



Universidad
Zaragoza



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

Nanofabricación de estructuras bidimensionales para dispositivos electrónicos moleculares

Trabajo de fin de grado

Autor:

Diego Knetter Roche

Directores:

Dr. Santiago Martín Soláns

José María Bonastre Álvarez

Zaragoza, 10 de julio de 2024

Índice

1. Resumen/Abstract.....	III
2. Introducción.....	1
3. Objetivos y planteamientos del trabajo.....	3
4. Parte experimental.....	4
4.1 Material.....	4
4.1.1 Compuesto objeto de estudio.....	4
4.1.2 Tipos de sustratos y reactivos empleados.....	4
4.2 Técnicas empleadas en la fabricación de monocapas.....	5
4.2.1 Técnica de autoensamblaje (SA).....	5
4.2.2 Técnica de Langmuir-Blodgett (LB).....	5
4.3 Técnicas de caracterización en disolución.....	6
4.3.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.....	6
4.4 Técnicas de caracterización en la interfase aire-agua.....	7
4.4.1 Isotermas de presión superficial frente a área por molécula.....	7
4.4.2 Isotermas de potencial superficial frente a área por molécula.....	7
4.4.3 Microscopia del ángulo de Brewster (BAM).....	8
4.5 Técnicas de caracterización en superficie.....	9
4.5.1 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	9
4.5.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	9
4.5.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	10
5. Resultados y discusión.....	11
5.1 Estudio en disolución.....	11
5.2 Fabricación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett (LB).....	13
5.2.1 Isotermas de presión superficial frente a área por molécula.....	13
5.2.2 Isotermas de potencial superficial frente a área por molécula.....	14
5.2.3 Microscopia del ángulo de Brewster (BAM).....	15
5.2.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	16
5.2.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	19
5.3 Fabricación y caracterización de películas autoensambladas (SAM).....	22
5.3.1 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	22
5.3.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	23
5.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	24
6. Conclusiones.....	25
7. Bibliografía.....	27

1. Resumen

Los dispositivos electrónicos se han convertido en una parte indispensable de nuestras vidas. La demanda por dispositivos de menor tamaño, mayor capacidad de almacenamiento y un rendimiento superior, impulsa la investigación y el desarrollo de alternativas innovadoras que satisfagan estas demandas.

La electrónica molecular surge como una tecnología prometedora para solventar estos desafíos. Se basa en el uso de moléculas individuales o ensamblajes moleculares (o monocapas) unidos a electrodos metálicos para actuar como componentes electrónicos. La electrónica molecular ofrece la posibilidad de alcanzar niveles de miniaturización sin precedentes, además de superar las limitaciones que presentan las tecnologías actuales.

En este trabajo de fin de grado se va a evaluar la viabilidad de un nuevo compuesto, que llamaremos compuesto **1**, para la fabricación de monocapas con las propiedades adecuadas para su posible aplicación en electrónica molecular. Se hará uso de dos técnicas de fabricación: Langmuir-Blodgett (LB) y el autoensamblaje (SA). Igualmente, se emplearán varias técnicas de caracterización que permitirán analizar la morfología y composición de las monocapas obtenidas. Se ha demostrado que tanto la técnica de LB como la de autoensamblaje dan lugar a la formación de monocapas. Sin embargo, la técnica LB permite un control más fino de la organización de las moléculas, incluso hasta conseguir formar fibras de gran tamaño.

Abstract

Electronic devices have become an indispensable part of our lives. The demand for smaller devices with higher storage capacity and superior performance is driving research and development of innovative alternatives which overcoming these demands.

Molecular electronics emerges as a promising technology to address these challenges. It is based on the use of individual molecules or molecular assemblies (or monolayers) attached to metal electrodes to be used as electronic components. Molecular electronics offers the possibility of achieving unprecedented levels of miniaturization, in addition to overcoming the limitations of current technologies.

In this bachelor's degree final project, the viability of a new compound, labelled compound **1**, will be evaluated for the manufacture of monolayers with the appropriate properties for their possible application in molecular electronics. We employ two manufacturing techniques: Langmuir-Blodgett (LB) or self-assembly (SAM). In addition, several characterization techniques to analyze the morphology and composition of the obtained monolayers. It has been shown that both LB and self-assembly form monolayers. However, LB allows for finer control of the assembly of the molecules, even to the point of forming large fibers.

2. Introducción

El mundo contemporáneo está intrínsecamente ligado a los dispositivos electrónicos. Estos pueden tener un uso particular como los teléfonos móviles o portátiles o ser empleados en distintas ramas industriales para el desarrollo de nuestra sociedad.

Es innegable que estos dispositivos han modificado la manera en que nos comunicamos, trabajamos e incluso la forma en que nos relacionamos con el mundo que nos rodea.

De la misma forma que nosotros nos adaptamos a una sociedad cambiante, necesitamos que estos dispositivos electrónicos nos acompañen y sigan evolucionando. Estas innovaciones vienen dadas por la combinación de continuar con el proceso de miniaturización, el uso de nuevos materiales y la aplicación de tecnologías emergentes, como la litografía ultravioleta extrema.¹

La demanda por dispositivos con un desempeño superior y mayor capacidad de almacenamiento, son puntos clave para el progreso en la industria electrónica. En 1965, Gordon Moore, cofundador de Intel, predijo un crecimiento exponencial en la densidad de los transistores incorporados en un dispositivo. Esta predicción, conocida como la Ley de Moore, lleva cumpliéndose las últimas décadas.² En 1971 se empleaban procesadores con 2300 transistores mientras que en la actualidad contamos con microprocesadores con más de 700 millones de transistores, en el caso del Core i7. Con el auge de la inteligencia artificial y la computación son necesarios equipos cada vez más potentes, superando con creces los 200.000 millones de transistores en microchip Blackwell de Nvidia en 2024³.

La ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*), fundada en 1998, era una iniciativa colaborativa integrada por fabricantes de semiconductores e investigadores. Esta organización planteó dos puntos a seguir en relación con la Ley de Moore: continuar la miniaturización de todos los componentes de los chips, “*More Moore*”, y explorar más allá de los límites que impone la Ley de Moore, “*More than Moore*”.⁴

El movimiento “*More than Moore*” ha abierto camino a nuevas fronteras como la nanotecnología, donde los nanomateriales se han convertido en piezas clave en la construcción de dispositivos en escalas nanométricas. Actualmente la tecnología CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*) sigue siendo la más empleada en la fabricación de dispositivos electrónicos de Silicio. Sin embargo, superar retos como la barrera de los 3nm y la temperatura que alcanzan los chips en esa escala, limita el uso de estos dispositivos a la vez que el silicio pierde sus propiedades conductoras.⁵

Estas limitaciones llevan a buscar alternativas y soluciones, siendo una de ellas la electrónica molecular, un campo multidisciplinar donde convergen la química, la física y la ingeniería electrónica. Dentro de la electrónica molecular se exploran dos líneas de trabajo: el uso de moléculas individuales como componentes activos de dispositivos electrónicos (*single-molecule devices*)⁶ y la aplicación de ensamblados moleculares organizados (*large-area devices*). Ambas aproximaciones permitirían continuar con el proceso de miniaturización debido al tamaño de las moléculas (menos de 1 nm), con el consiguiente aumento del rendimiento y menor consumo energético.⁷

Además, se pueden sintetizar moléculas con propiedades específicas (grupos de anclaje, esqueleto molecular, ligandos...) en función de la aplicación deseada; cumpliendo así la tendencia *More than Moore*.⁸

Para construir estos dispositivos moleculares, es necesario insertar las moléculas entre electrodos metálicos, formando estructuras laminares donde tendrá lugar un intercambio de corriente entre los electrodos (**figura 1**). A nivel de laboratorio es posible trabajar tanto con una única molécula, como con ensamblajes moleculares (o monocapa). Sin embargo, la dificultad a la hora de incorporar moléculas aisladas en dispositivos hace inviable esta línea con la tecnología actual. Por el contrario, el trabajo con monocapas facilita en gran medida este proceso, permitiendo potencialmente llevarlo a escala industrial.

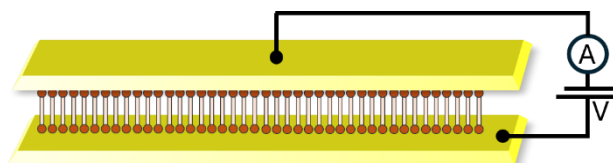


Figura 1 Esquema de un dispositivo electrónico molecular de tipo sándwich.

La interacción molécula-electrodo juega un papel crucial en la electrónica molecular. La naturaleza de las moléculas afecta de forma significativa la capacidad de transportar carga eléctrica.⁹ Por ello, se investigan principalmente moléculas orgánicas, donde los grupos de anclaje más comunes son los tioles (SH), los ácidos carboxílicos (COOH) o las aminas (NH₂). Seleccionar correctamente el grupo de anclaje idóneo es crucial ya que determina la estabilidad de la unión molécula-electrodo, así como la orientación de las moléculas en el electrodo.

Igualmente, la búsqueda de nuevas moléculas con mayor conductividad, debido a sus propiedades intrínsecas o por las propias interacciones entre ellas es un área de investigación activa.¹⁰ Ha surgido así recientemente el interés en compuestos derivados del dicetopirrolpirrol o el índigo, aceptores electrónicos cuya aplicación ha sido probada ampliamente en electrónica orgánica. En esa línea, se han usado como materiales orgánicos semiconductores en celdas solares, transistores, LEDs, entre otras aplicaciones.^{11,12} Sus excelentes propiedades de transporte de carga surgen por su estructura altamente conjugada y su combinación con grupos dadores para formar sistemas dador-aceptor-dador (D-A-D). De forma que, según el grupo dador empleado, se puede influir en el *band gap* molecular, la geometría de la molécula, y su organización en fases condensadas, como en ensamblados moleculares.

En este trabajo se va a estudiar la aplicación de una molécula derivada del índigo, el diazoisóíndigo, que posee una estructura altamente conjugada de tipo D-A-D al combinarse con dos grupos piridina. Se estudiará su organización en la interfase aire-agua, y posteriormente su ensamblaje en sustratos metálicos por medio de la técnica de Langmuir-Blodgett y el autoensamblaje.

