el sistema de inyección de gas (GIS) durante unos segundos, dentro del GIS está almacenado el precursor, en nuestro caso $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, que sale en forma gaseosa y se inyecta en la cámara a una distancia determinada para que se empiece a formar una película condensada del material precursor en la superficie de la muestra, se necesita ajustar la distancia entre el GIS y la muestra, a mayor separación, menor grosor de los depósitos. Otro parámetro a tener en cuenta es el valor de la corriente utilizada, ya que, altas intensidades favorecen una elevada deposición debido a que un mayor número de electrones interactúan con el precursor, aunque puede producir efectos no deseados como la inducción de

deposición de impurezas presentes o baja resolución debido a la dispersión lateral. Una vez se tienen los parámetros establecidos, se irradia el condensado con electrones, cuyo voltaje de aceleración se puede controlar, y finalmente la muestra se calienta por encima de temperatura ambiente para permitir la evaporación de la película que no ha sido irradiada.

Técnicas de caracterización eléctrica de los dispositivos:

-Sistema de micropuntas: esta técnica permite realizar medidas eléctricas con alta precisión a nivel nanométrico ya que se pueden manipular de tal forma que hagan contacto con características específicas de la muestra. Se pueden realizar medidas con dos o cuatro puntas. En nuestro caso, dado que los dispositivos que se han fabricado son verticales tipo “sándwich” se usan dos puntas (Figura A16), donde ambas son responsables tanto de inyectar un barrido de corriente como de medir la diferencia de potencial, que incluye una contribución debida a las resistencias de contacto.

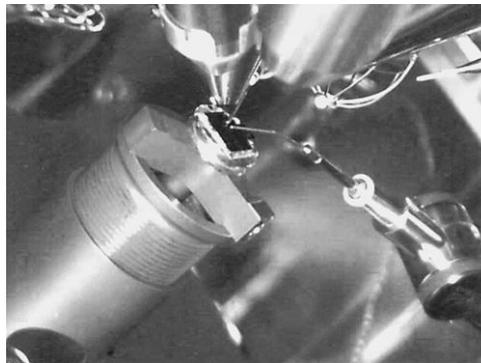


Figura A16. Realización de medidas eléctricas sobre un sustrato haciendo uso de dos micropuntas.

Para las medidas realizadas en este TFG, se ha utilizado el sistema de micropuntas modelo Kleindiek Nanotechnik que se encuentra dentro un microscopio de doble haz de iones y electrones, el Dual Beam Helios 650 situado en la sala blanca del LMA.

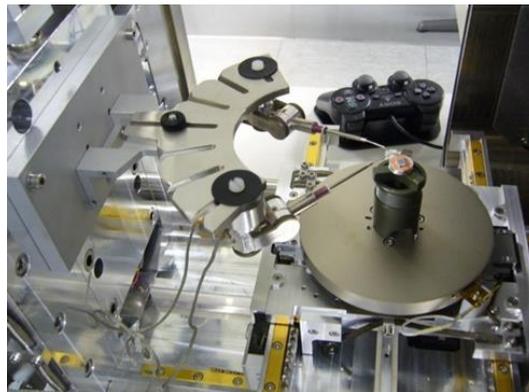


Figura A17. Sistema de micropuntas modelo Kleindiek Nanotechnik.

Para realizar medidas en este equipo lo primero es encender el equipo donde se encuentran las micropuntas, seguidamente se introduce la muestra sobre un portaobjetos en la cámara y se esperan unos minutos a que la cámara alcance el vacío necesario. En la pantalla del ordenador se ajustan los parámetros deseados, como la intensidad de corriente aplicada en cada muestra. Para terminar, se determina la zona donde se colocarán las micropuntas y usando el control las mismas, se posicionan en la zona elegida para la medida.

-AFM conductivo (C-AFM): esta técnica se utiliza para estudiar la conductividad de una muestra y obtener imágenes de propiedades eléctricas a nanoescala. En AFM conductivo, la punta y la muestra están en contacto y entre ellas se aplica un potencial, por lo que se realiza un escáner como en la técnica de AFM y a la vez, se registra la resistencia que hay en cada momento. Además, C-AFM toma imágenes de la topografía a través del sistema detector de desviación del haz óptico utilizado en todas las mediciones de AFM. La punta utilizada se va desgastando al realizar el escáner por la superficie la muestra, por este motivo, las medidas se realizan utilizando el modo Soft-ResiScope, en el que la punta permanece en contacto con la muestra el tiempo necesario para medir la resistencia y la corriente en las mejores condiciones, luego la punta se eleva unos nanómetros y pasa a tomar la siguiente medida. Gracias a este modo, se evita la fricción y la pérdida del recubrimiento de la punta del AFM.

El equipo utilizado para realizar las medidas (Figura A18) es el modelo Nano-Observer AFM de CS Instruments que se encuentra situado en el LMA, sobre una superficie plana suspendida por cables para protegerle de las vibraciones.



Figura A18. Imágenes del Nano-Observer AFM.

El modo de empleo de este equipo es similar al descrito en el apartado del AFM, la diferencia es que al montar la muestra en el microscopio se pone sobre un portaobjetos que permite el contacto eléctrico.