



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

**Nanofabricación y ensamblaje molecular: soluciones
innovadoras para la fabricación de dispositivos
orgánicos**

**Nanofabrication and molecular assembly: innovative
solutions for the manufacturing of organic devices**

Autor/es

Irene Esteban Romeo

Director/es

Pilar Cea Minguenza
Alejandro Gómez González

Facultad de ciencias
2024/25

RESUMEN

Ante la creciente demanda de dispositivos electrónicos más pequeños, rápidos y eficientes, la electrónica molecular se toma como una alternativa prometedora para continuar con la miniaturización y funcionalización de sistemas electrónicos. Esta disciplina se enmarca en el campo emergente de la nanociencia y la nanotecnología, donde convergen distintas ramas del conocimiento para estudiar fenómenos a escala atómica y molecular. En este campo nanométrico, los materiales pueden exhibir propiedades físicas, químicas o electrónicas significativamente distintas a las que presentan en el mundo macroscópico, lo que abre nuevas posibilidades para el desarrollo de tecnologías.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado un compuesto de la familia de los curcuminoides de naturaleza orgánica, con el objetivo de formar monocapas y películas capaces de actuar como elementos activos en dispositivos moleculares. Para ello, se emplearon técnicas de autoensamblado (SA), caracterizando la topografía de las monocapas con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). También se ha estudiado el comportamiento de este material en la interfase aire-agua con el fin de conocer la viabilidad de uso de la técnica de Langmuir-Blodgett para la formación de monocapas. Complementariamente, se abordó la formación de películas no ordenadas del mismo compuesto mediante la técnica de *spin-coating*. A diferencia del enfoque orientado a la obtención de monocapas ordenadas, esta estrategia posibilita la preparación de películas de mayor espesor de forma rápida y reproducible, aunque sin un control molecular preciso sobre su organización. Dichas películas fueron posteriormente integradas en dispositivos destinados a su caracterización eléctrica, si bien en el presente Trabajo de Fin de Grado no se emplearon con ese propósito.

En el transcurso del desarrollo experimental se recurrió al uso de la técnica de deposición localizada de metales mediante haz focalizado de iones (FIBID), empleando un precursor de platino para la fabricación de electrodos en la superficie de un sustrato. Esta aproximación se utilizó con el objetivo de depositar contactos metálicos de forma controlada y, de este modo, reducir la distancia entre electrodos en los dispositivos.

ABSTRACT

Given the growing demand for smaller, faster, and more efficient electronic devices, molecular electronics is considered a promising alternative to continue the miniaturization and functionalization of electronic systems. This discipline falls within the emerging field of nanoscience and nanotechnology, where different branches of knowledge converge to study phenomena at the atomic and molecular scale. At this nanometric scale, materials can exhibit physical, chemical, or electronic properties significantly different from those observed in the macroscopic world, opening new possibilities for technological development.

In this TFG, a compound belonging to the curcuminoid family, of organic nature, has been studied with the aim of forming monolayers and films capable of acting as active elements in molecular devices. For this purpose, self-assembly (SA) techniques were employed, and the topography of the monolayers was characterized by Atomic Force Microscopy (AFM). The behavior of this material at the air–water interface was also investigated to assess the feasibility of using the Langmuir–Blodgett technique for monolayer formation. Complementarily, the formation of non-ordered films of the same compound was addressed by means of the spin-coating technique. Unlike the approach focused on obtaining ordered monolayers, this strategy enables the preparation of thicker films in a rapid and reproducible manner, although without precise molecular control over their organization. These films were later integrated

into devices intended for electrical characterization, although this purpose was not pursued in the present TFG.

During the experimental work, the localized metal deposition technique using a focused ion beam (FIBID) was employed, with a platinum precursor, for the fabrication of electrodes on the substrate surface. This approach was applied with the objective of depositing metallic contacts in a controlled way, thereby reducing the distance between electrodes in the devices.

ÍNDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN	5
2. OBJETIVOS	8
2.1. Objetivos científicos	8
2.2. Objetivos académicos	8
3. MATERIALES Y REACTIVOS	9
3.1. Molécula empleada	9
3.2. Reactivos utilizados	9
3.3. Sustratos	10
3.4. Equipo e instrumentación	11
4. TÉCNICAS	12
4.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	12
4.2. Autoensamblaje (<i>Self-Assembly</i> SA)	12
4.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	13
4.4. Técnica de Langmuir	13
4.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	14
4.6. <i>Spin-coating</i>	15
4.7. Litografía óptica.....	16
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
5.1. Estabilidad de la disolución en el rango de concentraciones empleado: análisis por espectroscopía UV-Vis	18
5.2. Autoensamblaje (<i>Self Assembly</i> , SA).....	19
5.3. Monocapa en la interfase aire-agua	21
5.4. Optimización del proceso de <i>spin-coating</i>	23
5.7. Proceso de fabricación de contactos con un espaciado menor mediante FIBID	25
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	26
BIBLIOGRAFÍA	27
ANEXOS	30

1. INTRODUCCIÓN

La electrónica molecular es una disciplina que busca emplear moléculas individuales o pequeños conjuntos moleculares como elementos funcionales en dispositivos electrónicos, tales como diodos, transistores o interruptores. Este enfoque surge como una alternativa prometedora a la miniaturización convencional de componentes basada en semiconductores de silicio, cuyo desarrollo se aproxima a límites físicos y económicos. Si bien, la electrónica molecular ha ampliado su rango de potenciales aplicaciones y por ello los estudios fundamentales también se están diversificando hacia estudios en sensado, catálisis, *memristors*, dispositivos termoeléctricos, etc.^{1,2}

En la actualidad, resulta impensable concebir la vida cotidiana sin la presencia de dispositivos electrónicos, que en las últimas décadas se han convertido en elementos esenciales para el funcionamiento de la sociedad. Estos equipos presentan un componente fundamental, el transistor.

El impulso hacia la reducción de escala en la microelectrónica ha estado guiado durante décadas por la Ley de Moore, formulada en 1965 por Gordon E. Moore. Este principio establece que el número de transistores integrados en un circuito integrado de bajo coste se duplica aproximadamente cada dos años, lo que implica un crecimiento exponencial de la capacidad de cálculo y una reducción proporcional del coste por transistor. Si bien esta tendencia ha sido sostenida durante más de cinco décadas gracias a mejoras en fotolitografía, optimización de materiales y arquitecturas de alta eficiencia, en la actualidad se encuentra en un punto de inflexión. La reducción continua de la longitud de canal enfrenta barreras técnicas, como la disipación térmica y los efectos cuánticos, así como barreras económicas derivadas de la complejidad de fabricación. Este escenario ha motivado la búsqueda de tecnologías post-silicio, entre las que la electrónica molecular ocupa un lugar destacado.³

El origen de esta disciplina se remonta a 1974, cuando Aviram y Ratner propusieron el primer modelo teórico de diodo molecular, consistente en una molécula formada por un donador y un aceptor de electrones unidos por un puente molecular. Esta idea introdujo la posibilidad de diseñar dispositivos electrónicos a escala atómica mediante síntesis química. A partir de los años noventa del pasado siglo, el desarrollo del campo se vio impulsado por avances en técnicas de caracterización como la microscopía de efecto túnel (STM), la microscopía de fuerza atómica (AFM) y los métodos de *break junction*, que permitieron medir la corriente eléctrica a través de moléculas individuales con alta precisión.⁴

Dentro de la electrónica molecular, un concepto clave es el de monocapa, entendida como una única capa de átomos o moléculas dispuestas de manera compacta sobre una superficie que permiten ensamblar de forma sencilla moléculas de forma ordenada en una arquitectura molecular donde una de las dimensiones corresponde con el tamaño molecular. Aunque los estudios sistemáticos de estos sistemas comenzaron en el siglo XX, sus raíces históricas se remontan al trabajo de Benjamin Franklin, quien observó la formación de películas de aceite sobre agua, y a los experimentos de Lord Rayleigh, que demostró la existencia de capas moleculares de espesor definido.

En esta memoria de TFG se ha empleado una molécula orgánica, seleccionada por su capacidad para organizarse de forma ordenada sobre una superficie y por su potencial en aplicaciones electroquímicas. Estas moléculas suelen presentar una estructura anfifílica, es decir, poseen una parte polar (hidrofílica) y una parte apolar (hidrofóbica), lo que favorece su autoensamblaje en interfaces, como la frontera entre el agua y el aire.

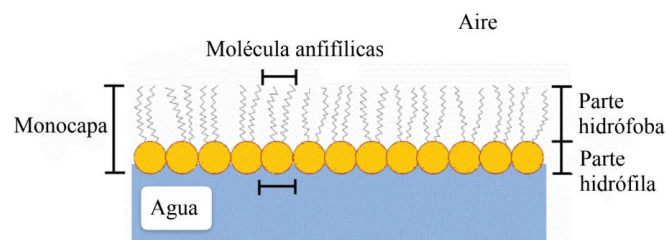


Figura 1. Ordenación de las moléculas en la monocapa en la interfaz aire-agua.⁵

En el ámbito científico, la investigación de monocapas fue impulsada por Agnes Pockels, pionera en el estudio de interfaces, y perfeccionada por Irving Langmuir y Katharine Blodgett mediante el desarrollo de la balanza de Langmuir-Blodgett, que permitió demostrar el ordenamiento de moléculas anfifílicas en la interfase aire-agua. Langmuir recibiría el Premio Nobel de Química en 1932 por sus contribuciones.¹⁶ Más tarde surgieron las monocapas autoensambladas (*Self-Assembled Monolayers*, *SAMs*), gracias al trabajo pionero de Nuzzo y Allara a principios de los años 80⁶ y estudiadas de forma sistemática por Whitesides y colaboradores a finales de los 80 y en la década de los 90⁷, por la adsorción espontánea de moléculas orgánicas sobre superficies sólidas a través de fisisorción o quimisorción. Las SAMs han encontrado aplicación en modificación de superficies, biosensores y dispositivos electrónicos a escala nanométrica.

