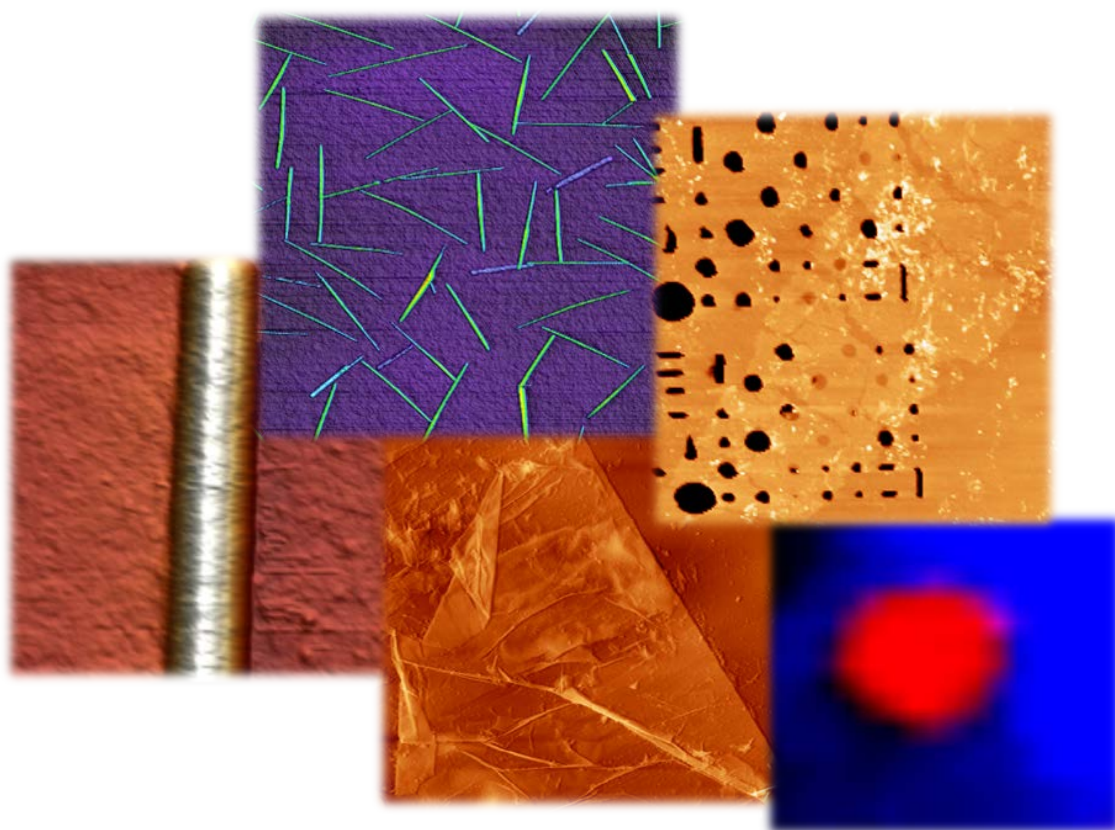




**Universidad Autónoma de Madrid  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química Inorgánica**

# **Nano-organización y caracterización de polímeros de coordinación en superficie**



**Cristina Hermosa del Olmo**

**Madrid 2015**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**Tesis Doctoral**

**NANO-ORGANIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN**  
**DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN EN**  
**SUPERFICIE**

Memoria presentada por Cristina Hermosa del Olmo para optar al grado de Doctora en Química por la Universidad Autónoma de Madrid.

**DIRECTORES**

Dr. Félix Zamora Abanades  
*Departamento de Química Inorgánica*

Prof. Dr. Julio GómezHerrero  
*Departamento de Física de la  
Materia Condensada*

Madrid 2015



**En memoria de mi yaya Manuela.  
A mis seres queridos.**



## Resumen

En esta memoria se recoge gran parte del trabajo de investigación que he llevado a cabo durante los últimos años en el grupo de Nanomateriales de Baja Dimensionalidad de la Universidad Autónoma de Madrid.

El principal alcance de la investigación realizada ha consistido en la preparación y nanoestructuración organizada en superficie de materiales supramoleculares funcionales basados en polímeros de coordinación mono y bidimensionales, con el objetivo de caracterizar sus propiedades y por tanto, buscar las posibles aplicaciones de estos compuestos como material en nanotecnología.

Para ello, el trabajo se ha dividido en dos líneas de investigación diferenciadas en función de la dimensionalidad del sistema analizado: el interés en el estudio de sistemas 1D unidimensionales se dirige hacia la fabricación de nanoestructuras conductoras que puedan actuar como hilos o cables moleculares en el campo de la electrónica molecular, mientras que el propósito del análisis de sistemas bidimensionales se centra en aportar una alternativa a los actuales materiales 2D, los cuales se han situado como unos prometedores candidatos para futuras aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, almacenamiento y conversión de energía y como sensores químicos ultrasensibles.

Sin embargo, a pesar del interés suscitado por el potencial de estos polímeros metal-orgánicos hacia sus esperadas aplicaciones nanotecnológicas, existen muy pocos ejemplos que hayan demostrado la caracterización de propiedades físicas de interés en nanoestructuras 1D y 2D que permitan su futuro desarrollo tecnológico como nanomateriales. Esto es debido por un lado a la dificultad de aislar y manipular a escala nanométrica estructuras ordenadas adecuadas para realizar la medida experimental de sus propiedades (como consecuencia del restringido procesamiento del material de partida), y por otro a que los experimentos necesarios para llevar a cabo la medida de propiedades físicas en la nanoescala a menudo involucran el desarrollo previo de procedimientos no convencionales y requieren una instrumentación sofisticada y específica en función de la propiedad a analizar. En este sentido la microscopia de sonda próxima ha mostrado ser una herramienta adecuada para el estudio de la materia a escala nanométrica.

Los resultados que presento en esta memoria son de carácter esencialmente fundamental. No obstante, éstos pueden ser de gran utilidad a la hora de implementar estos nuevos materiales como componentes en nanodispositivos funcionales. Para interpretar correctamente los resultados experimentales generalmente ha sido necesario un minucioso análisis teórico de la información obtenida, que se ha llevado a cabo gracias a la colaboración con distintos grupos de físicos teóricos.

La tesis está organizada en 5 capítulos y 1 apéndice. En el primero de ellos se realiza una introducción general al campo (nanotecnología) y materiales (polímeros de coordinación) en los que se engloba la investigación realizada, revisando los procedimientos disponibles para el aislamiento de nanoestructuras basadas en polímeros de coordinación en superficie y las

herramientas utilizadas para la caracterización de estos nanomateriales. Debido a que la microscopia de fuerzas atómicas ha sido una técnica fundamental para el desarrollo de este trabajo, en el capítulo 2 se presenta el sistema utilizado, realizando una breve descripción de la técnica y de los modos de operación empleados para el estudio de los nanomateriales en superficie. Los capítulos 3 y 4 se corresponden con la discusión de los resultados obtenidos, junto con una parte introductoria dedicada a describir el compuesto analizado y justificar el interés por el estudio de los sistemas descritos, explicándose los logros, limitaciones y desafíos que quedaban por responder y los objetivos concretos del trabajo realizado. El tercer capítulo comprende la investigación llevada a cabo para los polímeros 1D, mientras que el cuarto capítulo comprende el estudio de los polímeros 2D. A su vez, estos capítulos se dividen en dos grandes secciones: la primera de ellas (capítulos 3.1 y 4.1) está dedicada a la producción de los correspondientes nanomateriales mediante el estudio del comportamiento de los polímeros analizados a escala nanométrica, desarrollándose métodos adecuados para permitir su adsorción organizada y aislar estructuras ordenadas en superficie. La segunda sección (capítulos 3.2 y 4.2) se centra en la medida de propiedades de los nanomateriales obtenidos. Para ello, generalmente ha sido necesario modificar el procedimiento de preparación y adsorción, con el fin de generar nanoestructuras con características adecuadas que permitan analizar sus propiedades, ya que el estudio físico de sistemas nanoscópicos requiere en muchos casos el desarrollo de un montaje experimental previo y trabajar en unas condiciones muy específicas para lograr realizar la medida de propiedades físicas para las muestras en superficie analizadas. Por último, en el capítulo 5 se resumen las principales conclusiones alcanzadas a lo largo de esta tesis.

La memoria finaliza con un apéndice dividido en tres partes que recoge la parte experimental. Dicho apéndice agrupa los protocolos empleados para la preparación de muestras en superficie (apéndice A), los procedimientos experimentales desarrollados para llevar a cabo la caracterización eléctrica de las nanoestructuras 1D (apéndice B) y datos complementarios de los resultados que aportan una información adicional a la que se presentan en el texto principal (apéndice C).



# ÍNDICE



## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	15
<b>1.1. Introducción a la Nanociencia</b> .....	17
1.1.1. Definiciones y conceptos básicos.....	17
1.1.2. Nanomateriales: clasificación y métodos de fabricación .....	19
1.1.3. Nanoquímica y química supramolecular .....	21
<b>1.2. Polímeros de Coordinación</b> .....	24
1.2.1. Polímeros de Coordinación: Estructura, propiedades y aplicaciones.....	24
1.2.2. Polímeros MMX: Estructura, propiedades y aplicaciones .....	28
1.2.3. Aislamiento de nanoestructuras de polímeros de coordinación en superficie. Estado del arte .....	33
1.2.4. Herramientas para el estudio de nanoestructuras de polímeros de coordinación en superficie.....	41
<b>Bibliografía Capítulo 1</b> .....	45
 <b>Capítulo 2. INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS</b> .....	51
<b>2.1. Introducción a la Microscopia de Proximidad</b> .....	53
<b>2.2. Descripción del microscopio de fuerzas atómicas empleado en la Tesis</b> .....	56
2.2.1. Sistema experimental. Componentes básicos y funcionamiento.....	56
2.2.2. Modos de adquisición de topografías con AFM .....	61
2.2.3. El AFM como herramienta de caracterización física de moléculas en superficie... 63	
<b>Bibliografía Capítulo 2</b> .....	69
 <b>Capítulo 3. NANO-ORGANIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS UNIDIMENSIONALES EN SUPERFICIE</b> .....	71
<b>3.1. Introducción</b> .....	73
3.1.1. Electrónica Molecular .....	75

3.1.2. Polímeros monodimensionales (1D) conductores candidatos a hilos moleculares. Estado del Arte .....	78
3.1.3. Polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ : Estructura y Propiedades Eléctricas. Antecedentes.....	80
<b>3.2. Estudio del Ensamblado molecular y organización en superficie del polímero <math>[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n</math> .....</b>	<b>83</b>
3.2.1. Objetivos y Resumen de la Investigación.....	85
3.2.2. Organización del Polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ en superficie desde disolución: obtención de distintas nanoestructuras 1D MMX en función de la temperatura. Aislamiento de cadenas individuales a baja temperatura.....	86
3.2.3. Influencia de la superficie en la organización de cadenas de polímero .....	91
3.2.4. Conclusiones .....	95
<b>3.3. Caracterización eléctrica del polímero <math>[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n</math> en superficie: Estudio del mecanismo de transporte desde la macro a la nano-escala.....</b>	<b>97</b>
3.3.1. Objetivos y resumen de la investigación .....	99
3.3.2. Obtención de nanoestructuras 1D altamente ordenadas por sublimación de cristales de MMX: de fase sólida a fase gas y auto-ensamblado en superficie.....	101
3.3.3. Caracterización eléctrica del polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ .....	104
3.3.3.1. Estudio eléctrico en superficie de las fibras obtenidas por sublimación.....	104
3.3.3.2. Estudio eléctrico de microcristales de polímero .....	113
3.3.3.3. Racionalización de resultados eléctricos obtenidos para el polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ dependiendo de la escala estudiada .....	115
3.3.4. Conclusiones .....	121
<b>Bibliografía Capítulo 3 .....</b>	<b>123</b>
<b>Capítulo 4. NANO-ORGANIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS BIDIMENSIONALES EN SUPERFICIE .....</b>	<b>127</b>
<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>129</b>
4.1.1. Materiales 2D: Grafeno como modelo .....	131
4.1.2. Búsqueda de materiales 2D alternativos: Estado del arte.....	135
4.1.3. Polímero $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_nMeOH$ : Estructura y Propiedades.....	139