3. Objetivos y planteamientos del trabajo

3.1 Objetivos académicos: El trabajo de fin de grado tiene como objetivo demostrar las competencias adquiridas por el estudiante a lo largo del grado, mostrando su capacidad de:

- Desenvolverse con suficiencia en el laboratorio.
- Búsqueda de bibliografía científica de forma clara y rigurosa.
- Redactar una memoria que demuestre los conocimientos adquiridos en la elaboración del trabajo.
- Defender la memoria ante un tribunal.

3.2 Objetivos didácticos: Este trabajo también busca aportar conocimientos y habilidades que sirvan al estudiante en el futuro:

- Autonomía en el trabajo de laboratorio.
- Integración en el entorno de un grupo de investigación científica.
- Conocimientos específicos sobre nanoestructuras y fenómenos superficiales:
 - Técnicas de Langmuir-Blodgett y autoensamblaje para la fabricación de monocapas.
 - Técnicas de caracterización superficial.
 - Familiarización con la metodología y el equipo de trabajo en un laboratorio de investigación nanotecnológico.

3.3 Objetivos científicos: El objetivo de este trabajo es investigar las ventajas del uso de compuestos orgánicos como cuerpo de dispositivos electrónicos; y más concretamente:

- Su capacidad de formar monocapas uniformes y homogéneas.
- La posibilidad de transferir las monocapas a sustratos metálicos de forma eficiente.
- La capacidad de formar enlaces estables metal-molécula.

3.4 Planteamiento del trabajo: El procedimiento consiste en formar una monocapa del compuesto y transferirla a un sustrato para posteriormente caracterizar el tipo de unión molécula-sustrato:

- El primer paso consiste en conseguir una monocapa uniforme y homogénea del compuesto orgánico empleando la técnica de Langmuir-Blodgett. Para ello se deben optimizar las condiciones de preparación, como la concentración en disolución, volumen de dispersión y presión de transferencia.
- El segundo paso es la caracterización de la monocapa que ha sido transferida sobre el sustrato, para comprobar que la transferencia ha sido correcta y cuáles son los grupos funcionales que se ven implicados en la interacción con el sustrato. También se emplea la técnica de autoensamblaje para comprobar si la técnica empleada influye en la orientación que adopta la monocapa.
- Finalmente se compararán los resultados obtenidos y se expondrán las conclusiones pertinentes.

4. Parte experimental

4.1 Material

4.1.1 Compuesto objeto de estudio

El compuesto estudiado en este TFG ha sido sintetizado por la Dra. Eva María García Frutos, del Instituto de Ciencias Materiales de Madrid. Esta molécula, denominada compuesto **1**, presenta dos cadenas alquílicas de 4 carbonos; unidas a un grupo diazaaisoindigo por los átomos de nitrógeno de las lactamas. La distancia entre los últimos carbonos de cada cadena alquílica es de 1.35 nm. La estructura de la molécula se muestra en la **figura 2**. Macroscópicamente es un sólido rojo, con un peso molecular de 376,19 g/mol y una.¹³

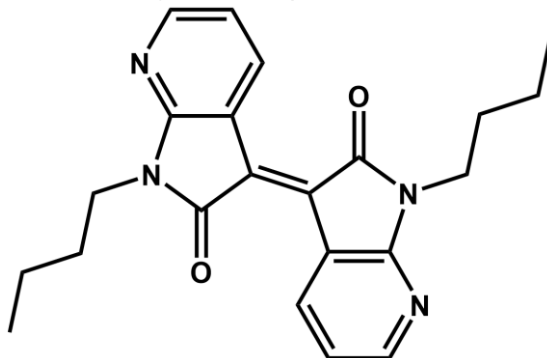


Figura 2. Estructura del compuesto empleado en el TFG. Compuesto **1**.

Esta molécula pertenece a la familia de los isoindigo, compuestos orgánicos empleados en una variedad de aplicaciones, principalmente en la fabricación de tintes y pigmentos en la industria textil. Pero también, dado su esqueleto altamente conjugado, es de interés para su uso como componente principal en el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares, campo en el que ha sido investigado y objetivo principal de este TFG.

En el caso de **1**, tenemos un isoindigo modificado, donde la incorporación de dos piridinas (dadores electrónicos) forma un sistema D-A-D. Además, la atracción electrostática entre el carbonilo y el hidrógeno en cuarta posición produce una mayor planaridad en comparación con otros derivados del isoindigo. Esto puede favorecer su ensamblaje en sustratos, el empaquetamiento entre moléculas y la transferencia de carga en el plano.

4.1.2 Sustratos y reactivos empleados

Tabla 1: Diferentes sustratos empleados en este trabajo

Sustrato	Técnica Caracterización	Limpieza	Datos comerciales
Oro-mica	XPS y AFM	Lavado con etanol, secado con N ₂	Georg Albert www.georg-albert- pvd.de
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo	Lavado con CHCl ₃ (1 hora), secado con N ₂	QCM 25, Stanford Research Systems

Tabla 2: Reactivos empleados en este trabajo

Reactivo	Uso	Datos comerciales	CAS
Cloroformo	Limpieza y disolvente	Sigma-Aldrich 99 %, estabilizado con EtOH 1 %	67-66-3
Acetona	Limpieza	Panreac, QP, 99.5 %	67-64-1
Etanol	Limpieza	Panreac, absoluto, 99.5 %	64-17-5
Nitrógeno	Secado	Linde, 99.9 %	7727-37-9

4.2 Técnicas empleadas en la fabricación de monocapas

4.2.1 Técnica de autoensamblaje (self assembly, SA)¹⁴

En la técnica de autoensamblaje, se prepara una disolución del compuesto de interés a una concentración determinada, asegurando que el compuesto queda completamente disuelto. Después de un tiempo de incubación, se forma una monocapa debido a la interacción específica, quimisorción, entre la molécula y el sustrato.

El proceso de autoensamblaje está controlado principalmente por la afinidad química existente entre determinados grupos de las moléculas (grupos de anclaje) y la composición del propio sustrato. Las interacciones S-Au y N-Au han sido las más estudiadas debido a las fuertes uniones que forman ambos elementos con el oro. Así, los grupos funcionales más empleados como grupos de anclaje son tioles (S-H), tioacetatos (S-Ac), metil-tioéter (-SMe), piridinas (C₅H₄N) o aminas (NH₂).¹⁵ La interacción S-Au es la más estudiada y comúnmente empleada en la fabricación de monocapas por autoensamblaje, debido a la fuerte unión covalente que forma el azufre con el oro del sustrato. Como alternativa al S-Au se ha estudiado la interacción N-Au, el enlace entre el nitrógeno y el oro ofrece un acoplamiento electrónico más definido, resistente a la oxidación, aunque puede ser menos conductor.¹⁶

Es un método sencillo, con bajo coste de producción, relativamente rápido y no requiere equipamiento especializado. A pesar de ello, no es un método perfecto y cuenta con algunos inconvenientes. Las moléculas son atraídas por su afinidad química con la superficie del sustrato, por lo que, en caso de tener varios puntos de anclaje, es complicado determinar cuál de ellos será el que queda unido. También puede variar el ángulo con el que quedan ancladas al sustrato, modificando el nivel de empaquetamiento.¹⁷

4.2.2 Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)¹⁸

En esta técnica, las monocapas se forman en primer lugar en la interfase aire-agua en un recipiente hidrófobo llamado cuba de Langmuir, y son posteriormente transferidas sobre sustratos sólidos. Las moléculas empleadas son anfifílicas, con una parte hidrófila que interacciona con el agua, y una parte hidrófoba que se orienta de forma opuesta.

Previamente, se prepara una disolución de la molécula en un disolvente adecuado, es decir, volátil e insoluble con el líquido de la interfase; normalmente se emplea cloroformo.

A continuación, se dispersa gota a gota lentamente un volumen de la disolución de concentración conocida sobre la subfase (normalmente agua o una disolución acuosa), para que la dispersión sea equitativa y no queden moléculas acumuladas en una misma zona. Tras un periodo de tiempo, donde se evapora todo el disolvente, las moléculas quedan retenidas en la interfase.

Posteriormente comienza el proceso de compresión, donde unas barreras hechas de teflón, un material altamente hidrófobo, comienzan a reducir el área disponible para las moléculas. Estas se van compactando y acaban interaccionando unas con otras. Dependiendo de la naturaleza de las moléculas, se verán diferentes cambios de fase. Típicamente, las moléculas se encuentran ampliamente separadas unas de otras, en un estado llamado gas, y al comprimirlas evolucionan a otro llamado líquido expandido, pasando al ir cerrando las barreras a un estado líquido comprimido. A continuación, terminan adoptando un estado sólido 2D, pudiendo colapsar.¹⁹

Una vez ordenadas las moléculas con el grado de compactación deseado, estas pueden ser transferidas sobre sustratos. Estas transferencias pueden realizarse retirando un sustrato previamente sumergido en la subfase, de forma que la parte hidrófila queda unida al sustrato. Otra opción es introducir el sustrato una vez formada la película, siendo ahora la parte hidrófoba la que se orienta hacia el sustrato.

Esta técnica presenta varias ventajas con respecto al autoensamblaje. Se puede controlar la orientación de las moléculas, su grado de compactación y permite obtener multicapas. Además, el ensamblaje no queda limitado a interacciones específicas entre las moléculas y el sustrato, lo que amplía considerablemente tanto el uso de moléculas como de sustratos. Sin embargo, el proceso es más complejo, lento y difícil de llevar a una escala industrial. Por ello su uso está limitado a la investigación.

4.3. Técnicas de caracterización en disolución

4.3.1 Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia UV-Visible se basa en el análisis de los espectros de absorción o emisión de una sustancia en un intervalo de longitudes de onda, 200 a 1000nm normalmente. Esta región del espectro electromagnético es capaz de producir transiciones energéticas entre los estados electrónicos de las moléculas, por lo que se obtiene información acerca de la estructura del compuesto de interés.

El espectro de absorción mide la cantidad de luz absorbida por el compuesto. Para ello, la sustancia a analizar se introduce en una cubeta, sobre la que incide luz en un determinado rango de longitud de onda. Las moléculas absorben una parte de esta luz, la causante de las transiciones electrónicas a estados excitados, dejando pasar el resto de esta y llegando finalmente a un detector.