El uso de moléculas como componentes activos en dispositivos electrónicos ofrece varias ventajas clave:

- Su tamaño extremadamente reducido permite continuar la miniaturización de transistores más allá de los límites físicos del silicio, manteniendo la tendencia de integración creciente establecida por la Ley de Moore.⁸
- A estas escalas, las moléculas exhiben comportamientos cuánticos únicos que pueden aprovecharse para desarrollar dispositivos con funcionalidades innovadoras, dentro de la estrategia conocida como *More than Moore*.
- La síntesis molecular permite obtener estructuras con propiedades específicas y nuevas funcionalidades.

Este Trabajo Fin de Grado se enmarca dentro de un proyecto de investigación más amplio desarrollado por el grupo Platón, cuyo objetivo global es la fabricación y caracterización de dispositivos con posibles aplicaciones en el ámbito electrónico y energético (termoelectricidad). En este contexto general, la presente memoria se centra en la optimización de las condiciones de ensamblaje de moléculas sobre un sustrato conductor. La línea de trabajo presenta dos ramas diferenciadas: por un lado, se orienta hacia aplicaciones en el campo de la electrónica molecular, mediante el empleo de técnicas como Langmuir y monocapas autoensambladas; por otro, se extiende al ámbito de la electrónica orgánica, a través de la utilización de procedimientos de deposición como el *spin-coating*. De este modo, el desarrollo de este proyecto ha permitido adquirir experiencia en metodologías de ensamblado molecular y nanofabricación, así como en las técnicas de caracterización necesarias para evaluar la correcta formación y calidad de las estructuras obtenidas. En la Figura 2 podemos ver de manera sencilla la visión global de este Trabajo de Fin de Grado.

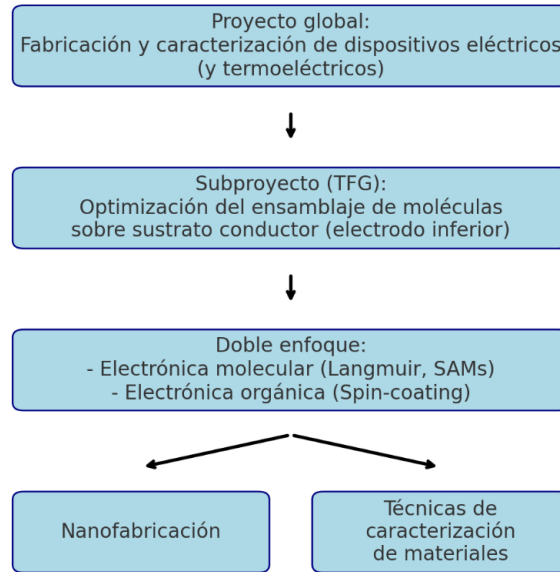


Figura 2. Esquema del enfoque del Trabajo de Fin de Grado, mostrando la relación entre el proyecto global del grupo, el subproyecto desarrollado, el doble enfoque de aplicación y el objetivo formativo asociado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos científicos

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es la fabricación y caracterización de películas moleculares, con el fin de evaluar su potencial aplicación en el campo de la electrónica molecular. Para lograrlo, se han definido los objetivos específicos.

- Fabricación de monocapas mediante la técnica de autoensamblaje.
- Caracterización de las monocapas inmovilizadas en soportes sólidos mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) permitiendo evaluar la topografía de las películas obtenidas y la cantidad de material depositado.
- Estudio del comportamiento de la molécula objeto de estudio en la interfase aire-agua, mediante la técnica de Langmuir.
- Depositar películas de la molécula objeto de estudio mediante la técnica de spin-coating sobre chips fabricados previamente.

2.2. Objetivos académicos

La finalidad de este trabajo es desarrollar competencias propias de un graduado en química, mediante la programación y realización de un trabajo experimental en laboratorio y el análisis crítico de los resultados obtenidos. Concretamente, los objetivos perseguidos han sido:

- Aprender a realizar búsquedas bibliográficas y seleccionar información científica relevante.
- Familiarizarse con técnicas de nanofabricación de monocapas y métodos de caracterización de las películas.
- Adquirir autonomía en el trabajo experimental dentro del laboratorio y seguir las normas de seguridad propias del mismo.
- Aprender a interpretar los resultados obtenidos en el laboratorio, con un enfoque riguroso y crítico, familiarizándose con el uso de programas informáticos específicos para el tratamiento de datos experimentales e imágenes.

3. MATERIALES Y REACTIVOS

3.1. Molécula empleada

La molécula empleada en el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado corresponde a (1E,6E)-1,7-bis(4-hidroxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona) (Figura 3), y que en adelante designaremos como “compuesto 1”. Se trata de un compuesto polifenólico de fórmula molecular $C_{21}H_{20}O_6$ y masa molar 340,331 g/mol, cuya estructura se caracteriza por la presencia de una cetona α,β -insaturada en la región central de la molécula, junto con un grupo hidroxilo, un sistema conjugado de dobles enlaces y dos grupos fenólicos situados en cada extremo del compuesto. Es decir, se trata de un curcuminoide, funcionalizado por grupos terminales catecol (dos grupos hidroxilo unidos a un anillo aromático en posiciones orto).

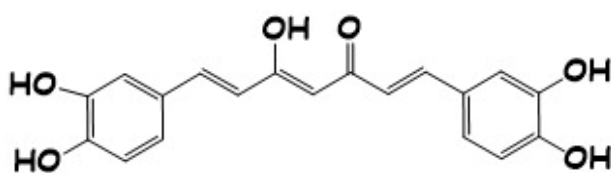


Figura 3. Estructura química del compuesto (1E, 6E)-1,7-bis(4-hidroxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona), denotado en esta memoria como “compuesto 1”.

Dada la conjugación electrónica del sistema molecular del compuesto (Figura 3), se espera que esta molécula muestre cierto carácter semiconductor asociado a la deslocalización de electrones en el sistema π conjugado. La presencia de grupos funcionales polares, como los hidroxilos fenólicos y los carbonilos ceto-enólicos, facilita su interacción con el entorno y su organización en monocapas. Esta organización molecular ordenada, cuando se deposita sobre la interfase aire-agua, permite estudiar su comportamiento como modelo de membrana y sugiere que podría presentar respuestas eléctricas medibles.

Se presenta como un sólido de color amarillo, caracterizado por su baja solubilidad en agua. No obstante, muestra buena solubilidad en disolventes orgánicos, como el etanol.

3.2. Reactivos utilizados

En la siguiente tabla (Tabla 1) se recogen los reactivos empleados en el transcurso de este Trabajo de Fin de Grado, indicando su número CAS, uso, proveedor y pureza.

Tabla 1. Reactivos empleados en esta memoria.

Reactivo	Número CAS	Uso	Proveedor	Pureza
Etanol	64-17-5	Disolvente y limpieza	PanReac, AppliChem	Absoluto

Cloroformo	67-66-3	Disolvente y limpieza	Macron, Fine Chemicals	Etanol estabilizado (1%)
Acetona	67-64-1	Limpieza	Fisher Chemical	99,8%
Agua Mili-Q	-	Subfase y limpieza	Millipore Milli-Q Plus	Resistividad: 18,2 MΩ·cm
Ácido sulfúrico	7664-93-9	Limpieza	Labkem	95-98%
Peróxido de hidrogeno	7722-84-1	Limpieza	PanReac, AppliChem	33%
Permanganato de potasio	7722-64-7	Limpieza	Sigma-aldrich	99%
Diclorometano	75-09-2	Limpieza	Fisher Chemical	99,8%
Metanol	67-56-1	Limpieza	Fisher Chemical	99,9%
Carbonato de potasio	584-08-7	Limpieza	Labkem	99%

3.3. Sustratos

A continuación, se listan los sustratos empleados en este TFG, indicando la metodología utilizada para acondicionar la superficie, así como el proveedor.

Tabla 2. Sustratos empleados en este trabajo, indicando su acondicionamiento y proveedor.

Sustrato	Acondicionamiento	Proveedor
QCM (Microbalanza de Cristal de Cuarzo)	Limpieza con una disolución 3:1 de ácido sulfúrico y agua oxigenada (disolución piraña, que requiere precauciones especiales de seguridad) y lavado con agua. Incubar en nuestra solución	Fil-Tech
HOPG (Grafito Pirolítico Altamente Orientado)	Exfoliación mecánica	Bruker
Oro mica	Limpieza con etanol	Georg Albert PVD Beschichtungen
ITO (<i>Indium Titanium Oxide</i>)	Limpieza con diclorometano seguida de metanol. Posteriormente disolución de carbonato de potasio, agua y metanol	SPI Supplies

Silicio	Limpieza con etanol	MicroChemicals
----------------	---------------------	----------------

Tal y como se refleja en la Tabla 2, se han empleado cinco tipos de sustratos, que han facilitado la caracterización de las películas o se han orientado a su aplicación final (preparación de dispositivos electrónicos).

3.4. Equipo e instrumentación

A lo largo del trabajo se ha empleado distinta instrumentación destinada a la deposición, caracterización y análisis de las propiedades de las películas y monocapas preparadas.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron con un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50 Bio, equipado con monocromador Czerny-Turner, sistema de haz doble y lámpara de xenón, operando en un rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm. Donde se utilizó una cubeta de cuarzo de 1 mm para las mediciones.

Las medidas de masa adsorbida y control de deposición se siguieron mediante una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Además, para la caracterización topográfica de las monocapas transferidas, se empleó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Multimode 8 (Veeco-Bruker), perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza. Las puntas utilizadas en este Trabajo de Fin de Grado han sido RTESPA-150, con una constante de resorte nominal de $6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ y frecuencia de resonancia de 150 kHz.

La preparación de monocapas se llevó a cabo con una cuba de Langmuir KSV Nima KN 2003 ($536 \times 145 \text{ mm}^2$), equipada con dos barreras móviles para su compresión y una balanza Wilhelmy para la medida de la presión superficial, situada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. Para el análisis en la interfase aire-agua de las monocapas, se utilizó un Microscopio de Ángulo de Brewster (BAM) modelo KSV NIMA MicroBAM, acoplado directamente a la cuba de Langmuir.