<b>4.2. Estudio de delaminación y organización en superficie del polímero <math>\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n\text{nMeOH}</math>.....</b>	<b>143</b>
4.2.1. Resumen y objetivos de la investigación .....	145
4.2.2. Exfoliación asistida por disolvente del polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n\text{nMeOH}$ . Aislamiento de láminas individuales.....	146
4.2.3. Caracterización espectroscópica de láminas moleculares de polímero aisladas en superficie.....	149
4.2.4. Racionalización de los resultados obtenidos para la exfoliación asistida por disolvente del polímero laminar $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n\text{nMeOH}$ .....	152
4.2.5. Conclusiones .....	155
<b>4.3. Caracterización física y mecánica del polímero <math>\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n\text{nMeOH}</math> como material 2D .....</b>	<b>157</b>
4.3.1. Resumen y objetivos de la investigación .....	159
4.3.2. Producción y caracterización de láminas de polímero de elevadas dimensiones laterales. Aislamiento en superficie y como entidades libremente suspendidas .....	161
4.3.3. Estudio mecánico de láminas de polímero suspendidas .....	165
4.3.4. Estudio de las propiedades físicas de láminas de polímero como material 2D....	168
4.3.5. Conclusiones .....	174
<b>Bibliografía Capítulo 4 .....</b>	<b>176</b>
<b>Capítulo 5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>183</b>
<b>APÉNDICES .....</b>	<b>191</b>
<b>APÉNDICE A: Preparación de muestras en superficie para AFM .....</b>	<b>193</b>
A.1. Preparación de muestras de polímero $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ desde disolución (Capítulo 3.2.2) .....	193
A.2. Preparación de muestras de polímero $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ por sublimación (Capítulo 3.3.2) .....	194
A.3. Preparación de muestras de polímero $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ por interacción con disolvente (Capítulo 4.2.2).....	195

A.4. Preparación de muestras de polímero $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ para su caracterización física y mecánica (Capítulo 4.3.2).....	195
A.5. Preparación de los sustratos .....	196
A.6. Caracterización por microscopía AFM.....	197
<b>APÉNDICE B: Evaporación de el/los electrodo/s metálicos necesarios para la caracterización eléctrica de fibras MMX .....</b>	<b>199</b>
B.1. Evaporación del electrodo macroscópico de oro para la caracterización eléctrica por C-AFM (Capítulo 3.3.3.1).....	199
B.2. Evaporación de los electrodos macroscópicos necesarios para la caracterización eléctrica por FET (Capítulo 3.3.3.1).....	200
<b>APÉNDICE C: Información de apoyo .....</b>	<b>203</b>
C.1. Caracterización estructural de fibras obtenidas por sublimación (Capítulo 3.3.2) .	203
C.2. Estimación del área de contacto punta-fibra mediante el modelo de Hertz (Capítulo 3.3.3.1) .....	203
C.3. Caracterización espectroscópica de los cristales y láminas aisladas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n\text{H}_2\text{O}$ (Capítulo 4.2.3 y 4.3.2) .....	205
C.4. Caracterización por difracción de rayos X del polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ en superficie y en fase cristal (Capítulo 4.3.2) .....	206
C.5. Síntesis de cristales de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n\text{MeOH}$ de grandes dimensiones(Capítulo 4.3.2) .....	208
C.6. Análisis de las curvas de fuerza vs indentación obtenidas para las láminas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ suspendidas(Capítulo 4.3.3) .....	209
C.7. Análisis teórico de las propiedades elásticas y características Raman de láminas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ (Capítulo 4.3.3 y 4.3.4) .....	212
C.8. Caracterización electrostática de láminas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ mediante EFM(Capítulo 4.3.4) .....	214
<b>PUBLICACIONES .....</b>	<b>217</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>219</b>
<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>229</b>

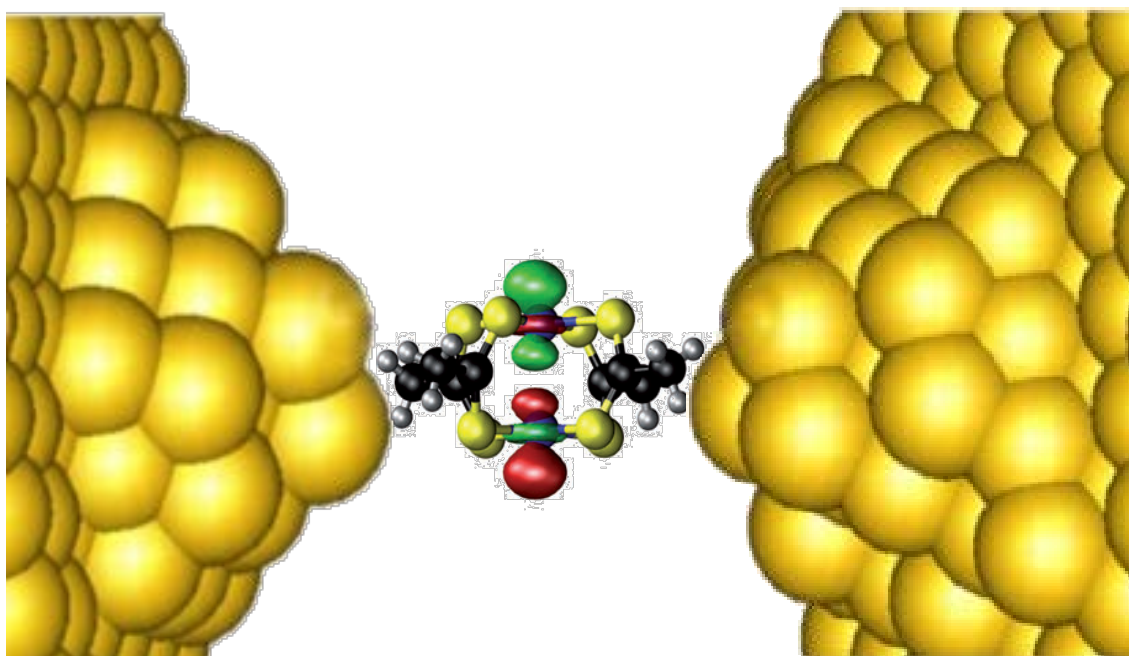






# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN



**Representación de una molécula metal-orgánica conectada a dos electrodos de oro**

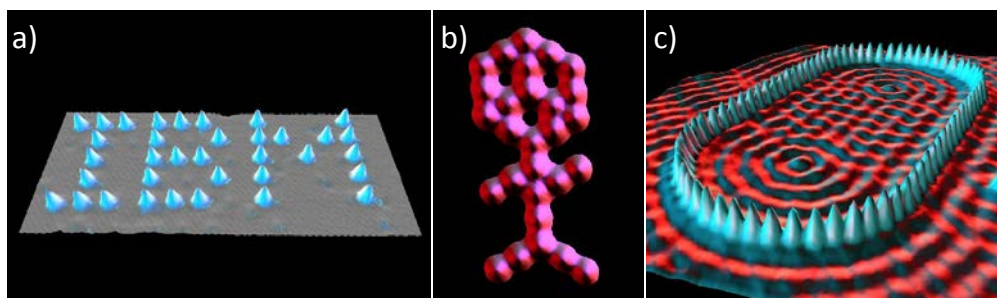
## 1.1. INTRODUCCIÓN A LA NANOCIENCIA

### 1.1.1. Definiciones y conceptos básicos

En el año 1959 el físico norteamericano Richard Feynman impartió un profético seminario titulado *“There’s a Plenty of Room at the Bottom”* (literalmente, hay mucho espacio al fondo) en el que se definieron las bases de una nueva ciencia basada en la manipulación de átomos y moléculas<sup>1</sup>: **la nanociencia**, invitando a científicos de las diferentes áreas al desarrollo de la misma.

Hoy en día, la ciencia que Feynman ideó es una realidad en la que investigadores de todas las disciplinas científicas colaboran en el estudio de estructuras y sistemas que presenten al menos una dimensión en el rango de tamaño de 0.1-100 nm (conocidos como nanomateriales), con el objetivo de desarrollar una nuevo tipo de tecnología, **la nanotecnología**. Este término fue descrito por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi como “la separación, consolidación y deformación de la materia a nivel atómico o molecular”<sup>2</sup>. Hoy en día existen múltiples definiciones válidas de nanotecnología<sup>3</sup>, siendo quizá la más adecuada en el contexto actual aquella que la considera como el conjunto de conocimientos y metodologías dirigidas al el diseño, producción, caracterización y aplicación de nuevos materiales y dispositivos funcionales de tamaño nanométrico mediante la manipulación controlada de la materia a escala atómica o molecular<sup>4</sup>.

El rápido progreso de la nanotecnología ha sido posible gracias a la aparición de nueva instrumentación capaz de observar y manipular átomos y moléculas individuales, impulsando el estudio de los materiales en la nanoescala. Concretamente, en 1981 dos investigadores de IBM, H. Rohrer y G. Binnig, dieron a conocer el microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*)<sup>5</sup>, lo que permitió “ver” por primera vez la topografía de una superficie con resolución atómica así como mover y ordenar las unidades atómicas y moleculares sobre distintos soportes<sup>6</sup>. Por el diseño de esta técnica los dos investigadores recibieron el premio Nobel de Física en 1986, siendo compartido con el inventor del primer microscopio electrónico de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscope*) Ernst Ruska, otra herramienta esencial para la moderna ciencia de nanomateriales.



**Figura 1.1.** El advenimiento de la microscopía de efecto túnel (STM) permitió observar y manipular átomos y moléculas individuales en superficie. **(a)** átomos de Xe sobre una superficie de Ni (110), **(b)** moléculas de CO sobre una superficie de Pt (111), **(c)** átomos de Fe sobre una superficie de Cu (111)<sup>7</sup>.

La obtención, estudio y desarrollo tecnológico de nuevos nanomateriales unifica los campos de la nanociencia y la ingeniería (principalmente orientada a la tecnología), y requiere una investigación interdisciplinar donde los conocimientos aportados por la ciencia de materiales, física, química, biología e ingeniería convergen con el fin de comprender y controlar los fenómenos físico-químicos y procesos que se producen en la nanoescala, representándose la relación que existe entre los procesos llevados a cabo para la preparación de distintas estructuras nanoscópicas con las propiedades y aplicaciones de estos sistemas<sup>8</sup>. La colaboración entre las distintas disciplinas permitirá explotar las múltiples oportunidades que ofrece la nanotecnología.

La distinta naturaleza de los sistemas investigados hace que esta nueva área de la ciencia pueda ser aplicada en una gran variedad de campos de investigación. De este modo, la nanotecnología se plantea retos como el desarrollo de nuevos fármacos capaces de detectar y destruir células cancerosas, la miniaturización de dispositivos eléctricos basados en moléculas o la obtención de materiales diez veces más fuertes que el acero pero a la vez mucho más ligeros y flexibles<sup>8,9</sup>, por lo que se espera que transforme nuestro modo de vida, marcando una nueva era que muchos no dudan en definir como “la siguiente revolución industrial”.

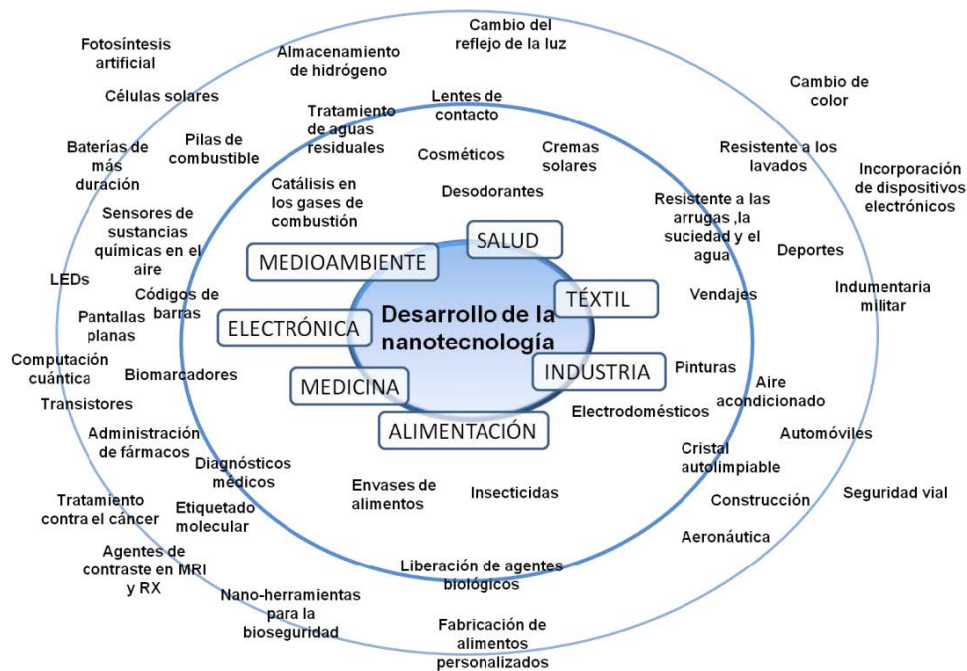


Figura 1.2. Potenciales aplicaciones en nanotecnología

### 1.1.2. Nanomateriales: clasificación y métodos de fabricación

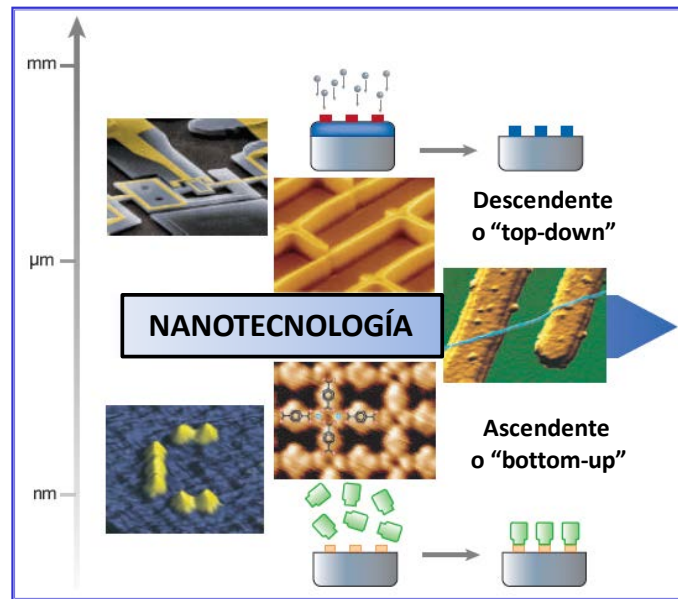
El creciente interés en el estudio de sistemas nanoscópicos ha provocado que la producción de nanomateriales sea actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. Éstos pueden ser clasificados en función del número de dimensiones que se encuentren en régimen nanométrico (<100 nm), estableciéndose tres categorías: 0D, 1D y 2D<sup>10</sup>.