Con el objetivo de determinar de forma precisa la cantidad de luz que absorbe el compuesto, empleamos una cubeta de referencia que contiene únicamente el disolvente empelado, en este caso, cloroformo. De este modo, eliminamos la contribución del disolvente en la absorción de luz.

En este TFG empleamos un espectrofotómetro Varían Cary 50 Bio UV-VIS y cubetas de cuarzo de 1 cm. Todas medidas fueron realizadas con un ángulo de 90° entre la fuente de luz y el detector.

4.4 Técnicas de caracterización en la interfase aire-agua

4.4.1 Isotermas de presión superficial frente a área por molécula

Las isotermas π -A son la técnica más empleada para estudiar los procesos de ordenación de moléculas en la interfase aire-agua durante el proceso de compresión. Dentro de una fase líquida, las moléculas interactúan en todas las direcciones, esto hace que la fuerza neta que actúa sobre cada una es nula. Sin embargo, en la superficie del líquido estas se encuentran rodeadas por un menor número de moléculas, experimentando una fuerza de atracción neta hacia el interior del líquido. Por esto, los líquidos tienden a reducir su área superficial para minimizar su energía. La tensión superficial de un líquido representa la energía requerida para expandir su área superficial, es decir, llevar moléculas desde el interior del líquido a la superficie. Las unidades de la tensión superficial son trabajo por unidad de superficie que se puede expresar como fuerza partido por distancia (mN/m).

Durante la formación de monocapas medimos la presión superficial (π) (**ecuación 1**). Esto es, la diferencia entre la tensión superficial de la subfase limpia y la tensión superficial de la subfase cuando ya se han dispersado las moléculas. Al avanzar con la compresión, la tensión superficial va disminuyendo debido a las interacciones de las moléculas dispersadas con las moléculas de agua en la interfase.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

Las isotermas π -A muestran la relación entre la presión superficial y el área por molécula en la interfase aire-agua y permiten registrar los distintos cambios de fase durante la organización de las moléculas.

Para medir la presión superficial empleamos el método de la placa de Wilhelmy. Para ello, se introduce una placa lisa en la subfase aire-agua, en nuestro caso, papel de filtro con unas dimensiones concretas. Al estar sumergida, la placa experimenta diferentes fuerzas, siendo únicamente los cambios en tensión superficial los que evolucionan con el tiempo.

En este TFG se emplean dos cubas de Langmuir: una cuba NIMA 702 (100 x 720 mm²) y una KSV NIMA 2000 (120 x 775 mm²).

4.4.2 Isotermas de potencial superficial frente a área por molécula^{20,21}

La técnica de la medida del potencial superficial nos permite obtener información en el proceso de formación de la monocapa durante la compresión, debido a los cambios de orientación en los momentos dipolares de las moléculas.

Se pueden registrar simultáneamente tanto la isoterma π -A como la isoterma debida al cambio de potencial, ΔV -A. La capacidad de registrar ambas isotermas nos da una mejor

visión de cómo evoluciona tanto la estructura como la orientación de las moléculas. Además, como se verá en la parte de resultados, las isothermas ΔV - A son más sensibles a los cambios de orientación de las moléculas, complementando ampliamente la información dada por las isothermas π - A .

Se basa en sumergir en la subfase un electrodo metálico y colocamos sobre esta, lo más cerca posible, un segundo electrodo que engloba una placa vibratoria y un sensor. Las moléculas dispersadas tienen un momento dipolar propio, que afecta al potencial medido entre el electrodo sumergido y la placa vibratoria. Conforme se van cerrando las barreras y se reduce el área por molécula, tanto el momento dipolar como la orientación de las moléculas experimentan cambios, medidos con el potencial superficial de acuerdo con la expresión.

$$\Delta V = \frac{\mu}{A\epsilon\epsilon_0} \quad (2)$$

Donde μ es el momento dipolar de las moléculas, A es el área por molécula y ϵ y ϵ_0 son la permitividad eléctrica en el medio y aire, respectivamente.

Se ha usado un medidor de potencial superficial KSV-NIMA.

4.4.3 Microscopia del ángulo de Brewster (BAM)¹⁶

La microscopia del ángulo de Brewster, por sus siglas, BAM, es una técnica empleada para visualizar *in situ* la formación de monocapas de Langmuir durante el proceso de compresión.

El funcionamiento está basado en el cambio del índice de refracción de la interfase aire-agua cuando se forma una monocapa sobre ella. El BAM nos permite observar la superficie del agua, pudiendo llegar a ver la evolución del proceso de formación de la monocapa, la homogeneidad de esta y su colapso o formación de agregados 3D.

Se hace incidir un haz de luz p-polarizada con el ángulo de Brewster, en el caso de una interfase aire-agua el ángulo es de 53°, sobre la superficie de la muestra. Al principio, cuando todavía no hay moléculas dispersadas, el haz de luz no produce reflexión. Sin embargo, conforme se forma la monocapa, el índice de refracción en la superficie cambia y provoca que parte de la luz se refleje y pueda ser captada por un detector. Para poder visualizar correctamente la formación y empaquetamiento de la monocapa, se coloca una placa negra en el fondo de la cuba, de forma que absorba la luz transmitida.

En este TFG empleamos un microscopio BAM de la marca KSV-NIMA, equipado con un láser rojo ($\lambda=659$ nm) de 50 mW y analiza el haz reflejado mediante una cámara CCD que tiene una resolución de 640x480 píxeles y una resolución lateral de 12 μ m.

4.5 Técnicas de caracterización en superficie

4.5.1. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)²³

Una microbalanza de cristal de cuarzo, QCM, es un dispositivo empleado para medir con elevada precisión cambios muy pequeños de masa depositada sobre su superficie. Consiste en un cristal de cuarzo, un material piezoeléctrico capaz de comprimirse o estirarse cuando se aplica una diferencia de potencial en sus extremos.

Cuando sometemos el cristal a un campo eléctrico oscilante, este comienza a vibrar con una frecuencia determinada (frecuencia de resonancia), característica de cada material. La frecuencia de vibración es muy sensible a cambios de masa depositada sobre el cristal. Podemos determinar este cambio de masa (Δm) a partir del cambio en la frecuencia (Δf) empleando la ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta m = -C_f \cdot \Delta f \quad (3)$$

De la ecuación podemos ver que la variación en frecuencia (Hz) del cristal es proporcional a la variación de masa por unidad de área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Donde C_f , el factor de sensibilidad del cristal, normalmente toma un valor de $56,6 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2/\mu\text{g}$ para el tipo de sustrato usado en este TFG.

Midiendo la frecuencia de oscilación de la QCM antes y después de haber depositado la monocapa, esta técnica nos permite conocer con gran exactitud la cantidad de masa depositada. Además, conociendo el área del electrodo sobre el que se ha transferido y la masa de la molécula, podemos dar una estimación de la cantidad de moléculas por unidad de superficie.

El equipo usado fue una microbalanza de la marca Stanford Research Systems modelo QCM200 con un sensor QCM25, que es un disco fino de cuarzo con electrodos de oro circulares en ambas caras y cuya frecuencia fundamental de resonancia es 5 MHz.

4.5.2. Microscopia de fuerza atómica (AFM)²⁴

La microscopia de fuerza atómica se engloba dentro de las microscopias de barrido de sonda local, que se basan en la interacción de una sonda nanométrica con la superficie de un material para obtener información de sus propiedades superficiales. En el caso del AFM, las interacciones son debidas a las fuerzas atractivo-repulsivas entre la punta y la superficie de la muestra.

La punta se encuentra colocada en un soporte flexible o cantiléver, el cual sufre una deformación debido a las interacciones entre la punta y la muestra. Para detectar las interacciones de la punta con la muestra, se emplea un láser que incide sobre la superficie de la punta que es reflejado sobre un panel de fotodiodos. Dependiendo de la posición del láser reflejado sobre el panel, se puede medir el grado de deflexión del cantiléver y, por tanto, su frecuencia de oscilación.

El AFM tiene tres modos de trabajo principales: el modo de contacto, el modo de no contacto y el modo de contacto intermitente o “*tapping*”.

En el modo de contacto, la punta del AFM está en contacto constante con la muestra por lo que el cantiléver experimenta una deflexión vertical como consecuencia de las interacciones punta-muestra. Sin embargo, no fue el modo principal empleado en este trabajo, ya que el contacto constante sobre películas orgánicas (superficies “blandas”) daña la muestra.

En este TFG trabajamos con el modo “*tapping*”, donde la punta realiza un contacto intermitente con la muestra y se encuentra a una distancia de la superficie donde dominan las fuerzas atractivas. El cantiléver se hace vibrar a una frecuencia próxima a la frecuencia de resonancia, midiéndose los cambios en la frecuencia de oscilación debido a las interacciones con la muestra. Durante la medida, la punta corrige su posición para mantener la frecuencia de oscilación inicial. Es un modo menos invasivo y más adecuado en el estudio de muestras blandas. Esta técnica también permite conocer el espesor de las monocapas, mediante el modo “rascado”.

Se ha usado un AFM Multimode 8, perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza (LMA), provisto de una unidad de control Nanoscope V de Veeco. Las imágenes fueron tomadas con una velocidad de 0,5-1,2 Hz en condiciones ambientales.

4.5.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, es una técnica empleada en la caracterización de superficies, de forma cuantitativa y cualitativa, siendo capaz de alcanzar los primeros 10 nanómetros de espesor de la muestra.

El funcionamiento está basado en el efecto fotoeléctrico. Un fotón con energía $h\nu$ incide sobre la superficie de una muestra, alcanzando los átomos superficiales y provocando la emisión de electrones internos. Los electrones salen expulsados y llegan a un detector, que mide la energía cinética de dichos electrones. Conociendo la energía de la radiación empleada, se puede calcular la energía de enlace de dichos electrones:

$$Ek = h\nu - EB - \Phi \quad (4)$$

Siendo Ek la energía cinética medida, $h\nu$ la energía de la radiación empleada, EB la energía de enlace de los electrones internos emitidos y Φ la función de trabajo del espectrofotómetro.