Para la deposición de películas delgadas sobre chips fabricados previamente, se utilizó un sistema de *spin-coating*. La disolución fue dispersada con una jeringuilla Hamilton de 1 mL, utilizada también en otras etapas experimentales, como la dispersión de muestra en la cuba de Langmuir. Para garantizar la homogeneidad de las dispersiones y eliminar posibles agregados, las soluciones fueron sometidas previamente a tratamiento con un baño de ultrasonidos. Las imágenes tomadas de las películas formadas se tomaron con el microscopio óptico Zeiss Axio Imager.

La medición de la topografía y espesor de las películas depositadas sobre los chips se llevó a cabo con un perfilómetro mecánico KLA-Tencor P6. Para cambiar la arquitectura de los chips litografiados se empleó un equipo de doble haz (*Dual-Beam*), el Nova NanoLab 200, perteneciente al LMA. Este instrumento cuenta con un haz de electrones y otro de iones galio con los que se puede tanto estudiar como modificar la superficie de una muestra, con el que se realizaron depósitos de platino mediante Deposición Inducida por Haz de Iones Focalizado (FIBID).

4. TÉCNICAS

4.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica basada en la absorción de radiación electromagnética por parte de las moléculas en el rango del ultravioleta (200–400 nm) y del visible (400–800 nm). Cuando una molécula absorbe radiación en esta región del espectro mencionado, se produce una transición desde un estado electrónico fundamental a un estado excitado. La posición y la intensidad de las bandas de absorción son características de cada compuesto y dependen de su estructura electrónica, del disolvente utilizado y de la concentración.^{9,10}

La ley de Beer-Lambert, que establece una relación directa entre la absorbancia (A), la concentración de la sustancia (c), la longitud del camino óptico (l) y el coeficiente de absorción molar (ϵ):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Gracias a esta relación, la espectroscopia UV-Vis permite determinar la concentración de compuestos, evaluar la estabilidad de disoluciones o detectar agregados moleculares (desviaciones en la linealidad de la ecuación anterior).¹¹

4.2. Autoensamblaje (*Self-Assembly* SA)

Las técnicas de autoensamblaje (SA, por sus siglas en inglés) han demostrado ser una herramienta fundamental en la fabricación de monocapas autoensambladas (SAMs, *self-assembled monolayers*), y han sido ampliamente exploradas en el campo de la electrónica molecular. Fueron Nuzzo y Allara⁶ quienes documentaron por primera vez la formación espontánea de monocapas de disulfuros de alquilo sobre superficies de oro. Desde dicho momento, estas técnicas se han expandido ampliamente debido a su simplicidad, bajo coste y versatilidad.



Figura 4. Esquema general del proceso de autoensamblaje, donde se ilustra la formación espontánea de una monocapa organizada sobre una superficie sólida mediante la adsorción de moléculas funcionalizadas, Imagen adaptada de la referencia:¹²

El proceso de autoensamblaje se basa en la inmersión de un sustrato (en nuestro caso los sustratos de QCM, ITO, HOPG, Au-mica o silicio) en una disolución orgánica que contiene la molécula de interés. La formación de una monocapa autoensamblada pasa por una adsorción por quimisorción del compuesto sobre la superficie del sustrato y una organización de las monocapas de forma ordenada

inducida por interacciones laterales con moléculas vecinas (por ejemplo, fuerzas de Van der Waals entre cadenas alquílicas o interacciones π - π entre anillos aromáticos. La Figura 4 muestra un esquema ilustrativo del proceso de autoensamblaje.

Las SAMs son clave para el transporte electrónico entre diferentes componentes en dispositivos moleculares. La calidad de dicho transporte depende en gran medida de la naturaleza del enlace entre la molécula orgánica y el electrodo metálico.

4.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), es un dispositivo piezoeléctrico de alta sensibilidad que permite medir variaciones de masa por unidad de área a través del cambio en la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo. Esta frecuencia se ve alterada cuando se produce una ganancia o pérdida de masa sobre la superficie del cristal, como en procesos de deposición de películas delgadas o interacciones moleculares.



Figura 7. Imagen de una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) adaptada de Inficon.¹⁶

El dispositivo consiste en un cristal de cuarzo con electrodos metálicos en ambas caras, que actúa como un resonador piezoeléctrico de alta precisión (Figura 7).

4.4. Técnica de Langmuir

La técnica de Langmuir permite el estudio y control de monocapas moleculares organizadas en la interfase aire-líquido. Mediante la compresión controlada de una película sobre una subfase acuosa, esta técnica proporciona información clave sobre las propiedades fisicoquímicas del sistema a estudiar. Sin embargo, su aplicación se limita al estudio *in situ* de dichas películas, ya que se lleva a cabo directamente en la interfase aire-agua.⁵

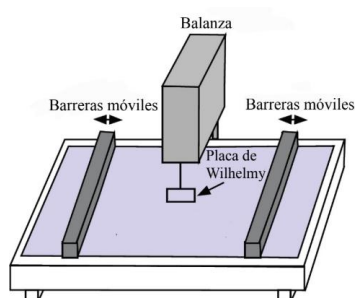


Figura 5. Esquema ilustrativo de una cuba de Langmuir con sus principales componentes.¹³

La formación de una película de Langmuir se logra dispersando cuidadosamente una solución del compuesto a estudiar sobre la superficie acuosa de una cuba de Langmuir (Figura 5), utilizando un disolvente (o mezcla de disolventes) inmiscible con el agua y con un coeficiente de esparcimiento positivo. Con la ayuda de una jeringa Hamilton, las gotas de solución se depositan sobre la superficie

del agua, donde permanecen en la parte superior de la fase líquida debido a la tensión superficial del agua, aunque puedan tener una mayor densidad. Todo este proceso se ve reflejado en la Figura 6 de este trabajo.

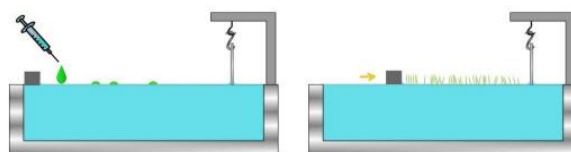


Figura 6. Etapas para la fabricación de una película utilizando la técnica de Langmuir. La imagen de la izquierda representa la etapa de dispersión, y la imagen de la derecha muestra la fase de compresión.¹⁴

Antes de iniciar los experimentos en la interfase aire-agua, es imprescindible limpiar adecuadamente la cuba de Langmuir. Este procedimiento consiste en frotar su superficie con una toalla de papel humedecida en acetona; una vez evaporada esta, se repite el proceso utilizando cloroformo. Esta doble limpieza permite eliminar residuos y, en el caso del cloroformo, incrementar la hidrofobicidad de la superficie. Posteriormente se aclara la cuba con agua Milli-Q (resistividad de 18.2 M Ω ·cm) en tres ocasiones y finalmente se rellena con esta agua formando un menisco cóncavo.

En la preparación de la solución del compuesto, se utilizan disolventes con bajo punto de ebullición (para facilitar su evaporación) y buen coeficiente de esparcimiento sobre el agua. Por estas razones, el cloroformo es el disolvente más comúnmente empleado en la técnica de Langmuir, dado su punto de ebullición de 63 °C, que es relativamente bajo, y su alto coeficiente de esparcimiento sobre el agua (+13 Erg·cm⁻² a 25 °C).

Una vez que se ha depositado el volumen deseado de la solución sobre la subfase, se deja evaporar el disolvente con nuestra molécula de interés durante 15 minutos. Posteriormente, se inicia el proceso de compresión, mediante el cual se reduce progresivamente el área disponible para las moléculas a través del movimiento de unas barreras móviles que se acercan entre sí, en nuestro caso a una velocidad constante de 8 cm²·min⁻¹. Este proceso es esencial para estudiar el comportamiento y organización de la monocapa durante su compresión, permitiendo la obtención de isotermas de presión superficial frente a área por molécula.¹⁵

4.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización de alta sensibilidad que permite obtener información topográfica a escala nanométrica. Su funcionamiento se basa en la interacción entre una punta y la superficie de nuestra muestra. Esta punta está unida a un *cantilever* (palanca flexible), que a su vez está conectada a un sistema de control piezoeléctrico de gran precisión.¹⁷

Durante el análisis, un haz láser se dirige hacia la parte posterior del *cantilever*, y su reflejo es recogido por un fotodetector. Los desplazamientos de la punta al recorrer la superficie generan variaciones en el ángulo del haz reflejado, que se traducen en señales eléctricas. Estas señales permiten reconstruir, mediante barridos sucesivos, una imagen tridimensional de la topografía de la muestra con gran resolución. Esta técnica se utiliza comúnmente con sistemas moleculares, tanto organizados en monocapas como en otras disposiciones.¹⁸



Figura 8. Imagen esquemática adaptada de un AFM.¹⁹

En este trabajo, hemos empleado el modo de contacto intermitente, *tapping*, en el cual la sonda oscila cerca de su frecuencia de resonancia. Al mantener constante la amplitud de oscilación del *cantilever*, es posible obtener un mapa detallado de la superficie sin dañar la muestra (Figura 8).

4.6. *Spin-coating*

La técnica de *spin-coating* (revestimiento por rotación) es un método ampliamente utilizado para depositar películas delgadas y uniformes sobre sustratos planos. Su funcionamiento se basa en aplicar una pequeña cantidad de disolución sobre el centro del sustrato, el cual se hace girar a alta velocidad durante un tiempo controlado. La fuerza centrífuga generada durante la rotación extiende la disolución sobre la superficie, resultando en la formación de una capa uniforme. Simultáneamente, el disolvente se evapora rápidamente debido a la alta velocidad de giro y al flujo de aire.