- En los **nanomateriales cerodimensionales (0D)** las tres dimensiones se encuentran en el rango de la nanoescala. A esta categoría corresponden las nanopartículas.
- Los **nanomateriales monodimensionales (1D)** poseen una longitud variable, conservando sólo una dimensión en el régimen nanométrico. Este grupo está representado por los nanohilos o nanocables y los nanotubos.
- Finalmente, los **nanomateriales bidimensionales(2D)** presentan áreas de tamaño indefinido manteniendo un espesor nanométrico. Esta categoría incluye las películas delgadas, láminas moleculares y membranas.

Una característica especial de este nuevo tipo de materiales es que pueden exhibir interesantes propiedades que no se encuentran en otros sistemas, derivadas de su tamaño y dimensión. El incremento del área superficial hace que el material sea más reactivo, lo que unido a los efectos cuánticos que dominan la materia a escala nanométrica puede afectar a las características ópticas, mecánicas, eléctricas y magnéticas del nanomaterial obtenido<sup>8,11</sup>.

La tendencia general en la investigación de sistemas de baja dimensionalidad, y la de nuestro grupo en particular, va dirigida hacia la preparación de materiales nanoestructurados que presenten propiedades específicas para una aplicación deseada.

La generación y aplicación práctica de nuevos nanomateriales requiere la integración de nanoestructuras en superficie, sirviendo como soporte para su caracterización y estudio<sup>12</sup>. La organización de la materia a escala nanométrica se puede llevar a cabo mediante dos estrategias diametralmente opuestas: por un lado, se encuentran las técnicas descendentes o “top-down” y por otro, las técnicas ascendentes o “bottom-up”<sup>13</sup>. Actualmente, el tamaño conseguido mediante ambas estrategias es aproximadamente el mismo<sup>14</sup>, de forma que la combinación de estas dos aproximaciones resulta en una elevada productividad de diversas nanoestructuras.



**Figura 1.3.** Aproximaciones para la manipulación controlada de la materia a escala nanométrica<sup>28</sup>.

**(a)** Las **aproximaciones top-down** (de arriba abajo) se basan en la reducción del tamaño de objetos macroscópicos hasta límites nanométricos. Las herramientas convencionales utilizadas por esta metodología están representadas por una variedad de técnicas litográficas, como la litografía por haz de electrones y otras más avanzadas que utilizan radiación UV o rayos X para imponer patrones sobre diferentes sustratos<sup>15</sup>. Sin embargo, estos procedimientos suponen un elevado coste de fabricación derivado de la sofisticada instrumentación necesaria para generar patrones de motivos relativamente sencillos, pudiendo causar daño estructural durante el proceso de impresión que afecta a las características físicas y químicas del nanomaterial<sup>16</sup>.

Aparte de los métodos litográficos, esta estrategia descendente también incluye una alternativa menos convencional basada en la disgregación de estructuras individuales desde las muestras en fase sólida mediante el empleo de fuerzas o agentes externos<sup>17</sup>.

**(b)** Las **estrategias bottom-up** (de abajo a arriba) consisten en la generación de nanomateriales utilizando unidades de construcción más pequeñas. Esta aproximación química lleva a cabo la organización de átomos y moléculas en superficie mediante procesos de auto-ensamblaje, produciéndose un crecimiento de nanoestructuras controlado por las interacciones de enlace que se establecen entre los bloques moleculares, lo que permite obtener arquitecturas más complejas<sup>18</sup>. El método ascendente proporciona una ruta efectiva para producir nuevos materiales moleculares funcionales ensamblados de forma precisa en la nanoescala, cuya estructura y propiedades pueden ser previamente diseñadas.

En esta memoria, ambas estrategias han sido desarrolladas para la nano-organización en superficie de estructuras 1D (mediante procedimientos *bottom-up*) y 2D (siguiendo la aproximación *top-down*).

### 1.1.3. Nanoquímica y química supramolecular

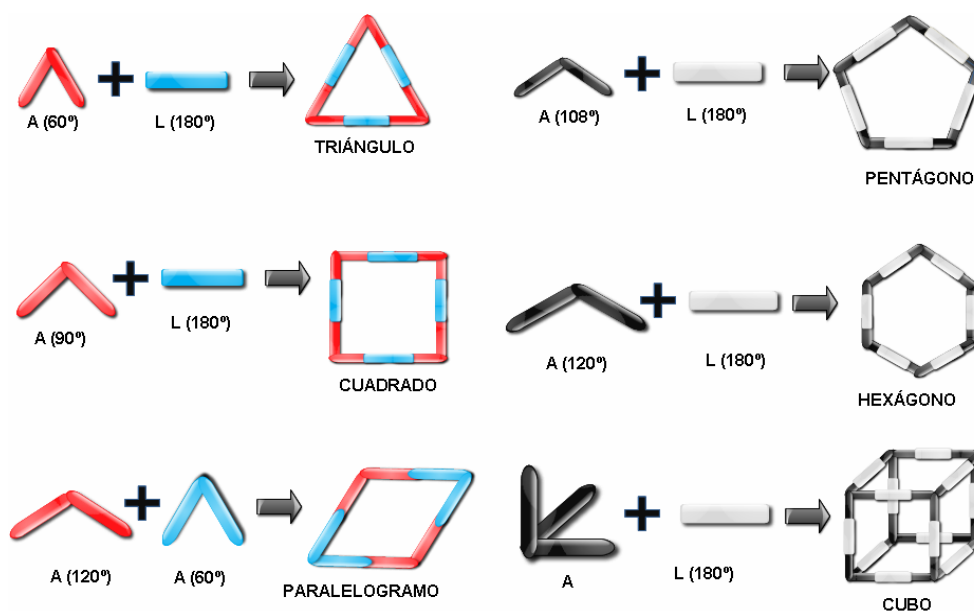
El origen de la aproximación ascendente y desarrollo de los materiales moleculares ha sido una consecuencia natural del progreso realizado en una nueva subdisciplina dentro del campo de la química: la **nanoquímica**. Esta rama de la nanociencia se encarga de la síntesis racional de bloques de construcción nanométricos con tamaño, geometría y composición adecuadas, para dar lugar a nuevos nanomateriales que presenten propiedades específicas determinadas mediante el diseño de su estructura<sup>19</sup>, con el objetivo de generar sistemas funcionales basados en moléculas.

Sin embargo, conseguir controlar el ensamblado molecular de las subunidades básicas de un modo previsible para obtener las arquitecturas deseadas sigue siendo un importante desafío para la nanoquímica<sup>20</sup>.

En este sentido la **química supramolecular** introduce la noción de *reconocimiento molecular* como herramienta para asistir el *auto-ensamblaje* de los bloques iniciales mediante enlaces no covalentes y proporcionar el crecimiento *auto-organizado* de estructuras de un modo *predecible y espontáneo*<sup>21</sup>. El término de *reconocimiento molecular* implica un proceso espontáneo mediante el cual las moléculas se seleccionan y enlazan unas con otras siguiendo un patrón estructuralmente definido por *interacciones supramoleculares complementarias* de tipo llave-cerradura.

Esta disciplina estudia las interacciones no covalentes que se establecen entre las moléculas, con el objetivo de poder controlarlas y determinar el papel que desempeñan en el diseño de distintas estructuras funcionales. Interacciones por enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, electrostáticas así como los enlaces de coordinación (interacciones metal-ligando), son utilizadas para organizar y dirigir el ensamblado de estos sistemas<sup>19,22</sup>.

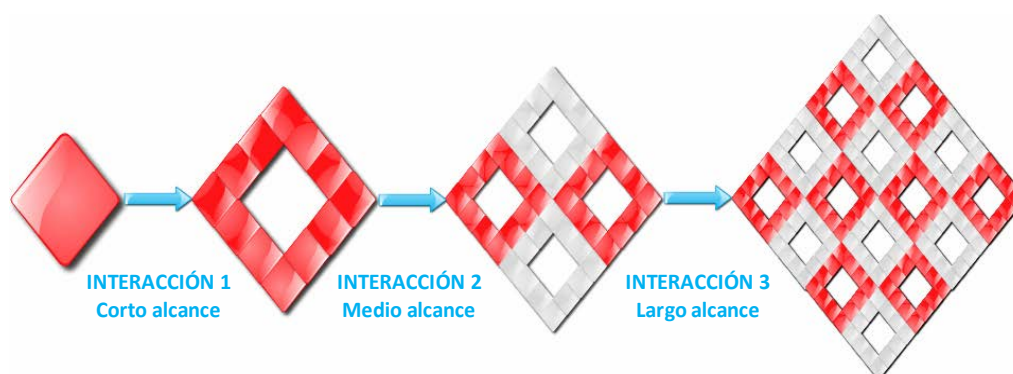
De este modo, el establecimiento de los factores implicados en la agregación molecular, junto con el diseño estructural de los nanocomponentes individuales, permite generar de forma espontánea distintas arquitecturas supramoleculares con estructura y propiedades prediseñadas.



**Figura 1.4.** El auto-ensamblado de bloques moleculares de distinta composición y geometría ( $A \equiv$  subunidad angular/ $L \equiv$  subunidad lineal) permite sintetizar un amplio rango de supramoléculas cuya estructura y propiedades pueden ser prediseñadas.

Los trabajos pioneros de Jean-Marie Lehn en esta base de la química le condujeron a obtener, junto con Cram y Pedersen, el premio Nobel de Química en el año 1987, lo que ha estimulado la investigación en este área, proporcionado un rápido incremento en el conocimiento y comprensión de los fenómenos de auto-ensamblado y auto-organización molecular que se producen en la nanoescala<sup>23</sup>.

El ensamblaje supramolecular se caracteriza por ser un *proceso jerárquico*, donde los bloques de construcción primarios se asocian en estructuras secundarias más complejas que son integradas en el siguiente nivel de jerarquía. Este esquema organizativo continúa hasta alcanzar el máximo nivel jerárquico, generándose construcciones que presentan un alto nivel de complejidad y que pueden exhibir propiedades únicas que no se encuentran en los componentes individuales<sup>20</sup>.



**Figura 1.5.** Esquema de la jerarquía que caracteriza los procesos de auto-ensamblado supramolecular.



Además, la organización molecular es un *proceso dinámico y reversible*, donde la labilidad de enlace que se establece entre los precursores permite la movilidad de las moléculas, produciéndose fenómenos de asociación/disociación hasta formar una estructura ordenada de la forma más estable.

De este modo, este método de síntesis se basa en la capacidad de algunas moléculas individuales para reconocerse y asociarse mediante enlaces no covalentes y formar agregados supramoleculares estables, proporcionando las herramientas necesarias para diseñar una gran variedad de complejas arquitecturas moleculares funcionales, jerárquicamente auto-organizadas.

Los sistemas biológicos utilizan este procedimiento para sintetizar supramoléculas<sup>24</sup> tales como proteínas u otros componentes celulares (normalmente mediante enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals). De forma semejante<sup>25</sup>, puede ser utilizado para producir nuevos nanomateriales mediante organizaciones moleculares cuya dimensionalidad, periodicidad y propiedades pueden ser ajustadas mediante la adecuada selección de los bloques de construcción iniciales.

El estudio y futura implementación de estos materiales supramoleculares en la emergente área de la nanotecnología requiere el aislamiento en superficie de los sistemas con organizaciones a escala nanométrica, motivando numerosos esfuerzos en comprender y controlar los procesos de adsorción ordenada y auto-ensamblaje de moléculas en superficie<sup>26</sup>.

En este sentido, el crecimiento en superficie de estos sistemas auto-organizados requiere investigar los fenómenos e interacciones que tienen lugar entre los bloques iniciales así como con su entorno<sup>13b,20,26</sup>. Algunas de las fuerzas no covalentes que dirigen el auto-ensamblado de las unidades moleculares básicas (fuerzas de Van der Waals, electrostáticas...) son también las interacciones responsables de la adsorción de moléculas individuales en superficie, dando lugar a una química supramolecular en la cual la evolución de los fragmentos moleculares para generar de forma espontánea una arquitectura particular depende a menudo de una forma dramática de las características del soporte y las condiciones experimentales empleadas para su obtención y aislamiento<sup>27</sup>.