Esta técnica permite obtener información superficial de la composición química, la estructura e incluso el entorno químico diferenciando estados de oxidación. Si hablamos en concreto del estudio de películas delgadas, el XPS puede aportar información útil sobre los elementos presentes en la muestra y su entorno químico. Diferencia entre los grupos orientados y anclados en la superficie del sustrato, además de distinguir especies que están fisisorbidas en lugar de quimisorbidas.

Permite también estimar el espesor de las monocapas mediante la atenuación de la señal característica del sustrato, en nuestro caso en la región del Au4f mediante la comparación de las intensidades de señal del espectro cuando tenemos películas delgadas depositadas y cuando el sustrato está limpio, mediante la ecuación:

$$d = \lambda \cdot \sin\theta \cdot \ln \frac{I(Au)}{I} \quad (5)$$

Donde λ es la longitud de atenuación efectiva de los electrones ($4,2 \pm 0,1$ nm), θ es el ángulo de salida de los fotoelectrones (90°), $I(Au)$ e I son las intensidades del sustrato con y sin película.

En este TFG empleamos un espectrómetro Kratos AXIS Ultra DLD con una fuente de Rayos X monocromática de aluminio [Al K α (1486.6eV)] perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza (LMA). Las energías de enlace fueron referenciadas al pico C1s a 284,6 eV con el fin de compensar los efectos de carga superficial.

5. Resultados y discusión

5.1 Estudio en disolución

Para la fabricación de películas de Langmuir en la interfase aire-agua es necesario usar disoluciones de una concentración libre de la presencia de agregados 3D. Para tal fin, se realizó un estudio mediante espectroscopia UV-Visible en un rango de concentraciones entre $1,12 \cdot 10^{-4}$ M y $1 \cdot 10^{-6}$ M. Los espectros se muestran en la **figura 3**. El disolvente empleado fue cloroformo por disolver adecuadamente la molécula, y por sus propiedades que lo hacen apto para la técnica LB anteriormente explicadas.

La espectroscopia de absorción molecular se centra en las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares. Las moléculas poliatómicas suelen presentar espectros complejos, por ello, se identifican ciertos grupos moleculares con bandas de absorción características, llamados cromóforos. Estos presentan transiciones moleculares específicas, de tipo $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. En los espectros mostrados en la **figura 3** se observan bandas de absorción a 284, 329 y 477 nm; siendo esta última debido a la transferencia de carga intramolecular de las piridinas al grupo central. La familia de los isoíndigo presenta tres picos similares a los obtenidos para nuestro compuesto, diferenciándose únicamente en el segundo pico, desplazado a mayores longitudes de onda.¹³

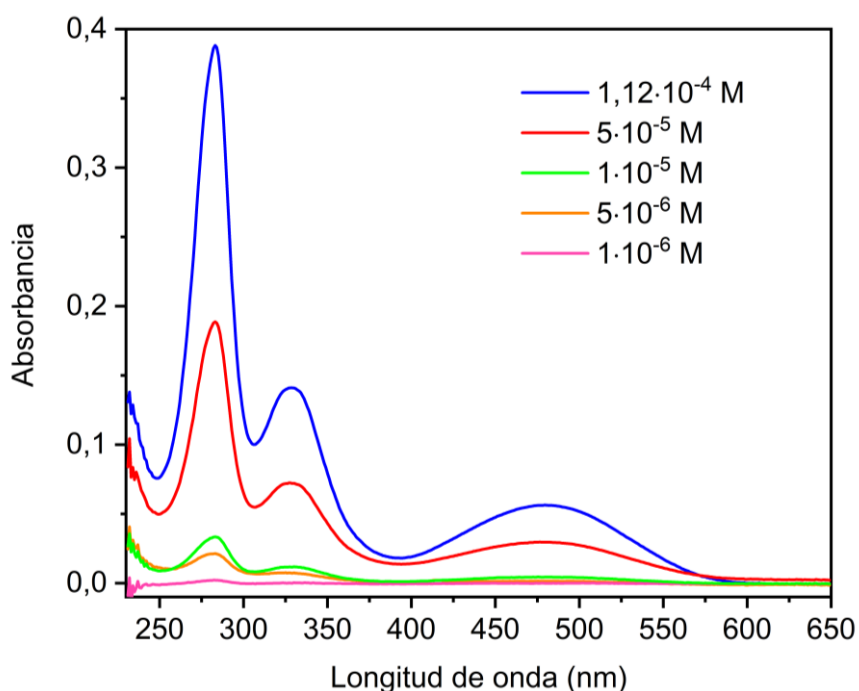


Figura 3. Espectros UV-Visible del compuesto **1** a las concentraciones indicadas

Según la ley de Lambert-Beer, la concentración del analito es directamente proporcional a la absorbancia. Sin embargo, las moléculas que se encuentran formando agregados pueden no seguir esta tendencia, ya que estas no se encuentran completamente solvatadas por el disolvente, si no interactuando unas con otras.

A continuación, representamos la absorbancia frente a la concentración, a una longitud de onda del máximo a 284 nm. Se observa que se mantiene una relación lineal hasta la concentración de $1,12 \cdot 10^{-4}$ M. (**Figura 4**)

Sabiendo que empleamos una cubeta de 1 cm y conociendo el valor de la pendiente, podemos obtener el valor del coeficiente de absortividad molar a la longitud de 284 nm; 3780,8 L/mol·cm.

Con estos resultados, buscando un compromiso entre una concentración lo suficientemente diluida que permitiese agilizar el proceso de dispersión y evitar agregados 3D en la disolución, se eligió trabajar con una concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M a la hora de formar películas LB.

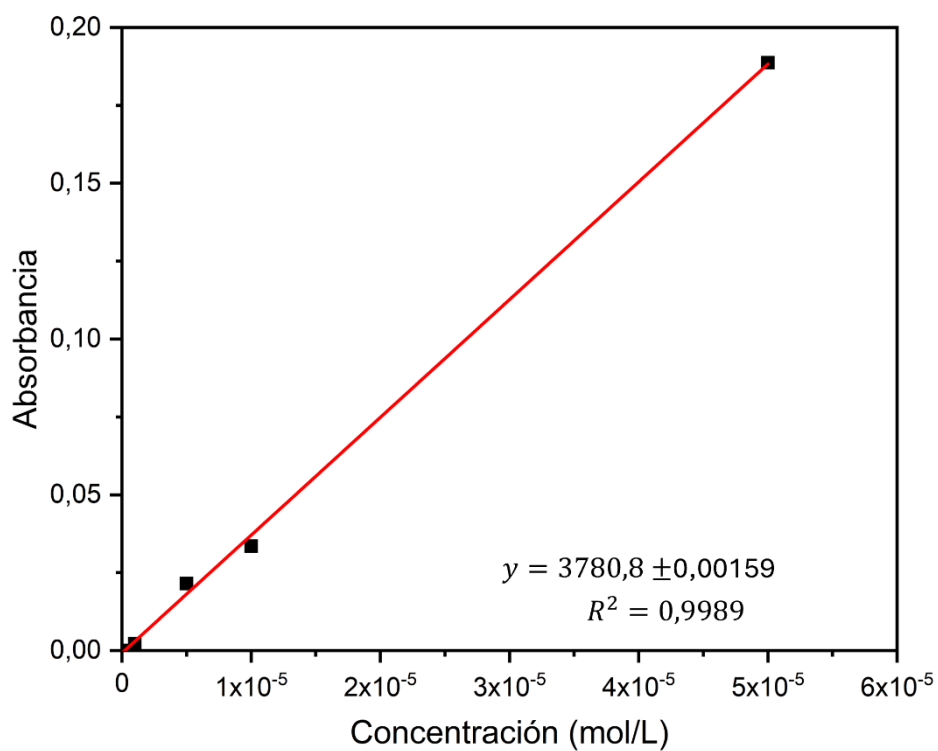


Figura 4. Representación de la absorbancia frente a la concentración a la longitud de onda de 284 nm.

5.2 Fabricación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett (LB)

5.2.1 Isotermas de presión superficial frente a área por molécula

En la **figura 5** se muestran isotermas representativas de las obtenidas al dispersar diferentes volúmenes de disolución de una concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto en cloroformo.

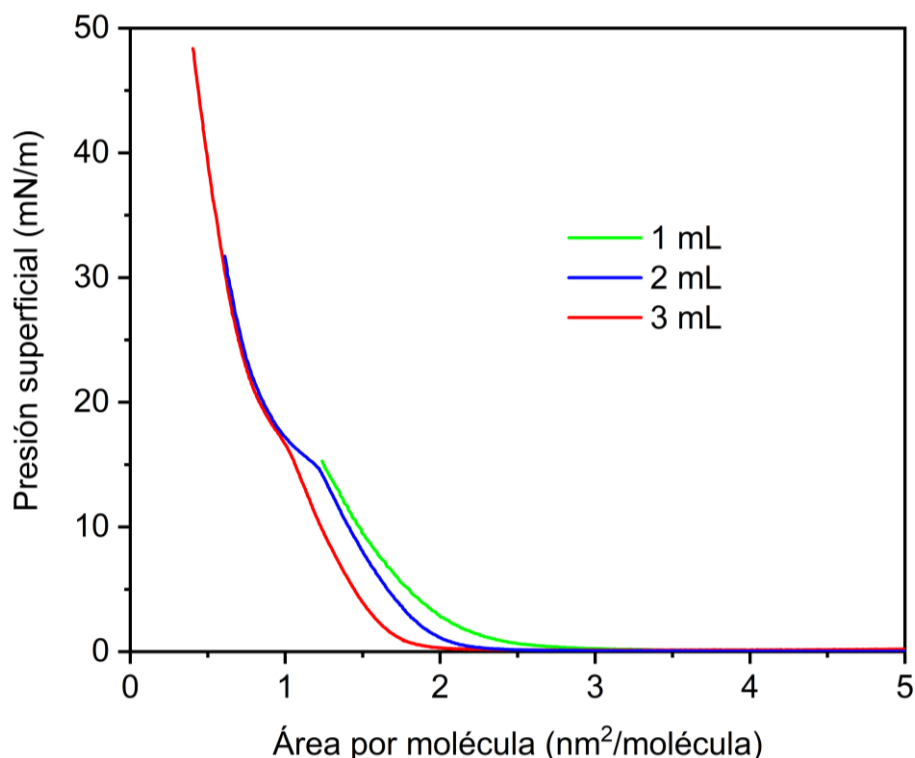


Figura 5. Isothermas de presión superficial frente a área por molécula para distintos volúmenes de una disolución $5 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto en cloroformo.