Los parámetros clave del proceso son la velocidad de rotación, el tiempo de giro, la concentración y la viscosidad de la disolución. Ajustando estos parámetros, es posible controlar con precisión el espesor final de la película, que suele estar en el rango de nanómetros a micrómetros.

Esta técnica es especialmente útil para aplicaciones en electrónica, óptica, recubrimientos funcionales y preparación de sustratos para caracterización, ya que permite obtener películas homogéneas de forma rápida, reproducible y con bajo consumo de material.²⁰

En el proceso de *spin-coating*, es posible trabajar bajo dos modos operativos distintos: modo estático y modo dinámico. En el modo estático, la disolución se deposita sobre el sustrato cuando este aún está en reposo, es decir, antes de iniciar el giro. Por otro lado, en el modo dinámico, el sustrato ya se encuentra girando en el momento de la deposición. Este segundo método permite una mayor dispersión inicial de la disolución y puede ser más eficaz para lograr películas más delgadas o evitar acumulaciones en el centro del sustrato.

En la Figura 9 se muestra un esquema representativo del proceso de *spin-coating* en modo estático, donde tal como se indica en la letra A, se sitúa el sustrato en el centro de un plato giratorio. A continuación, se muestra el sustrato con parte de la disolución ya depositada en el centro del mismo (señalado con la letra B), y por último la letra C hace referencia a las gotas que se dispersan desde una jeringuilla. Una vez depositada la cantidad adecuada de disolución, el sustrato comienza a girar a alta velocidad, lo que provoca que la disolución se extienda, tal como se observa en la letra C, formando una película.

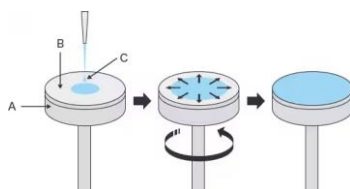


Figura 9. Esquema detallado del proceso de *spin-coating* en modo dinámico.²¹

La Figura 10 muestra la relación inversa existente entre la velocidad de giro (rpm) y el espesor de la película depositada (nm). Se observa que a bajas velocidades de giro se obtienen recubrimientos mucho más gruesos (del orden de 300–350 nm), mientras que al incrementar la velocidad el espesor disminuye rápidamente, estabilizándose en valores más bajos (20–30 nm) a partir de unas 4000–5000 rpm.

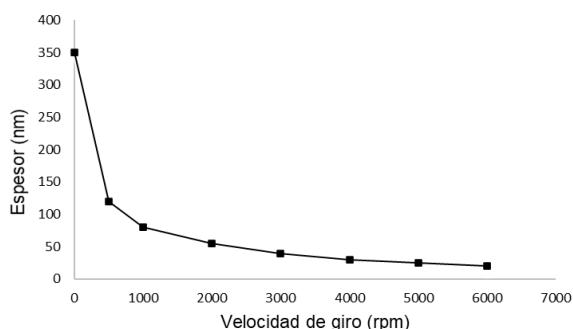


Figura 10. Ejemplo genérico de la influencia de la velocidad de giro en el espesor de películas depositadas por *spin-coating*.²²

4.7. Litografía óptica

La litografía es una técnica fundamental en la fabricación de circuitos integrados y chips conductores. Consiste en la transferencia de un patrón sobre un sustrato mediante la exposición selectiva a radiación (normalmente luz UV) a través de una máscara, seguida por procesos de revelado, ataque químico o deposición de materiales. Este método permite la creación de estructuras conductoras de escala micrométrica o nanométrica, esenciales en el desarrollo de dispositivos electrónicos, sensores y componentes funcionales. Esta técnica se utiliza asiduamente para la fabricación de contactos eléctricos para sistemas de Electrónica Molecular y Electrónica Orgánica.^{1,2}

Es importante señalar que, aunque la fabricación de dichos chips no fue realizada en el marco de este trabajo, sí fueron utilizados como parte de la caracterización y análisis experimental, del presente TFG. Estos chips, previamente fabricados mediante procesos litográficos, se utilizarán como soporte y plataforma para evaluar las propiedades eléctricas de las películas depositadas en trabajos futuros.

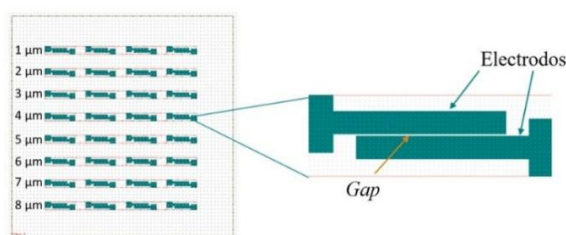


Figura 11. Esquema general de los dispositivos integrados en el chip conductor utilizado.

El esquema de la Figura 11 muestra la disposición de los distintos dispositivos presentes en el chip. Aunque todos comparten el mismo diseño estructural, la única diferencia entre ellos radica en la variación del *gap* entre los contactos.

4.8. *Dual Beam*

La técnica *Dual Beam* consiste en un sistema que integra dos haces en un único instrumento: un haz de electrones, propio de la microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), y un haz de iones focalizados (FIB, *Focused Ion Beam*). Esta configuración combinada permite tanto la obtención de imágenes de alta resolución como la manipulación precisa de la muestra a escala nanométrica.²³

El haz de electrones se utiliza principalmente para la observación de la superficie de la muestra con gran detalle, mientras que el haz de iones, en nuestro caso de galio (Ga^+), permite la modificación física de la muestra. Este último puede emplearse para cortar o eliminar material e incluso depositar compuestos en zonas específicas. La disposición concreta de ambos haces en el sistema *Dual Beam* es en un ángulo de 52° , lo que permite el acceso simultáneo a la misma región de la muestra desde dos perspectivas complementarias, tal y como se ilustra en la Figura 12.

Durante el proceso de deposición localizada, se utilizó el haz de iones enfocados en combinación con un sistema de inyección de gas (GIS, *Gas Injection System*), para inducir la formación de depósitos de platino sobre la superficie de la muestra. Cuando se activa el haz de iones, se inicia simultáneamente la apertura de la válvula del sistema GIS, lo que permite liberar un precursor gaseoso de platino (en concreto el GIS contiene $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{CpCH}_3)$) en la región inmediata a la zona de interés. Este gas, se dirige de forma controlada hacia la superficie mediante una aguja dispensadora colocada muy cerca de nuestra muestra que se encuentra a vacío en un soporte. A medida que el haz de iones incide sobre la superficie, induce la descomposición del precursor por bombardeo energético, provocando la ruptura de enlaces químicos dentro de la molécula del gas. Como resultado, los átomos de platino se depositan en la superficie.

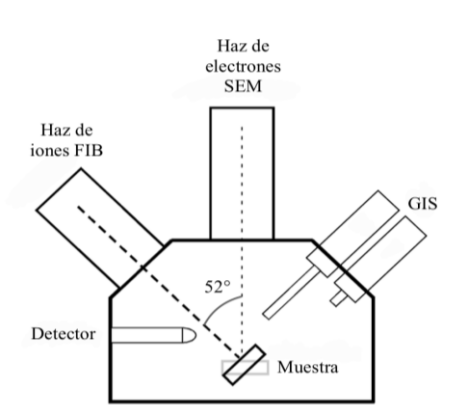


Figura 12. Representación esquemática de los componentes fundamentales de un microscopio *Dual Beam*.

Este proceso, conocido como *FIB-Induced Deposition* (FIBID), permite una deposición altamente localizada y controlada, ideal para la fabricación de contactos eléctricos a escala nanométrica, como es nuestro caso.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se llevó a cabo la formación de monocapas sobre los sustratos HOPG, ITO, Au-mica y silicio. En una primera etapa, las monocapas se depositaron mediante autoensamblaje y se caracterizaron para evaluar sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente, el procedimiento se adaptó para la deposición de películas por *spin-coating*. Los resultados obtenidos permiten comparar el rendimiento de ambos sistemas en distintas condiciones y sobre diferentes tipos de soporte.

5.1. Estabilidad de la disolución en el rango de concentraciones empleado: análisis por espectroscopía UV-Vis

Se registraron los espectros UV-Vis del “compuesto 1” en la mezcla de disolventes seleccionada para el proceso de dispersión del material en la superficie acuosa, que fue etanol: cloroformo en una proporción 1:4 (v/v). Téngase en cuenta que el “compuesto 1” presenta una solubilidad baja en cloroformo, el disolvente idóneo para dispersión en agua, por lo que se añadió una pequeña fracción en etanol.

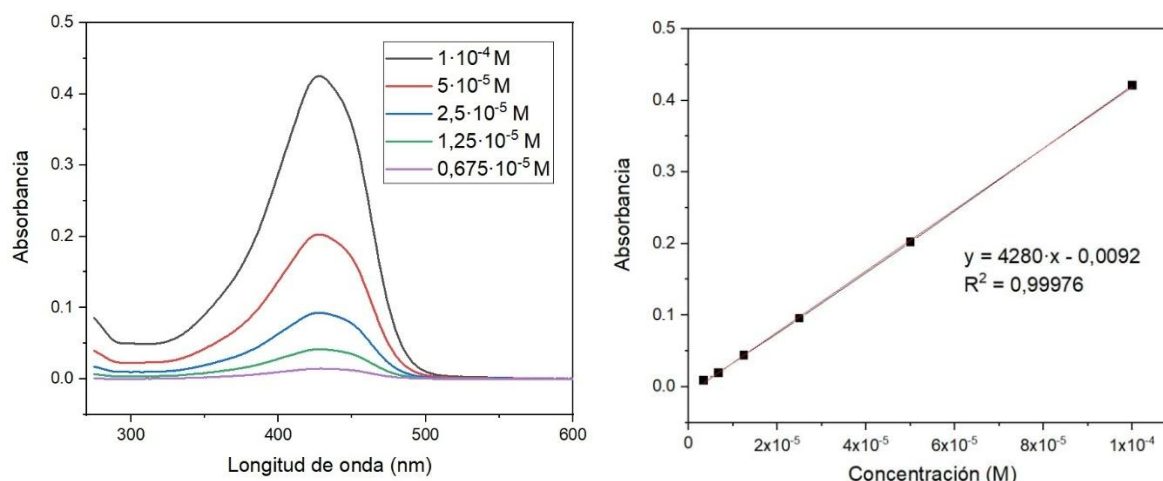


Figura 13. A la izquierda: representación del espectro UV-visible a distintas concentraciones. A la derecha: curva de calibrado, donde se ve reflejada la absorbancia en función de la concentración del “compuesto 1”.