En este caso, el balance entre la dinámica de las interacciones reversibles de enlace que dirigen su auto-ensamblado y la movilidad e interacciones moleculares con el medio (sustratos, disolventes...) condicionará la adsorción de una nanoestructura ordenada en superficie y con ello, la funcionalidad del sistema obtenido<sup>27,28</sup>.

La nanoestructuración organizada en superficie de materiales supramoleculares basados en polímeros de coordinación ha sido uno de los objetivos de esta tesis, para la caracterización y medida de propiedades de estos compuestos a escala nanométrica.

## 1.2. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

### 1.2.1. Polímeros de Coordinación: Estructura, propiedades y aplicaciones

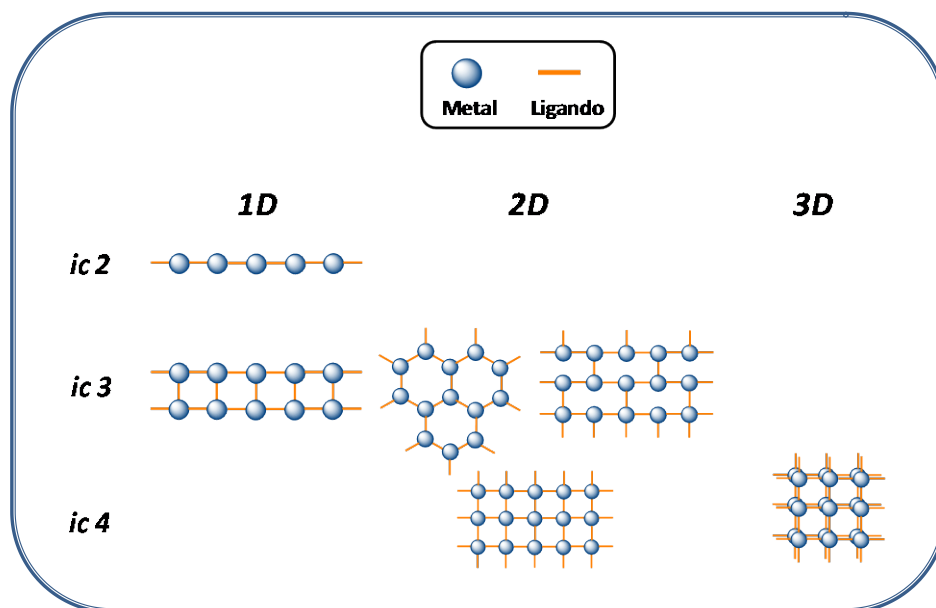
Distintas supramoléculas pueden ser diseñadas aprovechando la capacidad de los enlaces metal-ligando (enlaces de coordinación) de organizar bloques de construcción moleculares para producir una gran variedad de arquitecturas de distinta dimensionalidad<sup>29</sup>.

Las entidades supramoleculares basadas en interacciones metal-ligando han resultado en pioneras investigaciones dentro de la química de coordinación supramolecular<sup>30</sup>. Así, esta estrategia ha sido generalmente utilizada para el diseño racional de polígonos supramoleculares y sistemas poliédricos discretos<sup>31</sup> así como sistemas infinitos<sup>32</sup>, denominados *polímeros de coordinación*, aprovechando el carácter direccional del enlace y los versátiles entornos de coordinación que presentan los distintos centros metálicos.

Se puede definir a un **Polímero de coordinación (CP)** como la formación de agregados infinitos de iones o fragmentos metálicos puenteados por ligandos orgánicos o inorgánicos<sup>33</sup>. Sin embargo, algunas clasificaciones restringen el término a aquellas organizaciones enlazadas sólo por ligandos orgánicos, haciendo una distinción respecto a los sistemas que utilizan ligandos puente inorgánicos para la formación de la estructura<sup>34</sup>, también llamados materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.

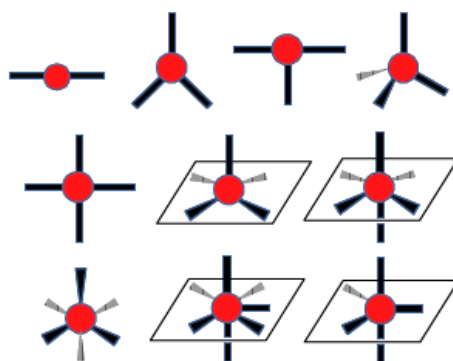
El auto-ensamblaje espontáneo de las entidades metálicas, típicamente usadas como nodos de la red, con los ligandos orgánicos, típicamente usados como conectores, mediante enlaces de coordinación reversibles permite generar una gran variedad de estructuras cristalinas de distinta dimensionalidad y gran variedad en arquitecturas. Utilizando criterios básicos de las propiedades del centro metálico y su capacidad coordinativa, así como de la geometría de los ligandos puente, se puede realizar un prediseño de la estructura del polímero de coordinación.

De este modo, además de la dimensionalidad de los CPs, la formación de una arquitectura particular en las redes de coordinación depende del modo en el cual los componentes individuales se unen<sup>33,34</sup>.



**Figura 1.6.** Representación de las arquitecturas de distinta dimensionalidad (1D, 2D y 3D) que pueden formarse mediante interacciones metal-ligando.

Los *metales de transición* son frecuentemente utilizados para la formación de CPs, ya que presentan un amplio rango de propiedades de naturaleza electrónica y variadas geometrías de coordinación. Dependiendo del tipo de metal empleado y de su valencia, se pueden formar diferentes geometrías lineales, tetraédricas, plano cuadradas, octaédricas..... (Figura 1.7).



**Figura 1.7.** Geometrías que puede adoptar el centro metálico<sup>34</sup>.

Por otra parte, las geometrías predecibles que aportan los *ligandos orgánicos*, junto con el control de su tamaño y forma, permite su uso como espaciadores o conectores que se sitúan entre los nodos metálicos, desempeñando un papel igual de importante que los metales en la formación de la estructura. Por ejemplo, las redes metal-orgánicas con espaciadores cortos proporcionan cavidades de reducido tamaño (o inexistentes). Por el contrario, el uso de espaciadores mayores permite generar estructuras porosas, ajustando el tamaño y forma de la cavidad. Las redes de coordinación con topologías porosas también son conocidas como MOFs

(del inglés, *Metal-Organic Frameworks*)<sup>35</sup>. Generalmente, en la construcción de CPs se emplean ligandos con grupos que contienen átomos dadores de oxígeno, nitrógeno y/o azufre multidentados (que presentan dos o más posiciones de coordinación), siendo los más estudiados las pirazinas y 4-4'-bipiridinas como ligandos neutros y los di-, tri-, tetra- y hexa-carboxilatos como ligandos aniónicos.

Por tanto, la clave para el diseño de distintas arquitecturas de dimensionalidad controlada se basa en la selección racional de los motivos estructurales, lo que también determina las propiedades del material resultante<sup>36</sup>.

Así, los polímeros de coordinación basados en metales de transición pueden ser, *a priori*, diseñados para mostrar *propiedades* tales como capacidad redox, catálisis, quiralidad, conductividad, luminiscencia, magnetismo, transición de espín, óptica no-lineal o porosidad, con potenciales aplicaciones útiles en la ciencia de materiales<sup>33,34,37</sup>, lo que ha provocado un aumento exponencial en el estudio de estos sistemas en fase cristal.

Hasta ahora, muchas de las *aplicaciones* de los polímeros de coordinación se han centrado principalmente en estructuras porosas, debido al interés en la creación de materiales con nanoporos hechos a medida en forma de sólidos que presentan una elevada estabilidad térmica y mecánica para alojar distintas moléculas. De hecho, dos recientes ediciones temáticas de la *Chemical Society Reviews* se han centrado en varios aspectos de los MOFs, incluyendo su aplicación para el almacenamiento y separación de gases, detección molecular y catálisis heterogénea<sup>38</sup>.

La catálisis heterogénea fue una de las primeras aplicaciones propuestas para los CPs cristalinos, así como una de las primeras propiedades en ser demostrada<sup>39</sup>. La porosidad de estos materiales proporciona áreas superficiales internas relativamente grandes y permite generar distintos sitios funcionales activos confinados en el nanospacio de las cavidades apropiados para facilitar su actividad catalítica en un gran número de reacciones (oxidación/reducción, hidrogenación, cianosilación, hidrosulfuración, condensación, epoxidación, cicloadiciones.....).

Sin embargo, la uniformidad de sus poros así como la capacidad para ajustar el tamaño y funcionalidad de los canales controlando las características de los espaciadores orgánicos y componentes metálicos sirve para más que para su reactividad catalítica.

De este modo, el control preciso de la morfología del poro y del entorno químico dentro de la cavidad también permite incorporar una gran variedad de analitos moleculares en la red porosa, así como identificar y discriminar de un modo sensible y selectivo moléculas de diferentes composiciones.

El reconocimiento molecular que se produce en los nanoporos de la estructura es responsable de la capacidad que presentan estos sistemas para actuar como membranas en el almacenamiento de gases (metano, hidrógeno...) y como adsorbentes selectivos que permiten separar diferentes mezclas de gases ( $H_2/CH_4$ ,  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $CO_2/N_2$ ,  $CO_2/CO$ ,  $CO_2/CH_4$ ...) de un modo eficiente<sup>40</sup>. Asimismo, los cambios funcionales que se producen en determinadas estructuras de MOFs tras la captura específica e interacción con moléculas huésped en las

cavidades han sido utilizados en los últimos años para la detección química de distintas especies. En este sentido, las alteraciones que se producen en la emisión de MOFs luminiscentes al incorporar en las cavidades analitos de distinta naturaleza han centrado la mayoría de las investigaciones para el diseño de sensores químicos y biológicos<sup>41</sup>. Estos estudios han sido aplicados con éxito para la detección de numerosos compuestos orgánicos volátiles (distintos hidrocarburos, disolventes comunes, compuestos nitroaromáticos...), pequeñas moléculas y biomoléculas (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, NO, NH<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N...) y algunas especies iónicas (cationes metálicos, protones, nitratos/nitritos, carbonatos, cianuros, halogenuros...).

Esta detección química puede ser utilizada para su aplicación práctica en la identificación y eliminación (vía degradación catalítica) de sustancias contaminantes, detección de explosivos, de moléculas implicadas en procesos biológicos, variaciones de pH... y tiene un interés comercial en su aplicación para la separación y almacenamiento del metano en los procesos industriales de obtención de gas natural<sup>41,42</sup>. Adicionalmente, también se ha mostrado su utilidad para la detección de radiación y como termómetros luminiscentes, debido a los cambios que se producen en la emisión de algunas estructuras al ser irradiadas con distinta  $\lambda$  o ser sometidas a variaciones de temperatura, así como su potencial uso como dispensadores de fármacos y en técnicas de bioimagen, mediante la captura de medicamentos o agentes de contraste en las cavidades<sup>41</sup>. Por otra parte, la posibilidad de modular la luminiscencia de los MOFs mediante la incorporación de distintos centros emisores en la red o la introducción de bloques electroluminiscentes en la formación de la estructura ha proporcionado una estrategia útil para el diseño diodos emisores de luz (LEDs)<sup>43</sup>.

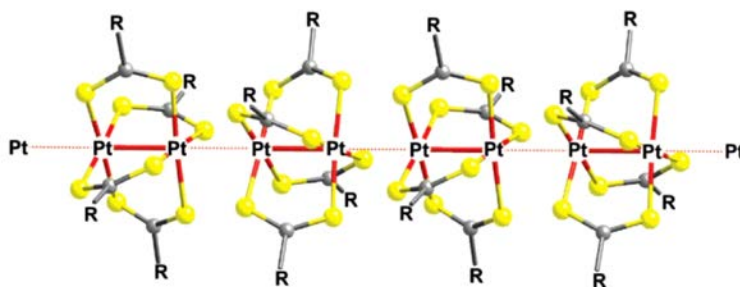
Finalmente, cabe destacar que aunque la conductividad eléctrica no ha sido su principal foco de investigación, esta propiedad ha resurgido en los últimos años con la publicación de varios polímeros de coordinación conductores<sup>44</sup>. El interés actual en el desarrollo de CPs altamente conductores se dirige hacia nuevas aplicaciones tecnológicas como electrodos porosos para baterías, pilas de combustible, condensadores, sensores y nanomateriales<sup>45</sup>. Uno de los ejemplos más relevantes dentro de los polímeros de coordinación conductores es el caso de las cadenas MMX con unidades bimetálicas de platino.

El empleo de unidades bimetálicas MM para construir agregados supramoleculares ha sido una estrategia ampliamente aplicada para la formación de distintos compuestos de coordinación con una gran variedad de enlaces metal-metal que presentan interesantes propiedades electrónicas, magnéticas y/o eléctricas<sup>46</sup>. Las interacciones metal-metal permiten generar supramoléculas discretas de distinta nuclearidad así como formar estructuras más complejas con arquitecturas en una, dos y tres dimensiones, determinadas mediante el uso de ligandos de distinta geometría<sup>46,47</sup>.