Desde 5 hasta entre 2,5 o 2 nm²/molécula las interacciones entre las moléculas es mínima, por ello la presión superficial es prácticamente cero. En el caso de la isoterma donde hemos dispersado 1 mL, a partir de 3,3 nm²/molécula la presión superficial comienza a subir manteniendo una pendiente constante, consecuencia de una mayor interacción entre moléculas, pero sólo se alcanzan valores de presión de 15 mN/m. Al dispersar 2 o 3 mL, la subida de presión es a valores ligeramente menores de área por molécula y se alcanzan valores de presión más elevados, de ahí que el volumen seleccionado para formar películas de Langmuir sea 3 mL. Para esta isoterma, se observa a 15 mN/m un cambio de pendiente, indicativo de un cambio de fase en la organización de las moléculas hacia una fase más condensada hasta alcanzar un valor de 48 mN/m.

5.2.2 Isothermas de potencial superficial frente a área por molécula

El análisis de la isoterma de potencial superficial frente al área por molécula nos revela detalles sobre la formación de la monocapa, información acerca de los cambios en el estado de agregación y los posibles cambios de orientación de las moléculas en la interfase aire-agua.

Como se ha comentado anteriormente, conforme avanza el proceso de compresión, la organización molecular aumenta y provoca cambios en la orientación de los momentos dipolares de las moléculas. Esto nos permite estudiar la formación de la monocapa en la interfase aire-agua y complementar la información obtenida de las isothermas π -A.

En la **figura 6** se muestra tanto la isoterma de potencial superficial normalizado (el potencial superficial multiplicado por el área por molécula en nm^2) como la de presión superficial frente al área por molécula. Al comparar el potencial superficial con la presión superficial, podemos apreciar la mayor sensibilidad del primero en cuanto a la reorganización o transiciones de fase de las propias moléculas.

Se observa el despegue del potencial superficial normalizado a $2,8 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ hasta $1,69 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ donde se produce una transición a una fase más condensada con un tramo de pendiente nula para posteriormente decaer el potencial superficial hasta aproximadamente $1 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ (asociado a transiciones a fase más condensadas) donde se produce un cambio de pendiente posiblemente asociado al colapso.

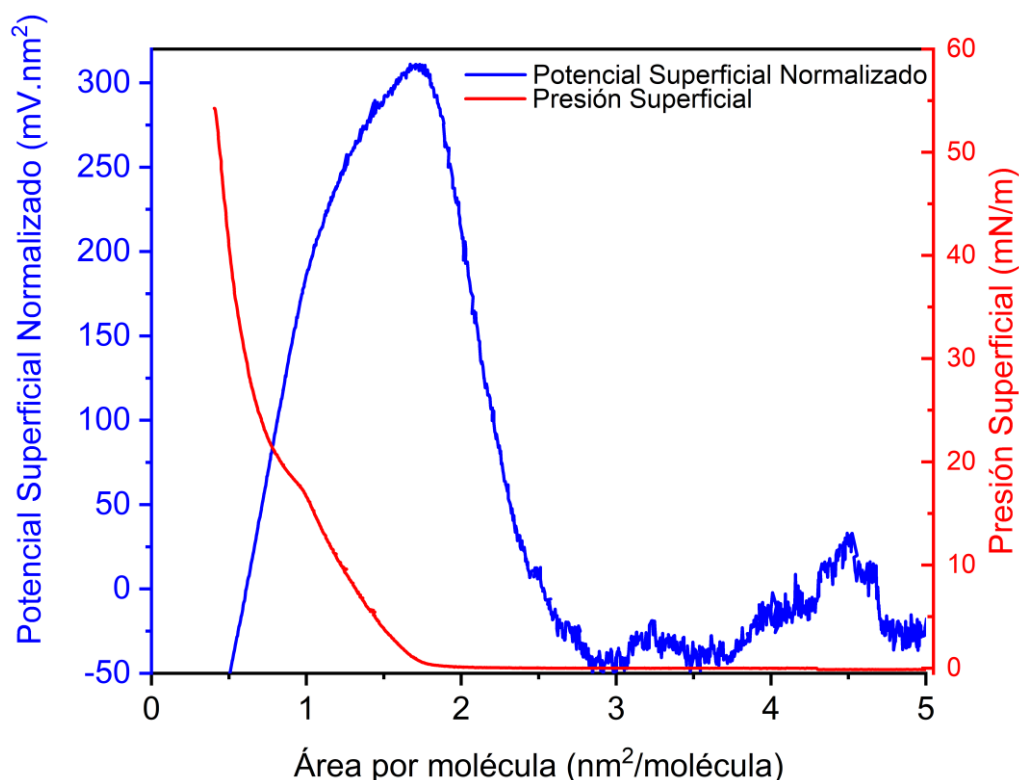


Figura 6. Isotherma de presión superficial y potencial superficial normalizado frente a área por molécula

5.2.3 Microscopia del ángulo de Brewster (BAM)

La microscopia del ángulo de Brewster nos permite observar *in situ* el proceso de formación de monocapas. Nos aporta información sobre el grado de compactación y la posible formación de agregados tridimensionales.

En la **figura 7** se muestran las distintas imágenes obtenidas durante el proceso de compresión. Desde el primer momento en que comienza a aumentar la presión superficial, a $0,1 \text{ mN/m}$, observamos la aparición de dominios moleculares que interactúan entre sí, compactándose y formando una capa cada vez más homogénea.

A medida que transcurre la compresión se observa un aumento en el brillo, observar la transición de 15,0 mN/m a 21,6 mN/m, indicando que aumenta el espesor de la monocapa formada. Aun así, no se observa un brillo homogéneo, seguramente debida a la coexistencia de varios dominios moleculares.

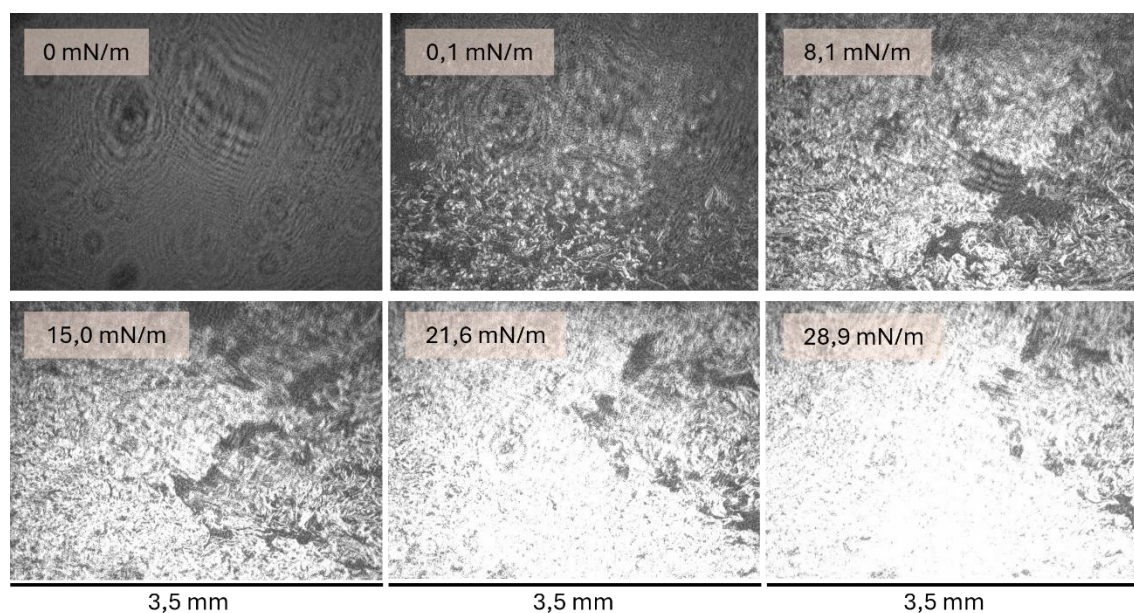


Figura 7. Imágenes tomadas por el BAM durante la compresión a las presiones indicadas

5.2.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM) nos permite caracterizar la morfología y topografía de las monocapas ensambladas. Las monocapas se transfirieron, en una primera instancia, a la presión de 10mN/m, antes del cambio de fase observado en la isoterma de presión superficial frente área.

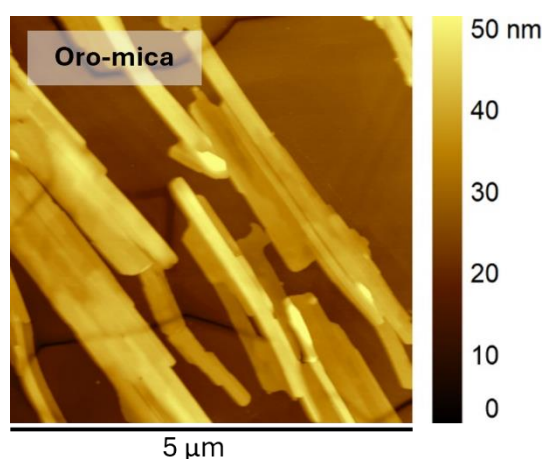


Figura 8. Imagen de AFM a la presión de transferencia de 10mN/m, para una película LB transferida sobre oro-mica.

Como se observa en la **figura 8**, a la presión de 10 mN/m se observa la formación de unas fibras planas, y entre estas, la presencia de monocapa junto con agregados de menor tamaño, como vemos en la **figura 9**, ampliación de la **figura 8**.