En la Figura 13 (izquierda) se muestra el espectro de absorción UV-Visible de nuestro compuesto a distintas concentraciones. Se observa un incremento progresivo en la absorbancia a medida que aumenta la concentración, lo cual es consistente con la Ley de Beer-Lambert. Esta ley establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del analito en solución, bajo condiciones ópticas constantes. El pico principal de absorción indica la longitud de onda máxima de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$), que fue seleccionada como longitud de onda de trabajo para la cuantificación.

A partir de estos espectros, se representó la absorbancia en el máximo de absorción (428 nm) vs. concentración (Figura 13 derecha), que muestra una excelente correlación lineal indicando el seguimiento de la Ley de Lambert-Beer en el rango de concentraciones estudiadas. De la pendiente de la recta de absorbancia vs. concentración puede obtenerse la absortividad molar, con un valor de 4280 L/mol·cm.

La Figura 13 (derecha) muestra el seguimiento de la ley de Beer-Lambert en el rango de concentraciones estudiado, indicativo de que no existen fenómenos apreciables de agregación en la disolución en este intervalo de concentraciones, lo cual es fundamental para la formación de monocapas en la interfase aire-agua.

5.2. Autoensamblaje (*Self Assembly*, SA)

5.2.1. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)

Por ello, se incubo un sustrato de QCM en una disolución del “compuesto 1” en una mezcla 1:4 (v/v) de etanol: cloroformo dando una concentración de $1,37 \times 10^{-4}$ M. El proceso de formación de la película se estudió a distintos tiempos de incubación obteniendo el recubrimiento superficial aplicando la ecuación de Saubery a los datos experimentales (Figura 14), observándose que el recubrimiento máximo se alcanza alrededor de las 80 horas tras el comienzo de la incubación, indicando que el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio a partir de ese punto.

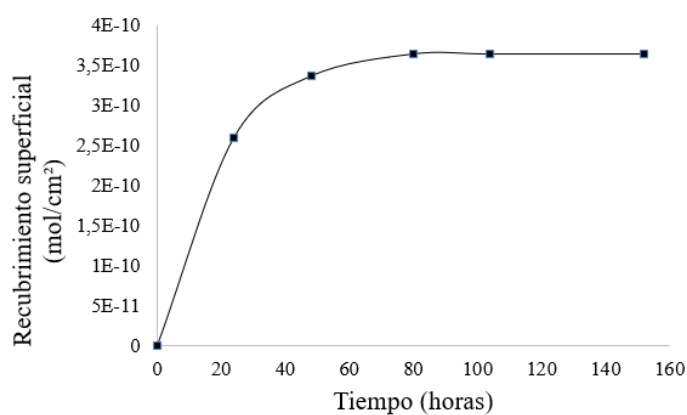


Figura 14. Recubrimiento superficial, expresado en mol/cm², obtenido de la incubación de un sustrato de QCM en una disolución del “compuesto 1” obtenido a distintos tiempos de incubación.

A partir de las isoterma de Langmuir obtenida, se estimó un área por molécula de aproximadamente 0,45 nm²/molécula. Este valor resulta significativamente menor que el área calculada si la molécula se dispusiera completamente extendida sobre el sustrato, la cual sería de alrededor de 2 nm²/molécula (considerando una longitud de 2 nm entre los catecoles y 1 nm de anchura). Esta diferencia sugiere que, en el caso de la superficie de Au, las moléculas no se encuentran tumbadas sino que adoptan una disposición erguida o levantada, lo que resulta coherente con la orientación esperada para favorecer la formación de monocapas estables y ordenadas.

5.2.2. Oro-mica

En el caso del sustrato de oro-mica, debido a la elevada reactividad de la superficie del oro y a la fuerte afinidad que presentan numerosos grupos funcionales hacia este metal, se esperaba la formación de una monocapa homogénea del “compuesto 1”. Mediante medidas de QCM se ha podido confirmar que el proceso de autoensamblaje en oro es efectivo. Sin embargo, al no disponer de una técnica equivalente que permita corroborar de forma directa la deposición de la molécula sobre el resto de sustratos, el análisis se ha basado en la comparación entre el sustrato limpio y el recubierto con el “compuesto 1”.²⁴

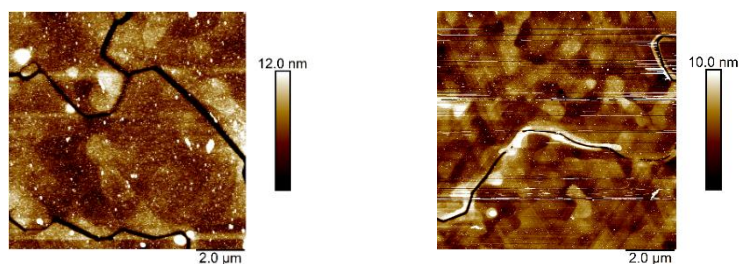


Figura 15. Topografías de AFM del sustrato de oro-mica tras la incubación a una concentración de $1 \cdot 10^{-4}$ M (izquierda) y una concentración $1,4 \cdot 10^{-6}$ M (derecha).

Para evitar la formación de agregados se disminuyó la concentración en experimentos sucesivos, como puede observarse en la Figura 15. Esta diferencia se atribuye a la variación en la concentración utilizada durante la incubación: una concentración elevada favorece la aparición de agregados, mientras que una concentración menor tiende a reducir su densidad y tamaño. Además, se observó que tras la incubación los sustratos presentaban una mayor rugosidad superficial, lo cual, de acuerdo con experiencias previas del grupo con moléculas de naturaleza similar, constituye un indicio característico de que el proceso de formación de la monocapa ha sido exitoso.

5.2.3. HOPG

En el caso del HOPG, se trata de uno de los sustratos más planos que se han estudiado en este TFG, junto con el oro-mica. Se decidió probar este sustrato aunque, debido a la baja actividad del grafito, no se esperaba una quimisorción adecuada de la molécula. Tal como se muestra en la Figura 16 (izquierda), la superficie presenta una gran cantidad de agregados, mientras que en la imagen central dicha presencia disminuye de forma considerable al emplear una concentración menor del “compuesto 1”. No obstante, incluso tras reducir la concentración, la persistencia de agregados pone de manifiesto que las moléculas tienden a fisorberse sobre el sustrato. Este tipo de agrupación no resulta adecuado para aplicaciones en electrónica molecular, donde se requieren monocapas más uniformes y ordenadas.

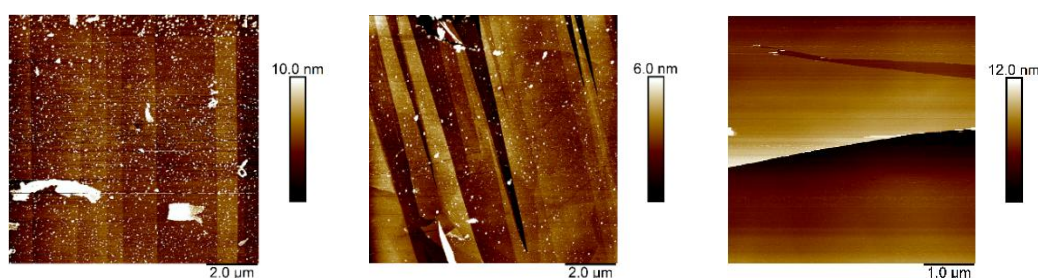


Figura 16. Imágenes de AFM del sustrato de HOPG tras el proceso de incubación en una concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M (izquierda), una concentración $1,4 \cdot 10^{-6}$ M (centro) y limpio (derecha).

5.2.4. ITO

Una observación relevante es la similitud estructural entre la molécula objeto de estudio (“compuesto 1”) y ciertas proteínas presentes en los moluscos, caracterizadas por la presencia de grupos catecol. Esta analogía nos llevó a plantear la hipótesis de que la molécula podría formar monocapas organizadas de manera eficiente mediante procesos de autoensamblaje (*self-assembly*), tal como ocurre en los sistemas biológicos donde estos grupos funcionales juegan un papel clave en la adhesión y organización molecular.

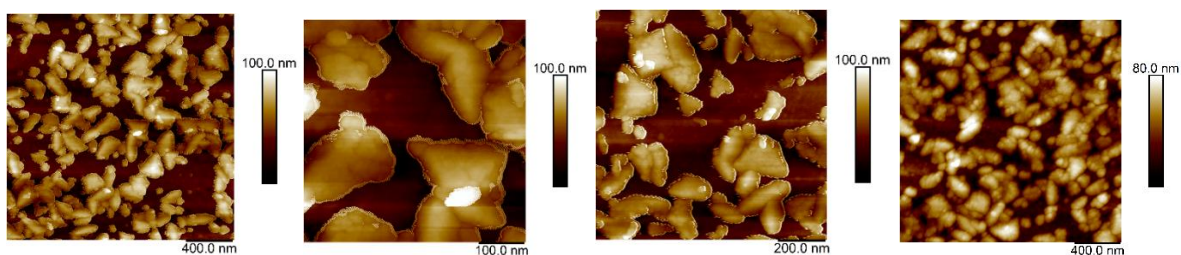


Figura 17. Imágenes tomadas con AFM del sustrato de ITO tras el proceso de incubación en una concentración de $1 \cdot 10^{-4}$ M (tres primeras) y sin recubrimiento (derecha).