Estas interacciones atractivas han sido principalmente estudiadas entre unidades que contienen centros de Au (I), donde la tendencia de los átomos metálicos para establecer enlaces débiles Au-Au es un fenómeno familiar conocido como aurofilia<sup>48</sup>, dando lugar a varias estructuras con interesantes propiedades optoelectrónicas<sup>49</sup>. Sin embargo, otras interacciones supramoleculares han sido también observadas con distintos metales de transición<sup>50</sup>, siendo particularmente investigadas aquellas que se establecen entre centros de Pt(II), donde los

compuestos metálicos pueden ordenarse en forma de cadenas monodimensionales que muestran propiedades eléctricas<sup>51</sup>. Un ejemplo destacado se encuentra en los complejos aniónicos tetracianoplatinatos  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ , cuya oxidación parcial permite generar cadenas de valencia mixta  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{X}_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) (KCPs) en estado sólido que presentan conductividad metálica en una dimensión<sup>46,51</sup>.

De forma análoga, también pueden formarse sistemas unidimensionales mediante el ensamblaje de complejos discretos bimetálicos<sup>46,52</sup>, como por ejemplo  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CR})_4]$  ( $\text{R}=\text{grupo alquilo}$ ). Estas unidades binucleares han resultado apropiadas para actuar como precursores en la construcción de cadenas de átomos metálicos que se conectan mediante interacciones débiles intermoleculares entre los átomos de platino, mostrándose recientemente que las ordenaciones lineales que forman los compuestos bimetálicos de platino en las muestras cristalinas presentan conductividad eléctrica de naturaleza semiconductor<sup>53</sup>, estando estas propiedades influenciadas por la longitud del sustituyente alquílico del grupo ditiocarboxilato (el cual modula las distancias intermoleculares metal-metal).



**Figura 1.8.** Ordenación 1D observada en las muestras cristalinas de compuestos supramoleculares  $[\text{Pt}_2\text{L}_4]^{53}$ .

Además, estos compuestos bimetálicos  $[\text{Pt}_2\text{L}_4]$  constituyen los principales precursores para la formación de cadenas de estado de oxidación mixto, mediante la oxidación parcial por adición de halógenos en la estructura que actúan como puente entre las unidades bimetálicas, permitiendo construir los denominados polímeros monodimensionales MMX, con interesantes propiedades físico-químicas en estado sólido<sup>46</sup>. Concretamente, algunos derivados de platino exhiben conductividad metálica a temperatura ambiente, siendo ésta una característica muy inusual para sistemas moleculares.

### 1.2.2 Polímeros MMX: Estructura, propiedades y aplicaciones

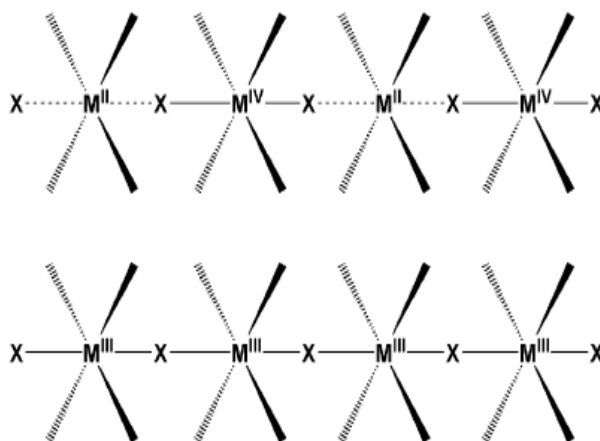
Los polímeros cuasi-dimensionales con ordenaciones en forma de cadenas infinitas de metales enlazados mediante halógenos permiten formar sistemas electrónicos unidimensionales (1D). Esta clase de materiales comprenden familias con la fórmula abreviada MX y MMX donde M es un catión metálico, por lo general, Ni, Pd o Pt y X es un halógeno, como el Cl, Br o I, que actúa como puente entre los centros metálicos secuencialmente espaciados<sup>54</sup>.

**a) Polímeros MX:** los compuestos mononucleares MX forman estructuras 1D mediante la ordenación colineal de complejos metálicos  $ML_4$  y halógenos puente, dando lugar a cadenas infinitas  $[MX]_n$ .

Aproximadamente unas 300 especies de cadenas MX han sido publicadas mediante la combinación secuencial de metales y halógenos, cuya fórmula general puede ser esquematizada como  $\{MA_2X\}_n$ , donde A e Y son el ligando (alquilaminas, etilendiaminas, diaminociclohexano..) y el contraión (Cl, Br, I,  $ClO_4$ ,  $BF_4$ ,  $SO_4$ ) respectivamente.

Estos compuestos han sido extensivamente investigados como sistemas modelo en la búsqueda de materiales conductores unidimensionales y proporcionaron la oportunidad de estudiar las distintas estructuras electrónicas que presentan esta familia de polímeros, las cuales pueden ser controladas variando sus constituyentes.

En estado sólido, las cadenas MX muestran dos ordenaciones de valencia distintas en función del metal empleado para su construcción (figura 1.9). Los compuestos de Pd y Pt forman estados de valencia mixta  $M(IV)-X \cdots M(II)$  (donde el halogenuro se desvía ligeramente del punto medio entre los cationes metálicos) mientras que los complejos de Ni cristalizan en un estado de oxidación uniforme  $M(III)-X-M(III)$  (donde los átomos de halógeno se sitúan en el punto medio entre dos centros de níquel). Algunos ejemplos también han mostrado la formación de compuestos heterobimetálicos con estado de oxidación mixto  $Pd(II)-X-Pt(IV)$  y  $Ni(II)-X-Pt(IV)$ <sup>44</sup>.



**Figura 1.9.** Representación esquemática del estado de valencia mixta que presentan los complejos MX de Pd y Pt (arriba) y el estado de valencia uniforme que presentan los complejos MX de Ni (abajo)<sup>44</sup>.

Los compuestos de Pd y Pt han mostrado propiedades de absorción en el vis-IR cercano, así como características luminiscentes con grandes desplazamientos de Stokes y óptica no lineal, mientras que los derivados de Ni presentan una interacción antiferromagnética entre los núcleos metálicos<sup>55</sup>. Sin embargo, ninguna de las estructuras MX exhiben transporte metálico

en estado sólido, presentando reducidos valores de conductividad a temperatura ambiente que pueden ser incrementados varios órdenes de magnitud aplicando altas presiones<sup>44</sup>.

**a) Polímeros MMX:** por otra parte, la ordenación alterna de complejos bimetálicos  $[M_2L_4]$  y halógenos puente genera cadenas binucleares infinitas  $[MMX]_n$  con estados de valencia mixta.

Estos sistemas consisten en unidades diméricas (MM) con estado de oxidación mixto unidas mediante halógenos puente ( $X \equiv Cl, Br$  o  $I$ ), donde los dos centros metálicos de cada unidad polimérica se encuentran enlazados a cuatro ligandos orgánicos (normalmente tipo carboxilatos o tio- y ditiocarboxilatos, que proporcionan distancias cortas metal-metal). La repetición periódica de las subunidades MMX mediante enlaces de coordinación da lugar a una ordenación espacial en forma de cadenas unidimensionales infinitas. A su vez, las cadenas individuales dentro del cristal se empaquetan por débiles fuerzas de van der Waals, otorgando propiedades monodimensionales al sistema.

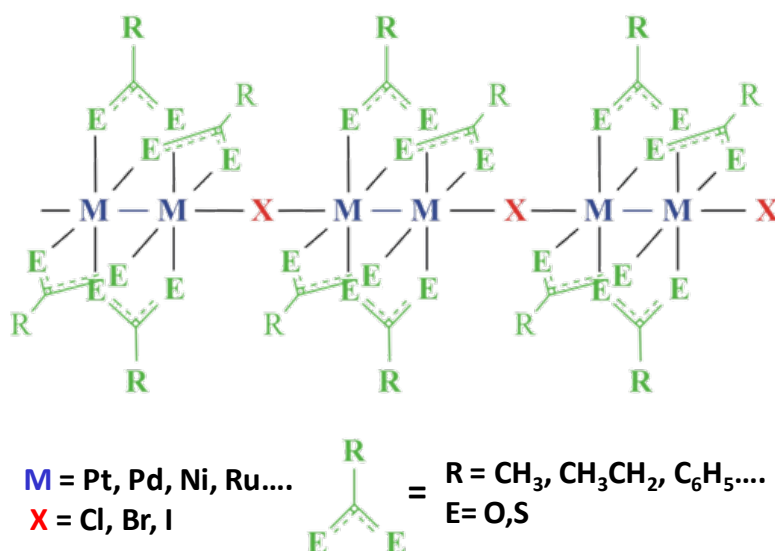


Figura 1.10. Representación esquemática de la estructura de los polímeros MMX.

La evolución desde las cadenas MX a los compuestos de estado de oxidación mixto MMX ha recibido una creciente atención en los últimos años, debido a las interesantes propiedades físicas que presentan estos sistemas dinucleares en estado sólido<sup>46,54</sup>.

Dentro de los polímeros MMX, cabe destacar aquellos cuya estructura está basada en Pt, ya que algunos derivados han mostrado relevantes características eléctricas. Hasta la fecha, el número de ligandos puente que han sido satisfactoriamente aplicados para aislar cadenas infinitas  $[MMX]_n$  basadas en platino se limita a ditiocarboxilatos (SCS) y difosfitos (POP), conociéndose dos tipos de polímeros MMX con este centro metálico<sup>44,54,55</sup>:

1. Los tipo ditiocarboxilatos  $[Pt_2I(RCS_2)_4]_n$  (con  $R = Me, Et, n-Pr, n-Bu$  y  $n-Pen$ ) forman cadenas sin carga eléctrica neta.



2. Los tipo difosfitos  $R_4[Pt_2(pop)_4X]_n \cdot nH_2O$  (con R= iones alquilamonio, alquildiamonio y cationes de metales alcalinos; X = Cl, Br, I; y pop =  $P_2O_5^{4-}/P_2O_5H_2^-$ ) forman cadenas con carga negativa.

En particular, los monocristales de cadenas  $[Pt_2I(RCS_2)_4]_n$  (R=grupo alquílico) han atraído la mayoría de las investigaciones de este tipo de sistemas, ya que exhiben unas inusuales características eléctricas. Estos polímeros unidimensionales se comportan como conductores metálicos a temperatura ambiente<sup>56</sup>, lo que resulta muy interesante para su futura aplicación práctica bajo las condiciones ambientales en las que operan la mayoría de los dispositivos.

En esta clase de sistemas las unidades bimetálicas  $[Pt_2(S_2CCR)_4]^+$  se enlazan a los ligandos yoduro (I<sup>-</sup>) para formar organizaciones supramoleculares lineales  $[MMX]_n$  sin carga eléctrica neta. Sin embargo, a pesar de que aún no se entiende bien el mecanismo que rige el transporte eléctrico de estos compuestos<sup>57</sup>, las medidas realizadas en los cristales de polímero han mostrado un comportamiento eléctrico muy particular, en el que se produce una transición de fase a un estado semiconductor a bajas temperaturas<sup>56a,b</sup> que parece tener su origen en las distorsiones estructurales que se producen en las cadenas como consecuencia de las transiciones electrónicas que experimentan los átomos metálicos, los cuales pasan de tener una carga formal de +2.5 a temperatura ambiente a presentar una valencia fija y distinta de +2 y +3 en cada unidad bimetálica al disminuir la temperatura.

El aumento de los grados de libertad de los electrones en la red en comparación con los sistemas MX, genera una mayor variedad de estados electrónicos. De este modo, dependiendo del estado de oxidación que presenten los átomos metálicos se pueden definir cuatro ordenaciones de valencia en la estructura monodimensional<sup>58</sup>. Los estados electrónicos se encuentran fuertemente influenciados por la posición de los haluros puente. Excepto para el estado metálico, los iones halógenos se desplazan del punto medio entre los iones metálicos vecinos, aproximándose ligeramente al catión  $M^{3+}$  (donde los puntos (···) y las líneas (–) denotan las distancias metal-halógeno más largas y más cortas, respectivamente):

**i. AV (Average Valence state):  $-M_{+2.5}- M_{+2.5}-X- M_{+2.5}- M_{+2.5}-X$**

Estado en el que las unidades bimetálicas poseen una distribución de carga uniforme de valor medio +2.5 para todos los átomos de platino de la cadena. No se producen distorsiones estructurales en la red, siendo la periodicidad de la cadena M-M-X compatible con un estado metálico.

**ii. CP (Charge Polarization state):  $\cdots M_{+2}- M_{+3}-X \cdots M_{+2}- M_{+3}-X \cdots$**

Estado que presenta una polarización de carga en las unidades MM como consecuencia de la valencia fija y distinta de +2,+3 que presenta cada átomo de platino dentro de la unidad dinuclear. Esta distribución se conserva de forma periódica en la repetición de los complejos metálicos, produciéndose una pérdida de simetría en las cadenas debido a las interacciones electrostáticas que se establecen entre el metal con mayor deficiencia electrónica y el haluro vecino (el cual se desvía del punto medio entre dos unidades MM), lo que provoca la transición de fase a un estado semiconductor.