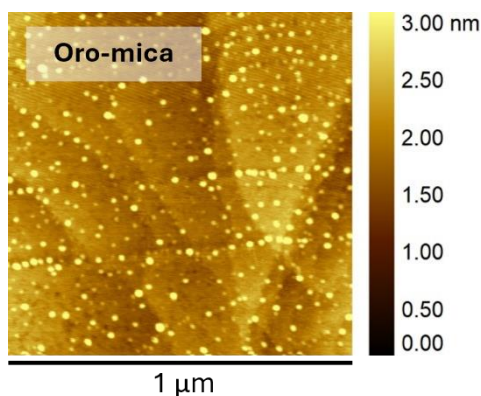


Figura 9. Imagen de AFM a la presión de transferencia de 10mN/m, para una película LB transferida sobre oro-mica, magnificación de la figura 8 en la zona sin fibras.

Se realizaron nuevas transferencias, ahora a la presión de 22 mN/m, tras el cambio de fase observado en las isotermas, **figura 10**.

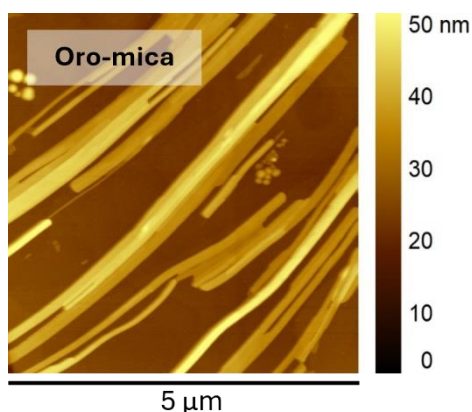


Figura 10. Imagen de AFM a la presión de transferencia de 22 mN/m, para una película LB transferida sobre oro-mica.

No se observaron diferencias significativas con las transferencias anteriores. Vuelve a observarse la aparición de fibras, aunque en mayor número y tamaño, así como la presencia de la monocapa. A fin de intentar elucidar a qué presión o, mejor dicho, a qué área por molécula se forman estas fibras o podemos obtener la formación de la monocapa sin la presencia de las fibras, se realizaron transferencias a 0 mN/m (**figura 11**), justo antes de que comience a subir la presión, a 0,25 nm²/molécula.

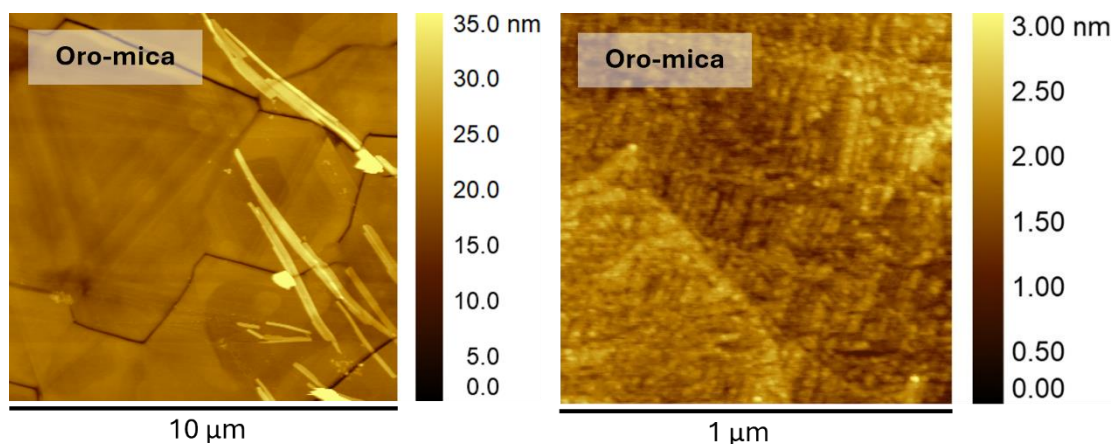


Figura 11. Imágenes de AFM a la presión de transferencia de 0 mN/m, para una película LB transferida sobre oro-mica

Observamos que a 0 mN/m hay presencia de fibras del compuesto, sin embargo, a diferencia de las fibras formadas en la transferencia a 10 y 22 mN/m, el número de estas es mucho menor. Un análisis del perfil de alturas permitió determinar el espesor de estas fibras, de entre 10 y 30 nm como podemos ver en la **figura 12**.

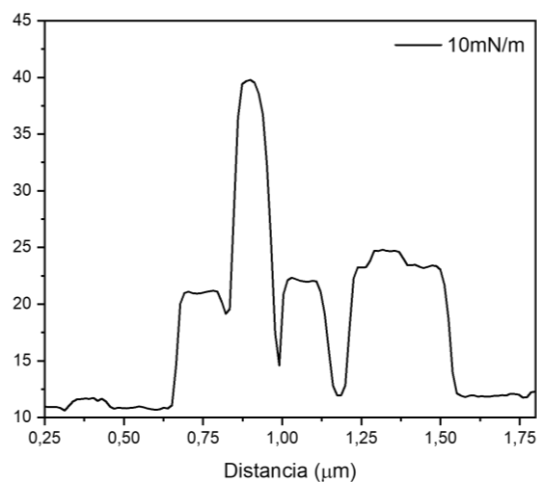


Figura 12. Perfiles de altura sobre las fibras observadas en la imagen de AFM de la Figura 8, transferida a 10 mN/m.

Por otro lado, se llevó a cabo un rascado sobre la parte del sustrato que mostraba la presencia de una capa homogénea a fin de elucidar el espesor de esta. Las diferencias de altura medidas entre el área fuera y dentro del rascado, dan valores entre 0,25 y 0,7 nm, lo que apunta a una orientación plana de las moléculas con respecto al sustrato. En la **figura 13** se muestra dicho rascado, así como el perfil de alturas.

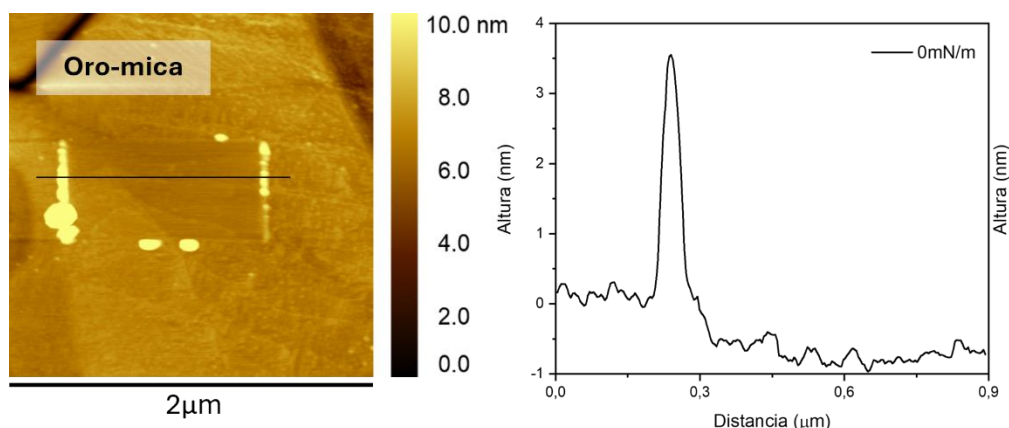


Figura 13. Imagen de AFM que muestra el rascado de la superficie de un sustrato de oro-mica a 0 mN/m y 0,25 nm²/molécula, así como el perfil de alturas de dicho rascado, con un valor de 0,6 nm.

5.2.5 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Se realizaron experimentos de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) sobre películas de Langmuir-Blodgett (LB) depositadas sobre sustratos de oro a diferentes presiones de transferencia: 0, 10 y 22 mN/m, así como del compuesto en polvo a modo de referencia.

El objetivo de estos experimentos es obtener información sobre la orientación molecular del compuesto cuando se encuentra formando una monocapa. Además, permite conocer el grupo funcional que participa en la interacción con el sustrato.

El estudio se va a centrar en la energía de enlace de los nitrógenos presentes en el compuesto, pudiendo diferenciar entre ellos en función de su estado de oxidación. Presenta una mayor energía de enlace cuando el átomo involucrado cuenta con un estado de oxidación mayor.²⁵

En la **figura 14** podemos observar la comparativa de los espectros para una película LB transferida a 0 mN/m y el polvo. En el compuesto en polvo observamos dos picos de igual intensidad, cada uno correspondiente a un tipo de nitrógeno, el de la piridina a 398,5 eV y el correspondiente a la lactama a 399,5 eV. En el caso de la película LB transferida a 0 mN/m podemos ver los dos picos como en la muestra sólida pero ligeramente desplazados a mayores energías de enlace (399,2 eV y 400,4 eV) lo que indica una interacción de estos grupos con el sustrato y de este modo una orientación plana de las moléculas como indicaba el rascado de la muestra por AFM.

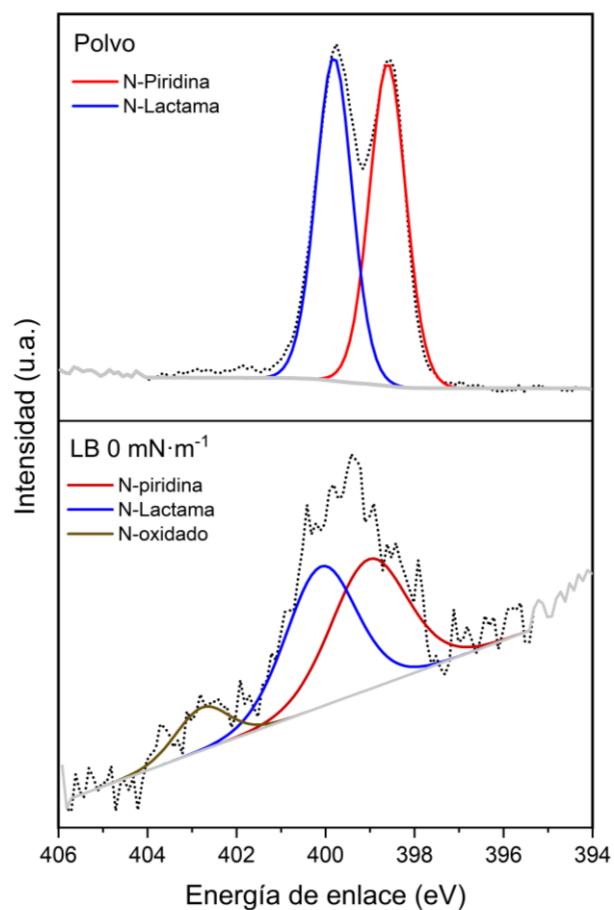


Figura 14. Espectros XPS para una muestra en polvo y una película LB transferida a 0 mN/m para la región N1s.