Como puede observarse en la Figura 17, la superficie del sustrato presenta una rugosidad considerable, con protuberancias globulares que oscilan entre los 30 y 50 nm de altura distribuidas a lo largo de toda su extensión, lo que debemos tener en cuenta a la hora de caracterizar e interpretar los resultados de imagen de estas muestras.

En las imágenes obtenidas mediante AFM (Figura 17) se observa una mayor concentración de agregados en los bordes de las protuberancias. Este comportamiento concuerda con lo observado para otros sustratos: hay mayor disponibilidad de los átomos de la superficie en bordes y defectos, lo que favorece la deposición de moléculas en estas zonas. También resulta destacable que, tras llevar a cabo el proceso de autoensamblaje (SA), las protuberancias de la superficie tienden a planarizarse, mientras que los bordes adquieren una mayor textura, atribuible a la presencia de la molécula depositada.

5.2.3. Silicio

Las imágenes obtenidas (Figura 18) muestran una superficie relativamente rugosa, con una distribución heterogénea de agregados en todas las imágenes de la parte superior. En el caso del silicio, la deposición del “compuesto 1” no aporta evidencias claras de una quimisorción eficaz de la molécula; sin embargo, sí se aprecia la presencia de agregados fisisorbidos, de forma similar a lo observado en el HOPG.

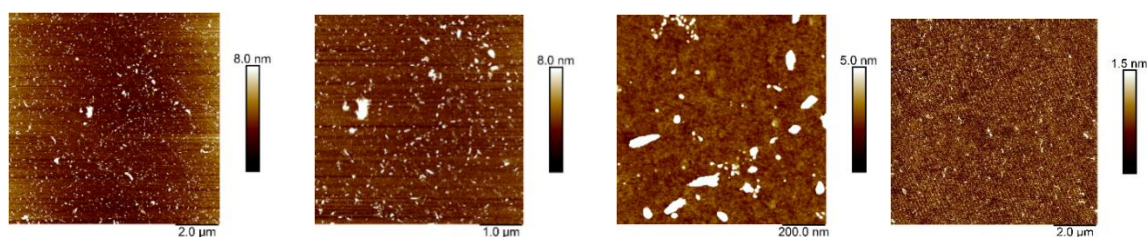


Figura 18. Topografías de AFM del sustrato de silicio tras la incubación (tres primeras) y sin incubación (derecha).

5.3. Monocapa en la interfase aire-agua

Una de las técnicas de caracterización en esta memoria del “compuesto 1” fue la técnica de Langmuir, detallada en el apartado 4.2 de este trabajo, que permitió estudiar el comportamiento de la molécula en la interfaz aire-agua. En este trabajo se empleó la técnica de Langmuir para la fabricación de monocapas, dado que algunas de los sustratos mediante autoensamblado (*Self-Assembly*) no ofrecieron resultados satisfactorios en cuanto a la formación homogénea y estable de las monocapas. Por este motivo, se optó por la metodología Langmuir, que permite un mayor control sobre la deposición y organización molecular en la interfase aire-agua, garantizando así la obtención de monocapas con mejores propiedades estructurales y reproducibilidad para su posterior estudio.

5.3.1. Isoterma de presión superficial vs. área por molécula e imágenes BAM

Se dispersó 1 mL de la disolución del “compuesto 1” con una concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M, en una mezcla 1:4 (v/v) de etanol: cloroformo. La disolución fue depositada gota a gota sobre la superficie de la cuba, evitando en todo momento el contacto directo de la jeringuilla con el agua, de manera que las gotas cayeran suavemente y se distribuyeran de forma homogénea, minimizando posibles acumulaciones locales de material. La isoterma obtenida nos mostró que la presión superficial prácticamente no aumenta a lo largo de todo el proceso de compresión (se alcanzaban presiones inferiores a 1 mN/m). Esto indica que, a la concentración empleada, las moléculas depositadas en la interfase aire-agua no forman una monocapa ni presentan una organización significativa que dé lugar a un incremento de presión. El comportamiento observado es característico de sistemas en los que las moléculas tienden a agregarse formando agregados (tipo micelas) que no resultan en una actividad superficial significativa. Por ello posteriormente se registró la isoterma de compresión bajando la concentración de la disolución a dispersar a $5 \cdot 10^{-6}$ M (Figura 1).

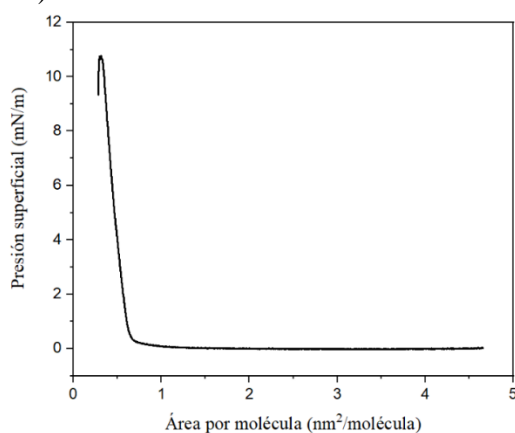


Figura 19. Isoterma de presión superficial vs. área por molécula del “compuesto 1” dispersando una disolución de concentración $5 \cdot 10^{-6}$ M en una mezcla 1:4 (v/v) de etanol: cloroformo.

En la isoterma presentada en la Figura 19 se observa una evolución característica del comportamiento de la monocapa a lo largo del proceso de compresión. Inicialmente, las moléculas se encuentran en una fase gaseosa, donde el área disponible por molécula es considerablemente grande, lo que implica una baja densidad superficial y escasas interacciones intermoleculares. Esta etapa se traduce en una presión superficial prácticamente nula, para después pasar a una fase condensada en la que se produce un aumento brusco de la presión superficial, que en este caso supera los 10 mN/m.

Como se puede apreciar en la Figura 20, que muestra imágenes BAM de la formación de la monocapa, a lo largo del proceso de compresión mediante las barreras móviles, se observa la formación de una película homogénea con presencia de ciertos dominios propios de una fase expandida que va condensando al comprimir, indicando un buen grado de organización molecular en la interfase.

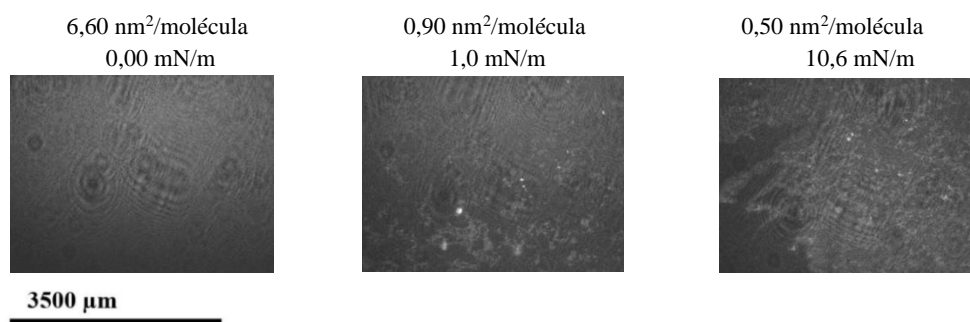


Figura 20. Imágenes BAM obtenidas durante el proceso de compresión de una monocapa de Langmuir del “compuesto 1”, dispersado en una concentración de $5 \cdot 10^{-6}$ M en una mezcla 1:4 (v/v) de etanol: cloroformo.

5.4. Optimización del proceso de *spin-coating*

Con el objetivo de obtener películas con espesor suficiente, además de homogéneas y adecuadas para su posterior caracterización, se llevó a cabo un proceso de optimización del recubrimiento del sustrato mediante *spin-coating*. Para ello, se trabajó con la disolución previamente preparada de la molécula de interés.

Uno de los primeros pasos consistió en sonicar la disolución para favorecer la eliminación de posibles agregados y mejorar la dispersión del material sobre el sustrato. Posteriormente, se evaluaron diferentes formas de depositar las gotas sobre el sustrato, utilizando una jeringuilla Hamilton tanto en condiciones estáticas como dinámicas, para comprobar si el movimiento durante la dispersión afectaba a la uniformidad del recubrimiento.

Además, se realizaron ajustes sistemáticos de los parámetros principales del proceso de *spin-coating*, como la velocidad de giro y la aceleración, ya que estos influyen directamente en el espesor final de la película y en su distribución sobre la superficie del sustrato.

Tras cada deposición, los sustratos eran analizados mediante microscopía óptica en la sala blanca del LMA, con el fin de evaluar visualmente la homogeneidad de las películas obtenidas. Se prestó especial atención a la acumulación de material en las esquinas, a la presencia de zonas sin recubrimiento aparente, o a la formación de películas excesivamente delgadas en el centro del sustrato estudiado.

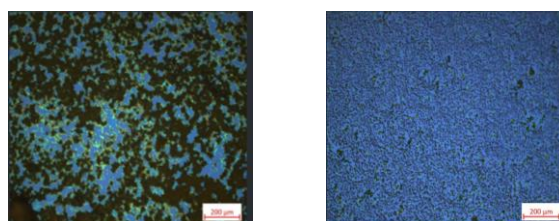


Figura 21. Película depositada mediante *spin-coating*.

En la Figura 21 se utilizaron las siguientes condiciones: 250 rpm/s en dinámico dispersando 50 μ L para llevar a cabo el proceso de *spin-coating*. Si bien bajo estos parámetros fue posible obtener material depositado sobre el sustrato, se observó que la distribución del mismo fue altamente heterogénea. Esto sugiere que, aunque el método permitió la formación de una película, las condiciones no fueron óptimas para lograr una cobertura uniforme.

Se tuvo en cuenta qué cuando se realiza la dispersión en dinámico en *spin-coating*, es decir, colocando la gota mientras el sustrato ya está girando, la velocidad de rotación no influye directamente en la cantidad de solución depositada. Esto se debe a que la gota se dispersa de inmediato por la acción centrífuga, sin tiempo para extenderse naturalmente sobre la superficie.