**iii. CDW (Charge Density Wave):  $\cdots M_{+2}- M_{+2} \cdots X- M_{+3}- M_{+3}-X \cdots$**

Estado de carga ondulado que presenta una distribución de carga uniforme y distinta para cada unidad dinuclear de +2 o +3, que se invierte en la formación de la estructura monodimensional. La inestabilidad generada por la pérdida de simetría de la cadena debida a la distinta polarización de carga entre los átomos de platino y los iones yoduro, junto con la distorsión estructural producida por las interacciones electrostáticas que se producen dentro de cada unidad binuclear (intradiméricas), provoca la dimerización de las unidades MMX y la formación de una estructura aislante.

iv. **ACP (Alternate Charge state):**  $\cdots M_{+2} - M_{+3} - X - M_{+3} - M_{+2} \cdots X \cdots$

Estado de polarización de carga en las unidades bimetalicas con átomos de platino con estados de oxidación de +2 y +3 que se alternan a lo largo de la cadena, produciendo distorsiones estructurales debidas a interacciones electrostáticas entre unidades binucleares MM adyacentes (interdiméricas), así como una diferente polarización de carga entre los haluros y las unidades dinucleares vecinas con carga invertida que provoca la formación de una unidad periódica doble MMX-MMX y la generación de un compuesto aislante.

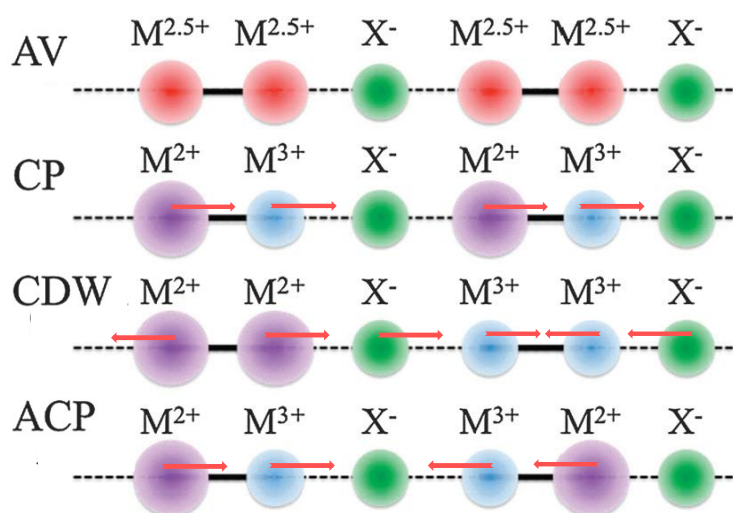


Figura 1.11. Posibles estados electrónicos en las cadenas de MMX  $[Pt_2(RCS_2)_4I]_n$  (imagen modificada de ref.44).

Debido a que la hibridación entre los átomos de platino y los iones yoduro es mayor que la hibridación que se produce entre este metal y los iones cloruro y bromuro, es de esperar que en los polímeros que presenten yodo en su estructura se produzca una estabilización de los diferentes estados de oxidación, lo que podría explicar las transiciones de fase observadas en este tipo de compuestos.

Además, la valencia del metal ha mostrado ser sensible a los parámetros estructurales. La elongación de la cadena alquílica del ligando ditiocarboxilato no sólo reduce los efectos transversales sino también incrementa los grados de libertad dinámicos del sistema, determinando la estabilización de fase. Así, los estudios experimentales señalan que todos los polímeros  $[Pt_2I(S_2CR)_4]_n$  presentan un comportamiento metálico, pero las temperaturas a las

que se producen las transiciones de fase varían ligeramente de un compuesto a otro en función de la longitud de la cadena alquílica<sup>54,55</sup>.

Otros polímeros MMX de interés son aquellos con estructuras basadas en rutenio. Algunos derivados con ligandos carboxilatos y distintos haluros puente  $[\text{Ru}_2\text{X}(\text{RCO}_2)_4]_n$  (R=grupo alquílico) han mostrado antiferromagnetismo monodimensional, mostrando la interacción magnética que se produce entre los núcleos metálicos<sup>59</sup>.

Las excelentes características eléctricas que presentan los polímeros MMX basados en platino pueden ser utilizadas para el diseño de dispositivos electrónicos. En este sentido, las técnicas de micromoldeado en tubos capilares y litografía húmeda han sido desarrolladas con éxito en compuestos de esta familia  $[(\text{Pt}_2)(n\text{BuCS}_2)_4]_n$ ;  $n\text{Bu} \equiv n$ -butil) para la fabricación de patrones ordenados de microestructuras sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>, mostrándose su aplicación como electrodos en transistores orgánicos<sup>60</sup>. Asimismo, estos compuestos son unos prometedores candidatos para su aplicación en electrónica molecular, donde se requieren cables moleculares capaces de transportar cargas eléctricas a lo largo de grandes distancias e interconectores metálicos como componentes para la construcción de nanocircuitos eléctricos<sup>61</sup>.

Por tanto, la interesante combinación de propiedades físicas y capacidades estructurales que muestran los polímeros de coordinación ofrece inmensas posibilidades para la generación de una gran variedad de materiales funcionales en la nanoescala, y permite concebir un extraordinario potencial de estos compuestos para su futura aplicación nanotecnológica.

Para ello, es necesario investigar estrategias adecuadas para su procesamiento como nanomateriales, así como para el aislamiento de las nanoestructuras formadas en superficie.

El estudio sistemático de métodos de producción y adsorción organizada en superficie de polímeros de coordinación a escala nanométrica, su caracterización morfológica y física, abre un nuevo campo de investigación centrado en el desarrollo de estos compuestos como material en nanotecnología, siendo éste el **principal alcance de esta tesis**.

Concretamente, la investigación que se presenta en esta memoria muestra aspectos relacionados con la preparación, nanoestructuración ordenada y medida de propiedades en superficie de nanomateriales basados en polímeros monodimensionales MMX conductores y redes metal-orgánicas bidimensionales con propiedades de interés hacia su posible uso como hilos moleculares y materiales 2D alternativos de diseño, respectivamente.

### **1.2.3. Aislamiento de nanoestructuras de polímeros de coordinación en superficie. Estado del arte**

La miniaturización de los polímeros de coordinación a escala nanométrica ofrece una oportunidad única para el diseño de nuevos nanomateriales de dimensión, estructura y composición que pueden ser moduladas para obtener propiedades específicas para una aplicación deseada. Estas características sitúan a los sistemas metal-orgánicos como una clase alternativa de materiales muy atractiva para la generación de sistemas funcionales mediante organizaciones moleculares ensambladas de forma precisa en la nanoescala.

Por ello, una nueva aproximación en el diseño de estas supramoléculas consiste en su aislamiento y organización en superficie, lo que puede dar lugar a la aparición de nuevos fenómenos y facilitar su aplicación nanotecnológica. El desarrollo de métodos eficientes para aislar y adsorber moléculas individuales en superficie es un asunto de particular interés para su caracterización y estudio, y es un factor clave para la futura integración de estos sistemas moleculares en la fabricación de nanodispositivos funcionales.

Sin embargo, a pesar del gran número de polímeros de coordinación que han sido sintetizados e investigados en fase cristal, el número de estudios de estos sistemas como nanomateriales es todavía limitado<sup>62</sup>. Este hecho es probablemente consecuencia de su restringido procesamiento, derivado de la baja solubilidad, rápida degradación en disolución y descomposición con la temperatura que en algunos casos presentan estos sistemas<sup>34</sup>, lo que dificulta su aislamiento y deposición en superficie.

A este respecto, aunque distintas supramoléculas discretas basadas en estos compuestos han sido depositadas en superficie<sup>63</sup>, la organización de polímeros de coordinación en superficie es mucho menos frecuente. Sólo durante los últimos años se han desarrollado nuevos procedimientos para el diseño racional de nanoarquitecturas basadas en polímeros de coordinación<sup>62, 64</sup>:

Las aproximaciones experimentales llevadas a cabo para el aislamiento organizado de materiales metal-orgánicos 1D y 2D en superficie pueden ser divididas en dos categorías según el tipo de estrategia seguida para su obtención e incluyen tanto **(1)** la reacción de los bloques de construcción iniciales para generar la correspondiente nanoestructura polimérica “*in situ*” (procedimientos *bottom-up*), como **(2)** la disgregación de estructuras individuales desde las muestras en volumen y posterior deposición de la nanoestructura generada en superficie (estrategias *top-down*):

**(1)** El auto-ensamblado “*in situ*” de los precursores puede realizarse de dos maneras diferentes: **(a)** en la superficie o **(b)** desde disolución, tanto en la interfaz líquido-sólido **(b.i)** como en la interfaz líquido-líquido **(b.ii)** y aire-líquido **(b.iii)**.

#### **(1.a) Reacción en superficie:**

Uno de los métodos pioneros desarrollados para la organización de redes metal-orgánicas bidimensionales consiste en la sublimación de los átomos metálicos y fragmentos orgánicos en condiciones de ultra-alto vacío (UHV). Siguiendo esta aproximación, el proceso de ensamblaje de las arquitecturas supramoleculares se lleva a cabo tras la deposición de los componentes individuales o tectones en la superficie, donde reaccionan durante el proceso de adsorción. Para organizar sistemas de coordinación de baja dimensionalidad mediante esta metodología debe ser favorecida la movilidad de los adsorbatos en el soporte. Por ello, generalmente la estructura auto-ensamblada se genera calentando la superficie, lo que aumenta la difusión de los precursores, facilitando la formación de complejas arquitecturas. Como ejemplo destacado de organización molecular mediante esta estrategia cabe citar la obtención de estructuras bidimensionales que muestran poros cuadrados de tamaño nanométrico capaces de reconocer selectivamente y acomodar moléculas de fullereno en las cavidades<sup>65</sup>. El número de moléculas de fullereno y las correspondientes interacciones huésped-anfitrión pueden ser moduladas

utilizando distintos espaciadores, los cuales determinan las arquitecturas observadas y el tamaño del poro formado.

Otros experimentos similares han sido desarrollados extendiendo este procedimiento a varios ligandos orgánicos y centros metálicos para producir diferentes ordenaciones 1D<sup>66</sup> y 2D<sup>67</sup> simétricas mediante la adecuada selección de la superficie empleada.

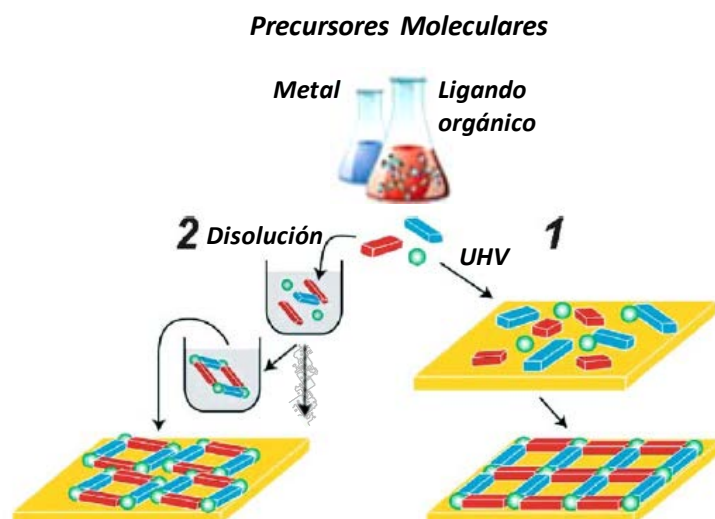
Por otra parte, la técnica de sublimación en condiciones de alto vacío también ha proporcionado una estrategia útil para la adsorción en superficie de redes metal-orgánicas monodimensionales. La estrategia seguida en esta tesis difiere con el procedimiento anteriormente descrito en la naturaleza química de los materiales iniciales, ya que en este caso se lleva a cabo la sublimación directa de cristales de polímero de estructura conocida en lugar de los precursores sin reaccionar. La naturaleza reversible de los enlaces metal-ligando permite la disociación del polímero por escisión térmica de los enlaces de coordinación de la muestra en fase sólida y la adsorción y repolimerización de las entidades depositadas en el sustrato.

Aplicando esta metodología, polímeros de coordinación monodimensionales y polímeros MMX han sido sublimados directamente desde sus monocristales sobre distintos sustratos<sup>68</sup>. Las dimensiones de las nanoestructuras formadas pueden ser moduladas en función de la naturaleza de la superficie, el tiempo de deposición y la temperatura de sublimación, siendo posible no solo aislar fibras, sino también nanocintas o nanocristales. Además, esta aproximación permitió realizar el primer estudio eléctrico de polímeros monodimensionales MMX en superficie<sup>69</sup>, proporcionando evidencias de las capacidades conductoras de estos sistemas en la nanoescala.