Mismo resultado se ha obtenido para una película LB transferida a 10 o 22 mN/m, **figura 15**. Con la presencia de dos picos atribuidos a la piridina y la lactama a 399.4 y 400.5 eV, respectivamente.

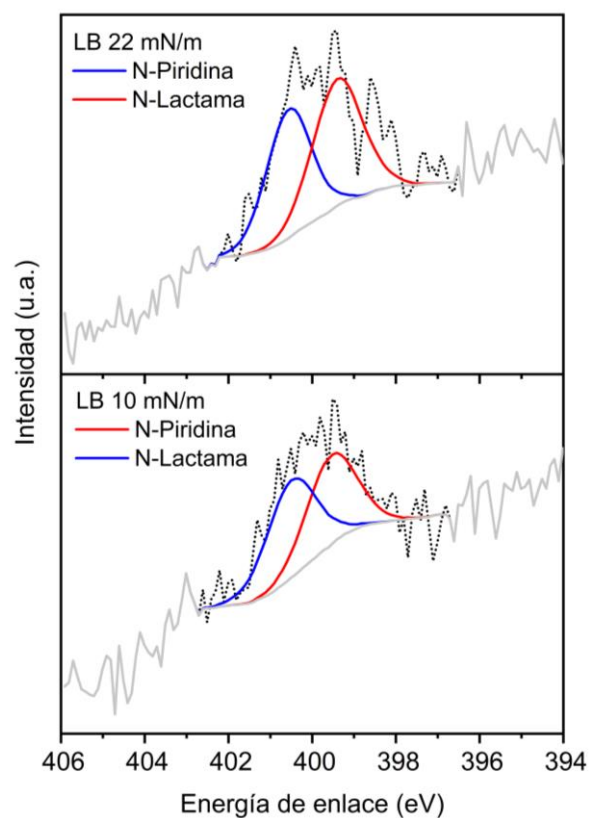


Figura 15. Espectros XPS de películas LB transferidas a 10 y 22 mN/m para la región de N1s

Adicionalmente, la espectroscopia XPS permitió estimar el espesor de la película. Para ello, se midió la atenuación de la señal del Au4f de un sustrato desnudo frente a un sustrato sobre el que se ha depositado una película LB a 0 mN/m. En la **figura 16** se muestran ambos espectros. Aplicando la **ecuación 5** se obtiene un espesor casi nulo, 0,08nm. El espesor de la película es tan bajo que la señal del oro apenas se encuentra atenuada con respecto a la del sustrato limpio; lo que confirma una orientación plana de las moléculas con respecto al sustrato.

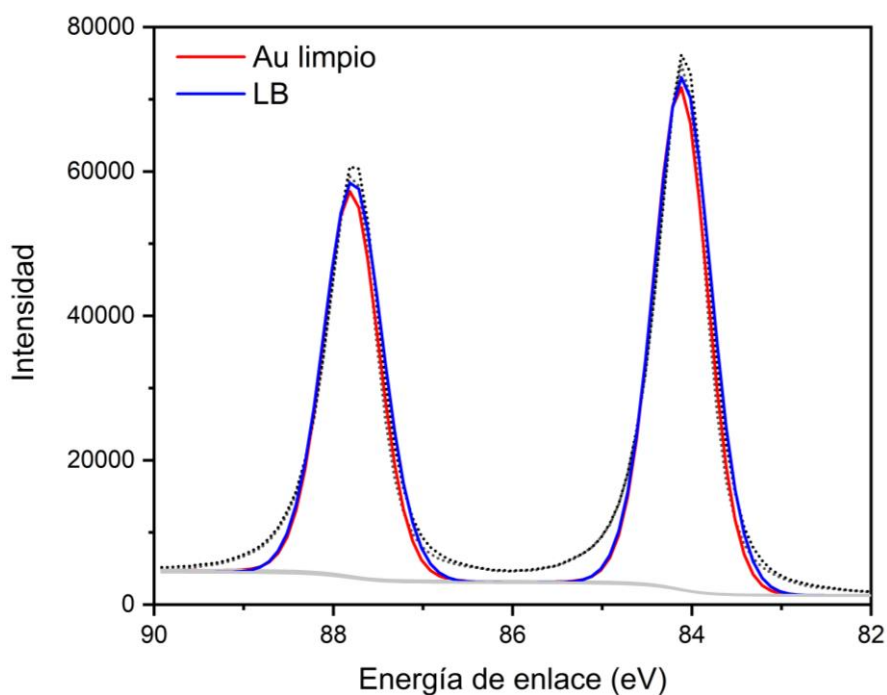


Figura 16. Espectro XPS para un sustrato de oro desnudo y un sustrato sobre el que se ha depositado una película LB a 0 mN/m para la región del Au4f.

5.3 Fabricación y caracterización de películas autoensambladas (SAM)

Sirviéndonos únicamente de la afinidad química del compuesto **1**, se llevó a cabo la formación de películas autoensambladas, SAM, a fin de estudiar si el método de preparación podría afectar a la orientación molecular, así como a la formación de las fibras observadas, sobre todo, a altas presiones en las películas LB.

5.3.1 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

A fin de evaluar el proceso de autoensamblaje, se llevó a cabo un estudio de la formación de la película haciendo uso de la microbalanza de cristal de cuarzo, la cual permite determinar el recubrimiento superficial, es decir, el número de moles depositados en el sustrato por unidad de área.

Se incubó un sustrato de QCM en una disolución $5 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto **1** y se midió la frecuencia en diferentes intervalos de tiempo de incubación.

En la **Figura 17** podemos ver la variación de masa depositada sobre el sustrato frente al tiempo, calculado con la ecuación de Sauerbrey (**ecuación 3**). Se observó que, tras 1400 minutos, ya no se produce una variación de masa depositada sobre el sustrato dando un recubrimiento superficial de $0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Sabiendo que el peso molecular es $376,19 \text{ g/mol}$ y teniendo en cuenta el número de Avogadro, estimamos $9,63 \cdot 10^{12}$ moléculas/ cm^2 y, por tanto, el área por molécula: $1,04 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{molécula}$.

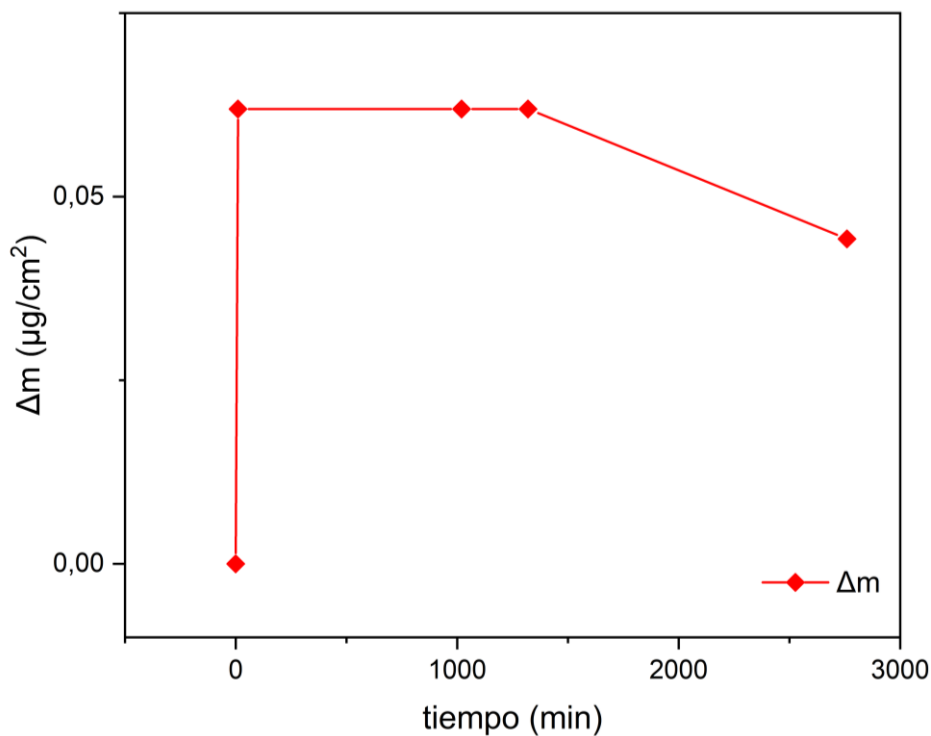


Figura 17. Variación de masa depositada sobre un sustrato de QCM frente al tiempo.

5.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Mediante la microscopía de fuerza atómica (AFM) se estudió la morfología de una SAM depositadas sobre oro-mica y se comparó con la LB transferida a 0 mN/m . En la **figura 18** podemos ver ambas imágenes.

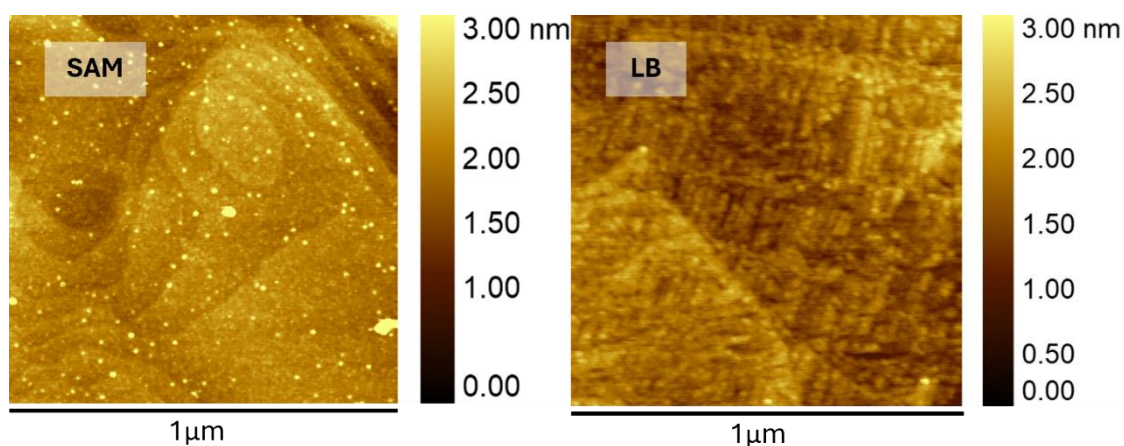


Figura 18. Imágenes de AFM para una SAM y para una película LB transferida a 0 mN/m sobre sustratos oro-mica

Comparando las imágenes vemos que la monocapa depositada sobre el sustrato de oro-mica mediante la técnica de Langmuir-Blodgett es más homogénea y presenta menos agregados tridimensionales que la monocapa depositada por autoensamblaje. Sin embargo, en la SAM no se observa la presencia de las fibras obtenidas para las películas LB a altas presiones, sobre todo. Este resultado ya muestra una cierta diferencia en la deposición e interacción de las moléculas dependiendo el método de preparación.