En los ensayos realizados, se mantuvo constante el volumen de solución depositado, pero se incrementó la aceleración durante el proceso. Esta modificación permitió alcanzar más rápidamente la velocidad de giro deseada, lo cual favoreció una dispersión más eficiente del material desde el centro hacia los bordes, resultando en películas más homogéneas. Además, como se mencionó previamente, la sonicación previa a la disolución ayudó a que los agregados fueran menos visibles en las películas obtenidas. Estos dos factores combinados mejoran notablemente la uniformidad del recubrimiento.

De manera general, los ensayos realizados han permitido identificar los factores clave que influyen en la homogeneidad del recubrimiento obtenido mediante *spin-coating*. La mayor homogeneidad se alcanzó al combinar una alta aceleración angular con la sonicación previa, manteniendo un depósito en condiciones dinámicas.

Como conclusión, las condiciones óptimas obtenidas en este estudio fueron:

- Velocidad final: 500 rpm.
- Aceleración: 1250 rpm/s.
- Tiempo de giro: 60 segundos.
- Volumen de disolución: 50 μ L en total.
- Tratamiento previo: sonicación de la muestra.

5.6. *Spin-coating* sobre los chips fabricados mediante litografía óptica

Tras tomar los chips fabricados mediante litografía óptica en la sala blanca del LMA, se capturaron imágenes de los mismos utilizando un microscopio óptico, con el objetivo de comprobar la correcta fabricación de las estructuras (Figura 22). A continuación, se aplicó sobre los chips el proceso de *spin-coating* empleando una disolución de concentración 10^{-2} M, donde las condiciones utilizadas fueron un volumen de 50 μ L dispersado con una jeringuilla Hamilton de manera dinámica, con unas condiciones optimizadas de: 500 rpm y 1250 rpm/s y una duración total de 60 segundos.

Estas condiciones fueron seleccionadas a partir de los ensayos previos descritos en el apartado 5.4, donde se detalla el proceso de optimización experimental. El resultado de la formación de la monocapa sobre los chips mencionados puede verse en la Figura 22.



Figura 22. Imagen tomada con el microscopio óptico Zeiss Axio Imager de la monocapa sobre los chips tras el proceso de *spin-coating* con las condiciones experimentales previamente establecidas.

5.7. Proceso de fabricación de contactos con un espaciado menor mediante FIBID

Por experiencias previas del grupo de investigación, se ha observado que la conductividad en sistemas de monocapas moleculares no resulta apreciable cuando la distancia entre electrodos supera aproximadamente la micra. En trabajos anteriores del grupo con compuestos de la familia de los curcuminoides, se emplearon dispositivos con *gaps* grandes (superiores a 2 μm), sin obtener señales de conductividad detectables, y por ello con el fin de solventar esta limitación y posibilitar la medida de la respuesta eléctrica de las diferentes películas. En este trabajo se han preparado nuevos depósitos con distancias entre electrodos significativamente reducidas, en el rango de 140–170 nm. Esta reducción del *gap* constituye un requisito esencial para poder evaluar en el futuro de manera fiable la conductividad de los sistemas estudiados a continuación.

En la primera imagen de la Figura 23 (izquierda) se observa un dispositivo sin recubrimiento, es decir, antes de realizar el depósito de platino. En la segunda imagen (centro) se muestra el mismo dispositivo tras la deposición de Pt mediante la técnica FIBID (*Focused Ion Beam Induced Deposition*). Este proceso consiste en dirigir un haz focalizado de iones galio sobre la superficie del chip en presencia de un gas precursor que contiene platino. La interacción del haz con el gas induce la descomposición del precursor y la consecuente deposición localizada de Pt, permitiendo crecer de forma controlada un puente conductor entre los electrodos. Finalmente, en la tercera imagen (derecha), este puente se ha interrumpido deliberadamente mediante un proceso de *milling*. En este caso, el mismo haz iónico se utiliza para eliminar material previamente depositado, creando una separación definida de 162 nm entre las dos mitades del puente. Esta separación controlada es esencial para estudiar el comportamiento eléctrico y electroquímico de las películas moleculares depositadas sobre el dispositivo.

El procedimiento descrito se aplicó en un total de 24 dispositivos, generando *gaps* comprendidos entre 140 y 170 nm. En los 8 dispositivos restantes, el depósito de Pt no fue interrumpido con *milling*, con el objetivo de emplearlos como referencia y verificar la continuidad y conductividad de los puentes fabricados mediante FIBID.

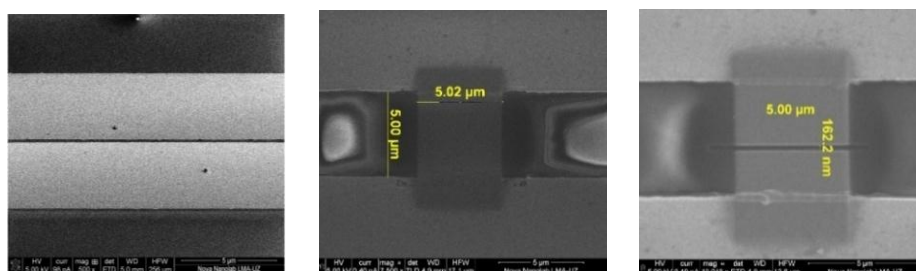


Figura 23. Imágenes de microscopía electrónica tomadas con el equipo de *Dual-Beam Nova Nanolab 200* correspondientes a la formación de los depósitos de platino sobre el chip fabricado mediante litografía óptica.

6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

A lo largo de esta memoria se ha estudiado el comportamiento de una molécula de naturaleza orgánica con vistas a su integración en dispositivos moleculares, poniendo especial atención en su capacidad para formar monocapas y películas ordenadas sobre distintos sustratos. Los resultados obtenidos permiten concluir que la molécula deposita adecuadamente sobre sustratos de oro-mica y de forma heterogénea sobre ITO. Además, como era de esperar, hemos determinado que no se quimisorbe sobre HOPG y silicio, formando solamente agregados desordenados fisisorbidos en la superficie. Con vistas a utilizar la técnica de Langmuir-Blodgett, se ha estudiado el comportamiento de la molécula en la interfase aire-agua, demostrando que presenta actividad interfacial y que forma películas de Langmuir homogéneas. Asimismo, se ha demostrado la posibilidad de generar películas delgadas mediante otras metodologías, como *spin-coating*, obteniendo películas razonablemente homogéneas, aunque desordenadas a nivel molecular. Por experiencias previas del grupo de investigación, los dispositivos que presentan un espaciado entre electrodos superior a 2 μm , son difíciles de medir. Por este motivo se ha utilizado la técnica de nanofabricación mediante microscopio de doble haz de iones y electrones para fabricar depósitos de platino que permitan dibujar el patrón de electrodos adecuado para una ulterior medida de las propiedades eléctricas de las diferentes películas depositadas mediante las técnicas descritas anteriormente.

En conjunto, este trabajo proporciona un primer escrutinio de la viabilidad de diferentes técnicas de nanofabricación y diferentes sustratos para formar películas del curcuminoide estudiado, que permitan a futuro caracterizar las propiedades eléctricas y termoeléctricas de este material en dispositivos de “grandes áreas”, tanto en el marco de la Electrónica Molecular como en el de la Electrónica Orgánica.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Fuller, C. W.; Padayatti, P. S.; Abderrahim, H.; Adamiak, L.; Alagar, N.; Ananthapadmanabhan, N.; Baek, J.; Chinni, S.; Choi, C.; Delaney, K. J.; Dubielzig, R.; Frkanec, J.; Garcia, C.; Gardner, C.; Gebhardt, D.; Geiser, T.; Gutierrez, Z.; Hall, D. A.; Hodges, A. P.; Hou, G.; Jain, S.; Jones, T.; Lobaton, R.; Majzik, Z.; Marte, A.; Mohan, P.; II, P. M.; Mudondo, P.; Mullinix, J.; Nguyen, T.; Ollinger, F.; Orr, S.; Ouyang, Y.; Pan, P.; Park, N.; Porras, D.; Prabhu, K.; Reese, C.; Ruel, T.; Sauerbrey, T.; Sawyer, J. R.; Sinha, P.; Tu, J.; Venkatesh, A. G.; VijayKumar, S.; Zheng, L.; Jin, S.; Tour, J. M.; Church, G. M.; Mola, P. W.; Merriman, B. Molecular Electronics Sensors on a Scalable Semiconductor Chip: A Platform for Single-Molecule Measurement of Binding Kinetics and Enzyme Activity. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2022**, *119* (5), e2112812119. https://doi.org/10.1073/PNAS.2112812119/SUPPL_FILE/PNAS.2112812119.SD01.XLSX.
- (2) Zhao, X.; Wang, S.; Ni, Y.; Tong, Y.; Tang, Q.; Liu, Y. High-Performance Full-Photolithographic Top-Contact Conformable Organic Transistors for Soft Electronics. *Advanced Science* **2021**, *8* (9), 2004050. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202004050>.
- (3) Rivero, C. La Evolución De Los Dispositivos Electrónicos Y Su Impacto En La Sociedad Actual. April 3, 2023. <https://papers.ssrn.com/abstract=4409933> (accessed 2025-09-09).
- (4) Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers. *Chem Phys Lett* **1974**, *29* (2), 277–283. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1).
- (5) Yang, Y. Morfología y Propiedades Estructurales de Monocapas Con Aplicaciones Biotecnológicas.
- (6) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J Am Chem Soc* **1983**, *105* (13), 4481–4483. https://doi.org/10.1021/JA00351A063/ASSET/JA00351A063.FP.PNG_V03.
- (7) Science 1989.
- (8) Chen, Z.; Grace, I. M.; Woltering, S. L.; Chen, L.; Gee, A.; Baugh, J.; Briggs, G. A. D.; Bogani, L.; Mol, J. A.; Lambert, C. J.; Anderson, H. L.; Thomas, J. O. Quantum Interference Enhances the Performance of Single-Molecule Transistors. *Nature Nanotechnology* **2024**, *19* (7), 986–992. <https://doi.org/10.1038/s41565-024-01633-1>.
- (9) Singhal, A.; Saini, U.; Chopra, B.; Dhingra, A. K.; Jain, A.; Chaudhary, J. UV-Visible Spectroscopy: A Review on Its Pharmaceutical and Bio-Allied Sciences Applications. *Curr Pharm Anal* **2024**, *20* (3), 161–177. <https://doi.org/10.2174/0115734129300562240408042614/CITE/REFWORKS>.
- (10) Vogt, C.; Wondergem, C. S.; Weckhuysen, B. M. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. *Springer Handbooks* **2023**, 237–264. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_11.