### **(1.b) Reacción desde disolución:**

**(1.b.i) En la interfaz líquido-sólido:** en otras muestras, la reacción y organización de polímeros insolubles puede llevarse a cabo en la interfaz líquido-sólido<sup>70</sup>. La combinación de disoluciones que contengan los bloques moleculares puede generar mediante una primera asociación entidades estables de distinta nuclearidad que terminan de agregarse en superficie, o la organización directa de supramoléculas individuales que se adsorben en el soporte utilizando para ello distintas técnicas de deposición (*drop-casting, dip o spin-coating...*). En este caso, la formación de una estructura ordenada estará dirigida por la competición entre las interacciones de enlace que se establecen entre los precursores y la difusión e interacción de los mismos con el disolvente y el soporte.

Por ejemplo, se ha mostrado el aislamiento en superficie de redes de coordinación monodimensionales compuestas por una gran variedad de centros metálicos y ligandos orgánicos<sup>71</sup> mediante la mezcla de disoluciones diluidas de los correspondientes tectones (en un disolvente adecuado) y posterior deposición de un pequeño volumen en superficie, teniendo lugar la reacción “in situ” de los componentes.



**Figura 1.12.** Representación esquemática de las estrategias seguidas para el crecimiento “in situ” de arquitecturas supramoleculares en superficie. **1)** Reacción en superficie y **2)** reacción desde disolución en la interfaz líquido-sólido (imagen modificada de la ref.27c)

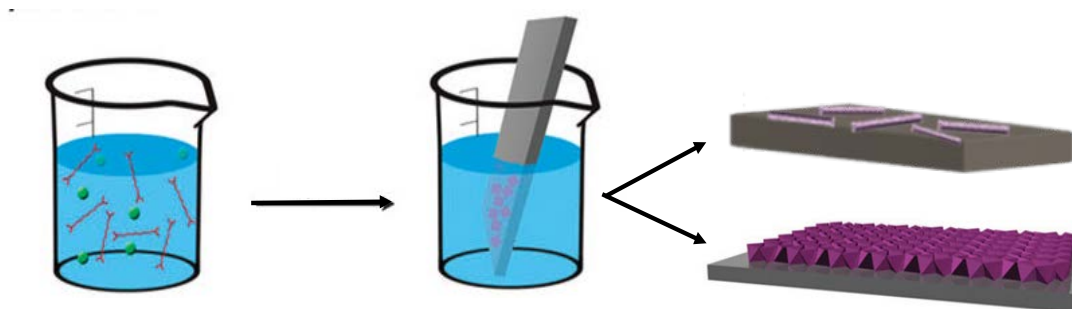
En estas aproximaciones el crecimiento de estructuras mediante la reacción “in situ” de los tectones en disolución tiene lugar siguiendo una orientación horizontal, es decir, paralela al plano de la superficie. Sin embargo, otras estrategias proporcionan un crecimiento orientado verticalmente al plano del sustrato.

Éstas consisten en la combinación secuencial de los bloques de construcción, produciéndose la organización de nanoestructuras en superficie “paso a paso”<sup>72</sup>. Para ello, normalmente es necesario funcionalizar previamente el sustrato con monocapas auto-ensambladas o SAMs (del inglés *Self-Assembled Monolayers*) que terminen en grupos funcionales susceptibles de actuar como plantilla en el crecimiento molecular. Posteriormente, los sustratos son secuencialmente expuestos a disoluciones que contienen el precursor metálico, y el ligando orgánico, produciéndose la deposición de monocapas de moléculas metal-orgánicas en superficie. Generalmente este método ha sido utilizado para la formación de películas delgadas constituidas por un número de capas que es controlado en función de los ciclos de inmersión realizados, permitiendo así ajustar las dimensiones de la nanoestructura formada<sup>73</sup>. Además, este protocolo también ha sido utilizado para el crecimiento en superficie y caracterización eléctrica de películas delgadas de moléculas de CPs monodimensionales<sup>74</sup>, algunas de ellas de longitud de cadena controlada<sup>75</sup>.



**Figura 1.13.** Ilustración del crecimiento “paso a paso” de monocapas de moléculas metal-orgánicas 1D y 2D<sup>62b</sup>.

Adicionalmente, la reacción directa por inmersión de sustratos en una disolución que contiene los precursores ha sido otra estrategia desarrollada para la formación de cadenas de polímeros de coordinación<sup>76</sup> y membranas multicapa de MOFs<sup>77</sup>. Para la organización de estos sistemas supramoleculares, generalmente es necesario modificar químicamente los sustratos o depositar previamente sobre el soporte SAMs o especies que actúen como puntos de nucleación para producir un crecimiento homogéneo sobre la superficie. Algunas de las estructuras multicapa formadas han mostrado poros capaces de incorporar selectivamente H<sub>2</sub> y separar mezclas de gases<sup>77,78</sup> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>). También se ha estudiado el uso de películas multicapa transparentes como sensores selectivos para detectar distintos vapores químicos en la atmósfera<sup>79</sup>.



**Figura 1.14.** Ilustración esquemática de de la cristalización “in situ” desarrollada para la preparación de cadenas y membranas multicapa de MOFs (imagen adaptada de la ref.62b).

**(1.b.ii) En la interfaz líquido-líquido:** recientemente se ha mostrado la síntesis de láminas metal-orgánicas porosas de espesor nanométrico en la **interfaz líquido-líquido**, mediante la difusión de disoluciones diluidas que contienen el ligando orgánico y el fragmento metálico en una región líquida intermedia formada por los disolventes de reacción (que actúa como espaciador entre ambas fases), donde se produce el crecimiento local de la nanoestructura<sup>80</sup>. Las láminas formadas precipitan y son aisladas por centrifugación. Posteriormente fueron utilizadas para formar un material compuesto con matrices poliméricas. La membrana compuesta así preparada es selectiva para separar mezclas de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Este procedimiento sintético fue extendido con éxito para producir varias nanoestructuras laminares variando los nodos metálicos y espaciadores orgánicos, permitiendo producir redes 2D con porosidad y funcionalidad modulable.

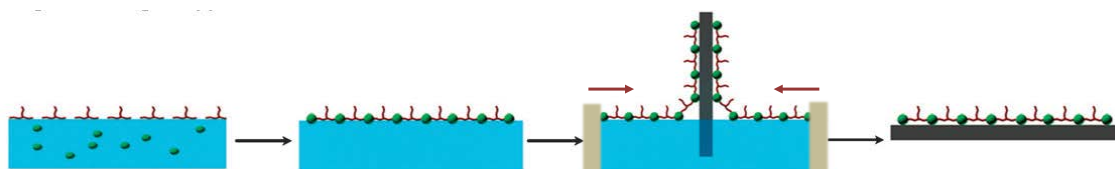
**(1.b.iii) En la interfaz aire-líquido:** el aislamiento de láminas metal-orgánicas desde disolución también puede llevarse a cabo mediante la organización molecular de los precursores en una superficie líquida (generalmente agua) y posterior transferencia a un soporte sólido de la estructura 2D formada<sup>81</sup>.

Para ello, un ligando orgánico multitópico funcionalizado con cadenas alquílicas (para permitir su organización en la interfaz aire-agua) se disuelve en un disolvente orgánico inmisible en agua, y se distribuye un pequeño volumen de la disolución sobre la superficie de una disolución acuosa que contiene el ión metálico. La reacción entre los centros metálicos de la

subfase acuosa y los ligandos orgánicos una vez distribuidos y organizados en la interfaz aire-agua genera una lámina molecular sobre la superficie líquida que es transferida a un soporte sólido por inmersión del sustrato a través de la lámina comprimida gradualmente mediante unas barreras móviles (a una presión superficial constante).

Esta estrategia que permite producir estructuras 2D de polímeros de coordinación en forma de películas homogéneas de espesor molecular con altos recubrimientos sobre superficies sólidas<sup>81,82</sup>. También ha sido estudiada la generación y deposición secuencial sobre el mismo soporte sólido de las láminas formadas en fase líquida, permitiendo producir películas de espesor controlado<sup>83</sup>.

Aunque esta técnica se ha desarrollado principalmente para producir monocapas de polímeros de coordinación, recientemente se ha mostrado su utilidad para aislar láminas individuales de elevadas dimensiones sobre rejillas de TEM, aunque sin lograr demostrar el orden cristalino de la entidad generada<sup>84</sup>.



**Figura 1.15.** Representación de la aproximación Langmuir-Blodgett desarrollada para la preparación láminas de polímeros de coordinación (imagen adaptada de la ref.62b).

## **(2) Disgregación de estructuras individuales desde las muestras en volumen:**

Un procedimiento alternativo desarrollado para aislar nanoestructuras 1D y 2D basadas en polímeros de coordinación consiste en la separación de entidades individuales de los cristales de la muestra en fase sólida y posterior adsorción de las moléculas generadas en superficie, para lo cual es necesario vencer las interacciones supramoleculares cohesivas de la estructura polimérica.

**(2.a) Mediante métodos físico-químicos:** la deposición en superficie de polímeros insolubles generalmente requiere la aplicación de métodos físico-químicos como los *ultrasonidos (i)*, con el fin de proporcionar la energía necesaria al sistema como para romper las interacciones intermoleculares que se establecen en los cristales, o la disgregación del sólido mediante la *modificación química (ii)* de la estructura polimérica, de tal forma que las interacciones que empaquetan el sistema puedan ser suprimidas.

**(2.a.i) Ultrasonidos:** los métodos sonoquímicos pueden romper los enlaces no covalentes, como las fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se establecen entre las cadenas o láminas individuales de los polímeros en fase sólida, dando lugar a el aislamiento en superficie de entidades 1D<sup>76, 85</sup> y 2D<sup>86</sup> moleculares tras la centrifugación y organización del nanomaterial coloidal en superficie.



A este respecto, las fuerzas mecánicas introducidas por los ultrasonidos también pueden inducir no sólo la ruptura de los enlaces intermoleculares sino también de los enlaces de coordinación intramoleculares<sup>86c, 87</sup>. Esto provoca una reducción en las dimensiones laterales de las láminas producidas, así como la fragmentación de las cadenas en oligómeros de distinta longitud que son capaces de agregarse de nuevo en la disolución o en superficie, gracias a la reversibilidad de enlace característica de estos sistemas<sup>88</sup>. En cualquier caso, ya que las interacciones cohesivas son más débiles que los enlaces de coordinación, proporcionando las condiciones adecuadas en el proceso de sonicación (potencia, tiempo, temperatura) es posible eliminarlas manteniendo los enlaces coordinativos. No obstante, es conocido que este método tiende a introducir defectos en las estructuras finales.

La estrategia previamente descrita de sublimación directa cristales de polímeros monodimensionales (apartado 1.a) también puede ser incluida dentro de esta aproximación, ya que aunque la organización de los precursores tiene lugar *“in situ”* sobre la superficie, estos son generados por escisión térmica de los enlaces de coordinación en la muestra cristalina.

**(2.a.ii) Tratamiento químico:** otra aproximación publicada para aislar moléculas 1D individuales de polímeros de coordinación desde los sólidos de partida consiste en la modificación química (conocida como postfuncionalización) de los ligandos terminales implicados en las débiles interacciones intermoleculares, de forma que se produzca la dispersión de la cadenas.

En este caso, el proceso llevado a cabo debe ser capaz de eliminar estas interacciones cohesivas sin cambiar la estructura y propiedades del sistema. Para ello, las características ácido-base de determinados ligandos usados como bloques de construcción permiten llevar a cabo reacciones de protonación/desprotonación en los cristales de compuesto que resultan en la formación de policationes/polianiones solubles del correspondiente polímero de coordinación<sup>71b,85a,c</sup>. Las fuerzas de repulsión generadas por las cargas inducidas durante el proceso pueden ser suficientes como para disgregar las cadenas en disolución, las cuales son posteriormente depositadas en superficie.

**(2.b) Por disociación en disolución:** por otro lado, la interacción con especies externas moderadamente coordinantes puede producir la disociación de la muestra cristalina y permitir la organización de estructuras individuales en superficie para el caso de polímeros 1D.

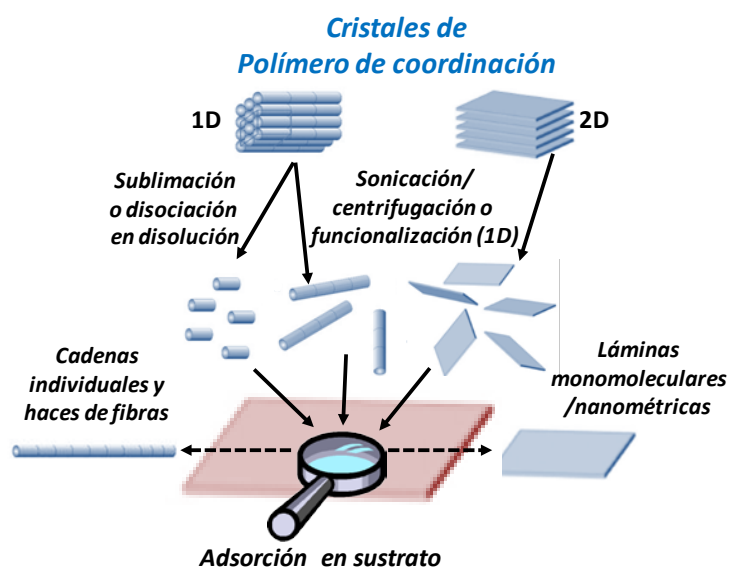
En este sentido, aunque la gran mayoría de polímeros de coordinación son insolubles, algunos sistemas MMX (con metales de Ru, y Pt) pueden disociarse en ciertos disolventes orgánicos, lo que permite generar entidades discretas estables en disolución que son capaces de coordinarse de forma reversible a las moléculas de disolvente, las cuales bajo las condiciones adecuadas (concentración, temperatura...) son capaces de reconocerse y asociarse de nuevo para formar cadenas de polímero que se aíslan en superficie tras la deposición controlada de la disolución resultante.