5.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Se realizó un estudio mediante XPS para obtener información sobre la orientación del compuesto al interactuar con el sustrato en un SAM.

En la **figura 19** se muestra el espectro para una SAM y para la película LB transferida a 0 mN/m. Como puede observarse, para la SAM únicamente un único pico fue observado a diferencia de lo obtenido para la película LB donde se observan dos picos atribuidos claramente a la piridina y la lactama y a mayores energías de enlace respecto al polvo indicativo de una interacción de ambos grupos con el sustrato de oro. La observación de un único pico para la SAM ya es indicativa de una orientación molecular distinta respecto a la LB como ya se había observado por AFM. El pico aparece a 399.5 eV lo que indica que se produce únicamente la interacción con el sustrato de los grupos piridina mientras los grupos lactama no, ya que se mantiene a la misma energía de enlace que en el polvo (399.8 eV)

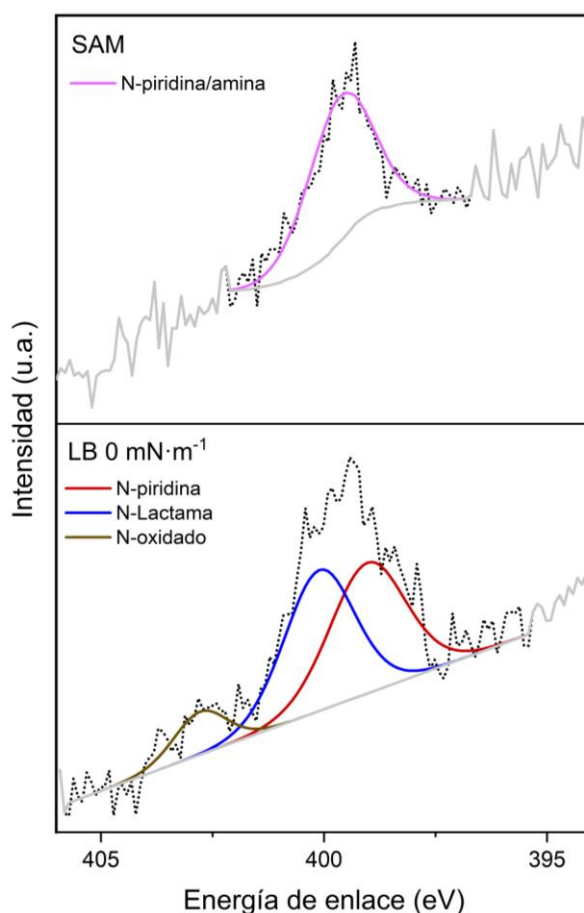


Figura 19. Espectros XPS para un SAM y LB transferida a 0 mN/m para la región N1s.

6. Conclusiones

Los estudios realizados con el compuesto **1** demuestran la capacidad de éste para formar monocapas, así como la formación de fibras cuando se ensambló por medio de la técnica LB a altas presiones, fundamentalmente.

Con el estudio en disolución se determinó el rango de concentraciones para trabajar, $1,12 \cdot 10^{-4}$ M a $1 \cdot 10^{-6}$ M. En todas ellas se cumple la ley de Lambert-Beer y no hay formación de agregados tridimensionales. Además, se encontró que una concentración ideal para los estudios en la interfase aire-agua es $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Isotermas de presión y potencial superficiales frente al área por molécula y microscopia del ángulo de Brewster (BAM); demostraron la formación de una monocapa en función de la presión de transferencia. Además, se observó que es posible controlar de forma eficiente su grado de interacción, pasando de un sistema donde predomina la monocapa a otro donde el predominio es de fibras.

Se realizaron transferencias a diferentes presiones. A 0 mN/m ($0,25 \text{ nm}^2/\text{molécula}$) se obtiene un predominio de la organización en monocapas; mientras que a presiones de 10

y 22 mN/m las películas LB muestran más la presencia de fibras, aumentando el número de estas con la presión como observado por microscopia de fuerza atómica (AFM).

Finalmente, mediante la microscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), se pudo determinar que las moléculas quedan ancladas al sustrato a través de tanto el grupo piridina como lactama cuando la técnica LB fue usada independientemente de la presión de transferencia mientras que para una SAM las moléculas se anclan a través de la piridina únicamente y sin la presencia de fibras como determinado por AFM. Se mantiene en todos los casos la formación de la monocapa por moléculas orientadas de forma plana, pudiendo superponerse unas sobre otras.

Perspectivas de futuro

La molécula presenta unos resultados prometedores para continuar su estudio en vistas a poder ser usada en aplicación en dispositivos electrónicos moleculares, más allá de su capacidad de formar monocapas estables y uniformes. sino también en la formación de complejos de transferencia de carga dada su orientación planar sobre electrodos metálicos.

Son especialmente interesantes las fibras formadas en las películas LB. Sería necesario profundizar en el estudio de su formación, comprobando si a presiones altas se puede conseguir un dominio total de las fibras, sin huecos entre ellas. Igualmente sería interesante estudiar las propiedades de transporte electrónico en el plano.

7. Bibliografía

1. Sharma, E. et al. *Evolution in Lithography Techniques: Microlithography to Nanolithography*. *Nanomaterials* 12, 2754 (2022).
2. Moore, G. E. *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. *Proceedings of the IEE* 86, 82 (1998)
3. Pan, Z. et al. *Challenges: ESD Protection for Heterogeneously Integrated SoICs in Advanced Packaging*. *Electronics (Basel)* 13, 2341 (2024).
4. Jurvetson, S. *Transcending Moore's Law with Molecular Electronics and Nanotechnology'* (2004) 1(1) *Nanotechnology Law & Business* 70 MLA 9th Ed. Jurvetson, Steve. *Nanotechnology Law & Business* vol. 1 <https://heinonline.org/HOL/License> (2004).
5. *How the way we compute is changing*. *Nature Electronics* 6, 329 (2023).
6. Mathew, P. T. & Fang, F. *Advances in Molecular Electronics: A Brief Review*. *Engineering* 4, 760 (2018).
7. Vuillaume, D. *Molecular Electronics: From Single-Molecule to Large-Area Devices*. *ChemPlusChem* vol. 84, 1215 (2019).
8. Yan, D. *Micro-/Nanostructured Multicomponent Molecular Materials: Design, Assembly, and Functionality*. *Chemistry - A European Journal* 21, 4880 (2015).
9. Obersteiner, V., Egger, D. A., Heimel, G. & Zojer, E. *Impact of collective electrostatic effects on charge transport through molecular monolayers*. *Journal of Physical Chemistry C* 118, 22395 (2014).
10. Sun, H., Guo, X. & Facchetti, A. *High-Performance n-Type Polymer Semiconductors: Applications, Recent Development, and Challenges*. *Chem* 6, 1310 (2020).
11. Ghosh, S., Shankar, S., Divya Philips, D. S. & Ajayaghosh, A. *Diketopyrrolopyrrole based functional supramolecular polymers next generation materials for optoelectronic applications*. *Materials Today Chemistry* 16, 100242 (2020).
12. Ganesh, V. et al. *Organic semiconductor photodiode based on indigo carmine/n-Si for optoelectronic applications*. *Applied Physics A Materials Science Processing* 124, 424, (2018).
13. De Miguel, G., Camacho, L. & García-Frutos, E. M. *7,7'-Diazaisoindigo: A novel building block for organic electronics*. *Journal of Material Chemistry C* 4, 1208 (2016).
14. Bent, S. F. *Heads or tails: Which is more important in molecular self-assembly?* *ACS Nano* 1, 10 (2007).
15. O'Driscoll, L. J. & Bryce, M. R. *A review of oligo (arylene ethynylene) derivatives in molecular junctions*. *Nanoscale* 13, 10668 (2021).

16. Cea, P., Ballesteros, L. M. & Martín, S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *Nanofabrication* 1, 96 (2014).
17. Makarova, L. G., Terebova, N. S., Shabanova, I. N., Ladyanov, V. I. & Nikonova, R. M. The investigation of nanocomposites electron structure influence changes on different media and compositions: Part III. in *Nanostructure, Nanosystems, and Nanostructured Materials: Theory, Production and Development* Apple Academic Press 309–317, (2013).
18. Ariga, K., Yamauchi, Y., Mori, T. & Hill, J. P. 25th Anniversary article: What can be done with the langmuir-blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science. *Advanced Materials* 25, 6477 (2013).
19. Escorihuela, E. et al. Towards the design of effective multipodal contacts for use in the construction of Langmuir-Blodgett films and molecular junctions. *Journal of Material Chemistry C Mater* 8, 672 (2020).
20. Rittikulsittichai, S. et al. Bidentate Aromatic Thiols on Gold: New Insight Regarding the Influence of Branching on the Structure, Packing, Wetting, and Stability of Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces. *Langmuir* 33, 4396 (2017).
21. Peiiacorada, F., Reiche, J., Katholy, " S, Brehmer, L. & Rodriguez-Mendez, M. L. Monolayers and Multilayers of Uranyl Arachidate. 1. Study of the Interaction of Dissolved Uranyl Ions with Arachidic Acid Langmuir Monolayers. *Langmuir* 11, 4025 (1995).
22. Buttry, D. A. & Ward, M. D. Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Chem Review* volume 92, 1355 (1992).
23. Giessibl, F. J. Advances in Atomic Force Microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75, 949 (2003).
24. Walsh, A. et al. Oxidation States and Ionicity. *Nature Materials* 17, 958 (2018).