- (11) Mänteles, W.; Deniz, E. UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2017**, *173*, 965–968. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2016.09.037>.
- (12) Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martín, S. Nanofabrication Techniques of Highly Organized Monolayers Sandwiched between Two Electrodes for Molecular Electronics. *Nanofabrication* **2014**, *1* (1). <https://doi.org/10.2478/nanofab-2014-0010>.
- (13) *Bandeja de Langmuir. / Download Scientific Diagram.* https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Bandeja-de-Langmuir_fig1_282723213 (accessed 2025-09-06).
- (14) Javier Bonet Aletá. *Nanofabricación de dispositivos electrónicos basados en compuestos organo-organometálicos - Repositorio Institucional de Documentos.* <https://zaguan.unizar.es/record/77827> (accessed 2025-09-06).
- (15) Tajuelo Rodríguez, J. Reología Interfacial: Técnicas Macro y Microscópicas y Su Aplicación a La Caracterización de Monocapas de Langmuir. **2016**.
- (16) *Research Crystals 1 inch (25.4mm) | INFICON.* <https://www.inficon.com/en/products/thin-film-technology/research-crystals-1-inch-254mm> (accessed 2025-09-09).
- (17) Miguel Ballesteros Ospina, L.; Elena Londoño López, M. COMPARACIÓN DE SUPERFICIES MODIFICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOLITOGRAFÍA DPN (DIP PEN NANOLITHOGRAPHY) EN SUSTRATOS DE ORO ESCUELA DE INGENIERÍA DE ANTIOQUIA INGENIERÍA MECATRÓNICA ENVIGADO 2013.
- (18) Li, M.; Yin, B.; Wang, B.; Hu, W.; Cheng, J.; Gao, C.; Li, Z.; Xu, Y.; Yang, C.; Xie, X.; Guo, J.; Zhao, C.; Wang, J.; Gao, X.; Zhang, Y.; Zhou, J.; Yang, Z.; Migliore, A.; Jia, C.; Guo, X. Atomically Precise Construction of Uniform Single-Molecule Junctions for Molecular Electronics. *Nature Communications* **2025**, *16*:1 **2025**, *16* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-63113-x>.
- (19) *Atomic Force Microscopy (AFM) - WITec Raman Imaging - Oxford Instruments.* <https://raman.oxinst.com/techniques/scanning-probe-microscopy> (accessed 2025-09-09).
- (20) Sharma, A.; Masoumi, S.; Gedefaw, D.; O’Shaughnessy, S.; Baran, D.; Pakdel, A. Flexible Solar and Thermal Energy Conversion Devices: Organic Photovoltaics (OPVs), Organic Thermoelectric Generators (OTEGs) and Hybrid PV-TEG Systems. *Appl Mater Today* **2022**, *29*, 101614. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2022.101614>.
- (21) *Spin Coating | Coating & Dispensing Methods | Coating & Dispensing Technology | KEYENCE America.* <https://www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp> (accessed 2025-09-09).
- (22) Mendhe, A. C. Spin Coating: Easy Technique for Thin Films. *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications* **2023**, 387–424. https://doi.org/10.1007/978-981-99-0961-2_9.
- (23) *Dual Beam | Equipos de doble haz | LMA.* <https://lma.unizar.es/dual-beam/> (accessed 2025-09-13).

- (24) Cao, R. Obtención de Nanodispositivos a Partir Del Autoensamblaje de Mono y Multicapas Sobre Superficies de Oro y Plata.
- (25) Balladares, J. D.; Gonzales, ;; Toque-Huamán, E. Experiments to Illustrate the Resonance Frequency in a Quartz Crystal Microbalance with Low Cost Materials. https://doi.org/10.25267/REV_EUREKA_ENSEN_DIVULG_CIENC.2024.V21.I2.2201.
- (26) Lorenzo, A. H. Nanofabricación de Estructuras Bidimensionales Con Aplicaciones En Electrónica Molecular. *zagan.unizar.es*.

ANEXOS

SUSTRATOS

A continuación, se describen de forma detallada los sustratos utilizados a lo largo de esta memoria:

QCM (Microbalanza de Cristal de Cuarzo)

La microbalanza de cristal de cuarzo es un dispositivo piezoeléctrico de alta sensibilidad, ampliamente utilizado para la detección de cambios de masa sobre una superficie. Los sustratos de QCM empleados en este trabajo están compuestos por un disco de cuarzo con electrodos de oro a través de los cuales se aplica un voltaje alterno que induce la vibración del cuarzo a su frecuencia de resonancia. La adsorción de masa sobre su superficie produce un cambio en la frecuencia de resonancia, lo que permite cuantificar la masa depositada usando la ecuación de Sauerbrey²⁵. Este tipo de sustrato es especialmente útil para cuantificar fenómenos de adsorción y formación de capas delgadas.

HOPG (Grafito Pirolítico Altamente Orientado)

Es una forma de grafito de elevada pureza, obtenida mediante un proceso de recristalización a alta presión y temperatura. Este tratamiento da lugar a una estructura altamente ordenada, en la que las capas de átomos de carbono se apilan de forma regular.

Una de sus principales características es la obtención de una superficie extremadamente lisa, especialmente tras la exfoliación mecánica. Este procedimiento permite eliminar las capas superiores, exponiendo una nueva superficie limpia y estructuralmente plana. Precisamente, esta superficie es la que se emplea como sustrato en numerosos estudios de adsorción y caracterización superficial, ya que proporciona una base ideal, homogénea y bien definida desde el punto de vista atómico.² Además, el material es conductor, por lo que podría usarse también como electrodo inferior en la fabricación de los dispositivos.

Oro-mica

La mica es un material aislante y químicamente inerte que presenta grandes terrazas atómicamente planas, lo que la convierte en un sustrato adecuado para el crecimiento de metales. Sobre su superficie es posible depositar una fina capa de oro, dando lugar al sustrato oro-mica. Esta combina la uniformidad y planitud inherentes a la mica con la excelente conductividad y compatibilidad electrónica del oro, resultando especialmente útil en aplicaciones de caracterización y dispositivos electrónicos.

ITO (Indium Tin Oxide)

Es un material compuesto por óxido de indio dopado con estaño, depositado en forma de película delgada sobre un soporte de vidrio. El ITO es, por tanto, un buen conductor eléctrico, ampliamente utilizado en microelectrónica debido a sus propiedades eléctricas y a su transparencia en el rango de la radiación visible. En el apartado 4.3.2 de esta memoria, se detalla con mayor profundidad el tratamiento del sustrato ITO, abordando sus características específicas y su relevancia.

Silicio

El silicio es un material semiconductor, utilizado de forma sistemática en micro y nanoelectrónica debido a sus propiedades eléctricas, pureza y la posibilidad de controlar de forma exhaustiva su

dopado. Para este trabajo hemos utilizado obleas de silicio monocristalino, con una superficie muy plana.

Chip litografiado

El chip fabricado mediante litografía óptica presenta un patrón de electrodos con un espaciado en el rango de varias micras, diseñado para facilitar el estudio de propiedades eléctricas y de transporte en sistemas de pequeña escala.

TECNICAS

Microscopía de ángulo de Brewster (BAM)

La microscopía de ángulo de Brewster (BAM, por sus siglas en inglés *Brewster Angle Microscopy*) es una técnica óptica que permite la observación de películas formadas sobre la superficie de un líquido o de un sólido, incluso cuando estas presentan dimensiones nanométricas. Su uso es frecuente en el estudio de las películas de Langmuir, formadas por la extensión de las moléculas orgánicas sobre una subfase acuosa.²⁶

En este trabajo, dicha técnica se ha empleado para el análisis *in situ* de la monocapa formada en la interfase aire-agua, lo cual ha permitido observar su morfología y evolución durante el proceso de compresión.

El procedimiento consiste en dirigir un haz de luz polarizada en el plano paralelo al plano de incidencia (luz p-polarizada) hacia la interfase aire-agua, (Figura 24). Cuando el ángulo de incidencia es el ángulo de Brewster toda la luz incidente se transmite a través de la superficie sin reflejarse, por lo que el detector del microscopio no recibe señal alguna, generando una imagen completamente negra. En el caso de la interfase aire-agua, este ángulo es de 53° , y se mantiene constante durante la observación.

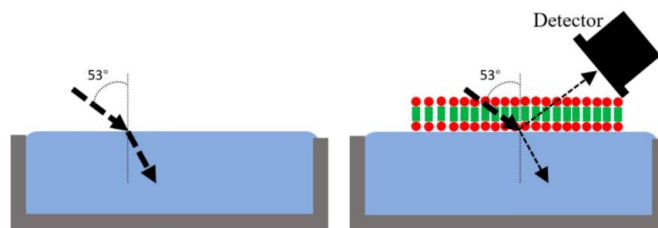


Figura 24. Ilustración del principio de funcionamiento de la microscopía de ángulo de Brewster (BAM).

Al ir reduciendo paulatinamente el área disponible por molécula el índice de refracción del sistema se modifica como consecuencia de la creación de una nueva interfase (agua-aire-moléculas). Esta variación provoca que la luz p-polarizada comience a reflejarse (manteniéndose constante el ángulo de incidencia) en las regiones donde ya se ha formado la monocapa, haciendo posible su visualización a través del microscopio. Así, las imágenes obtenidas mediante BAM proporcionan información visual detallada sobre las distintas fases de la película de Langmuir, la aparición de estructuras organizadas y el eventual colapso de la película.