Cadenas de compuestos con esta estructura han sido aisladas mediante la disociación en disolución asistida por ultrasonidos de cristales de polímeros con centros metálicos de platino<sup>89</sup> y rutenio<sup>90</sup>, si bien la deposición en superficie de complejos Ru-MMX ha permitido observar interesantes características que se producen en la escala nanométrica.

Así, este proceso sólo está bien establecido para el caso del rutenio  $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n^{91}$ , donde las especies dimetálicas solvatadas formadas tras la disociación de los cristales de polímero en etanol, pueden ser activadas mediante la aplicación ultrasonidos, generando la ruptura de los enlaces metal-disolvente y la formación de especies insaturadas reactivas  $[\text{RuRu}]^+$  que evolucionan en la disolución, reorganizándose con los aniones yoduro hasta formar cadenas de polímero que se adsorben en superficie.

Independientemente de la metodología desarrollada para la obtención de nanomateriales de CPs en superficie, la influencia del sustrato en la organización de nanoestructuras en superficie resulta de gran relevancia, pudiendo ejercer un efecto plantilla en el crecimiento epitaxial de distintas ordenaciones moleculares<sup>66</sup> o impedir el aislamiento de arquitecturas ordenadas bajo las mismas condiciones experimentales si la afinidad química entre los soportes y estructuras poliméricas es baja<sup>85a</sup>.

La apropiada selección de la superficie y de los componentes individuales mediante la comprensión de la naturaleza de las interacciones metal-ligando así como de las fuerzas que dirigen la organización supramolecular en superficie es decisiva para la construcción de arquitecturas avanzadas con funcionalidades específicas.



**Figura 1.16.** Esquema de las distintas metodologías llevadas a cabo para la obtención de nanoestructuras individuales desde las muestras en fase cristalina.

Por tanto, la búsqueda de sistemas moleculares basados en polímeros de coordinación es un área relativamente joven de investigación que ha proporcionado interesantes estrategias para el aislamiento de diferentes nanoestructuras 1D y 2D en superficie.

Sin embargo, su futuro desarrollo como nanomateriales necesita llevar a cabo más estudios con el fin de explotar todo el potencial de estos compuestos hacia sus esperadas aplicaciones tecnológicas. En este sentido, conseguir caracterizar propiedades físicas de interés en estos

sistemas a escala nanométrica mediante la obtención de nuevas aproximaciones así como mediante la optimización y mayor comprensión de las metodologías existentes, es un desafío que centra el interés de los investigadores para asegurar el éxito en el diseño de sistemas funcionales basados en estas supramoléculas.

Para ello, el control y entendimiento de los factores que afectan al procesado de estos sistemas hasta la nanoescala y de aquellos que dirigen su aislamiento y organización en superficie, es esencial para la producción de una arquitectura ordenada que presente las propiedades deseadas. El ilimitado número de estructuras de distinta composición que pueden ser investigadas hace que sea necesario un estudio y selección precisa de la metodología desarrollada para su obtención como nanomateriales, y requiere una investigación individual de los distintos parámetros que conducen al aislamiento de sistemas organizados en superficie para cada compuesto analizado.

De este modo, proporcionar las condiciones adecuadas en los procesos de preparación y adsorción ordenada en superficie ha sido determinante para la generación, caracterización y medida de propiedades de los nanomateriales que se describen en esta investigación.

#### **1.2.4. Herramientas para el estudio de nanoestructuras de polímeros de coordinación en superficie**

Una vez descritos los procedimientos llevados a cabo para el aislamiento de nanoestructuras derivadas de polímeros de coordinación, esta sección presenta una breve visión general de las metodologías disponibles para la caracterización morfológica, espectroscópica y física de estas supramoléculas adsorbidas en superficie.

##### ***Caracterización morfológica:***

Aparte de la microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual ha sido principalmente empleada para la caracterización de microestructuras de polímeros de coordinación<sup>92</sup>, las microscopías de proximidad STM (*Scanning Tunneling Microscope*)<sup>64a,65-67,71a,93</sup> y AFM (*Atomic Force Microscopy*)<sup>68,69,71a,b,76,80,81,83-91,94</sup> son dos herramientas ampliamente utilizadas para observar la topografía de nanoestructuras metal-orgánicas adsorbidas en superficie.

Ambas técnicas tienen un fundamento similar, basado en el empleo de una sonda o punta afilada que se sitúa muy próxima de la superficie a estudiar para escanear los sustratos planos donde se localiza la muestra de dimensiones nanométricas, proporcionando imágenes de la superficie con resolución atómica/molecular. Sin embargo, mientras que el empleo del STM se desarrolla principalmente en condiciones de ultra-alto vacío (UHV) y limita la caracterización topográfica a muestras conductoras o semiconductoras, el AFM puede ser aplicado en condiciones ambientales, permitiendo caracterizar cualquier sustrato plano independientemente de su conductividad.

Los microscopios de proximidad permiten obtener imágenes de muestras con átomos/moléculas en superficie bajo varias condiciones experimentales (líquidos, aire, vacío...), aunque no es posible realizar un análisis químico de los nanomateriales aislados.

### **Caracterización espectroscópica:**

En principio, varias técnicas espectroscópicas pueden ser aplicadas para determinar la naturaleza de materiales a escala nanométrica. Sin embargo, el número de técnicas adecuadas para la caracterización de estos materiales cuando están depositados en superficie es más limitado, y cuando estas organizaciones en superficie se aíslan en forma de supramoléculas individuales, la baja concentración y dimensión de los sistemas añade una limitación adicional. Por ello, el grado de caracterización química de nanoestructuras individuales de polímeros de coordinación en superficie es muy reducido.

La caracterización espectroscópica de supramoléculas metal-orgánicas aisladas en superficie puede llevarse a cabo mediante técnicas infrarrojas<sup>83a,85c</sup> y métodos de fotoemisión de rayos X o XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)<sup>82,83a,86a</sup>. Mientras que el espectro infrarrojo proporciona información de la parte orgánica del polímero, siendo posible conocer la orientación de las moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas, el análisis XPS es necesario para obtener más información relacionada con la parte metálica del compuesto, permitiendo determinar la composición elemental y el estado químico y electrónico de los átomos presentes en la superficie.

Además, cuando el polímero de coordinación se organiza en superficie formando láminas, el espesor laminar puede ser determinado por resonancia de plasmón superficial<sup>75</sup> y su orden cristalino puede ser analizado utilizando la difracción de rayos X<sup>72,83a</sup>, permitiendo comprobar la integridad estructural del nanomaterial producido. Asimismo, también se ha mostrado la caracterización química de películas delgadas metal-orgánicas por medio de la espectroscopia UV-vis<sup>75,82,83</sup>, proporcionando información del ambiente de coordinación del metal.

### **Caracterización física:**

Además de los datos estructurales y espectroscópicos, la caracterización de moléculas en superficie puede ser completada determinando sus propiedades físicas.

Las microscopias STM y AFM también permiten desarrollar medidas en moléculas individuales y caracterizar su conductividad eléctrica<sup>95</sup>, interacciones electrostáticas (EFM, *Electrostatic Force Microscopy*)<sup>96</sup>, campos magnéticos locales (MFM, *Magnetic Force Microscopy*)<sup>97</sup>, propiedades mecánicas<sup>98</sup> y ópticas (microscopia óptica de campo cercano SNOM *Scanning Near-field Optical Microscope*)<sup>99</sup>, mediante el uso de puntas de materiales de distinta composición y/o pequeñas modificaciones en la estructura básica de los sistemas.

Existen una gran variedad de métodos alternativos para formar contactos eléctricos y medir la conductividad en moléculas individuales<sup>100</sup>.

Los experimentos se basan en la fabricación de electrodos apropiados (a veces químicamente modificados) para establecer un contacto inicial molécula-electrodo. El segundo electrodo puede ser un contacto temporal (punta de AFM, STM) o un contacto permanente (electrodos en travesaño y tipo sándwich). Otra estrategia muy extendida consiste en la ruptura de un electrodo con moléculas adsorbidas mientras se registra la corriente eléctrica a lo largo de las especies que han quedado atrapadas en la separación formada entre ambos electrodos durante el proceso de ruptura (método de ruptura de uniones o *break junction*). Este

procedimiento permite realizar la caracterización eléctrica de manera reproducible de moléculas pequeñas y rígidas, pero no resulta adecuado para su aplicación en moléculas largas y flexibles. Adicionalmente, las técnicas de microfabricación se han aproximado ya a la escala molecular. La litografía de haz de electrones es capaz de producir electrodos metálicos con una resolución nanométrica (ca. 1-2 nm) adecuados para unir y medir conductividad a lo largo de moléculas (técnica de nano-gap)<sup>101</sup>.

Respecto a los polímeros de coordinación, la caracterización eléctrica de películas delgadas de moléculas 1D organo-metálicas<sup>75</sup> ha sido desarrollada mediante la técnica de gota de mercurio, la cual ha sido ampliamente utilizada para medir la conductividad de monocapas orgánicas auto-ensambladas<sup>102</sup>. Esta sencilla técnica utiliza una macroscópica, aunque pequeña, gota de mercurio (0.1 mm de diámetro) como uno de los electrodos. El segundo electrodo es la superficie metálica donde las moléculas están adsorbidas, generándose el contacto eléctrico metal-monocapa molecular-metal. Sin embargo, esta técnica no puede ser considerada como un método de caracterización de entidades individuales ya que normalmente promedia la conductividad eléctrica medida sobre grupos de moléculas.

A su vez, la microscopia STM también ha sido utilizada para caracterizar la conductividad eléctrica de películas delgadas de moléculas de polímeros de coordinación monodimensionales 1D depositadas en superficie<sup>74</sup>.

La técnica de AFM de conducción (C-AFM) ha sido aplicada con éxito para caracterizar diferentes nanoestructuras individuales adsorbidas sobre sustratos aislantes<sup>103</sup>, mostrándose su utilidad para llevar a cabo el estudio eléctrico de polímeros de coordinación 1D en superficie<sup>69</sup>. Dicho método ha sido empleado en esta tesis para investigar las propiedades eléctricas de supramoléculas de polímeros de coordinación monodimensionales organizadas en superficie, y su fundamento será explicado en el capítulo siguiente.

Por otra parte, aunque la microscopia de fuerzas magnéticas (MFM) y la microscopia óptica de campo cercano (NSOM/SNOM) permiten caracterizar muestras adsorbidas en superficie, no ha sido publicado ningún ejemplo de estudio de propiedades ópticas o magnéticas de estructuras individuales de polímeros de coordinación a escala nanométrica.

Además de las características eléctricas, otras propiedades físicas pueden ser también determinadas mediante AFM. En este sentido, el estudio mecánico mediante experimentos de nanoindentación con una punta de AFM ha sido un procedimiento utilizado para determinar las propiedades mecánicas de moléculas en superficie<sup>104</sup>. Concretamente, se ha mostrado la caracterización de cadenas individuales de polímeros de coordinación siguiendo este método, obteniendo información sobre las propiedades mecánicas de las moléculas monodimensionales metal-orgánicas depositadas por comparación con fibras coadsorbidas de otros polímeros ( $\lambda$ -DNA) usados como referencia<sup>85b</sup>.

Por tanto, la investigación de materiales moleculares puede llevarse a cabo empleando diversas técnicas. De entre todas ellas, los microscopios de proximidad son una herramienta muy útil para escanear, manipular y explorar las propiedades de muestras en superficie. Particularmente, la microscopia de fuerzas atómicas o AFM ha demostrado ser un método versátil y eficaz para el estudio de la materia a escala nanométrica, siendo la técnica

principalmente desarrollada en esta tesis para realizar la caracterización morfológica y medida de propiedades físicas de moléculas de polímeros de coordinación organizadas en superficie.

## BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- <sup>1</sup> Feynman, R, *There's Plenty of Room at the Bottom*, American Physical Society, **1959**. H.D. Gilbert, *Miniaturization* Reinhold Publishing Corp, N.Y, **1961**,282. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- <sup>2</sup> N. Taniguchi, "On the Basic Concept of Nanotechnology", Proc.Intl.Conf.Prod.Eng, Tokyo **1974**, 18.
- <sup>3</sup> T. Theis, D. Parr, P. Binks, J. Ying, K. E. Drexler, E. Schepers, K. Mullis, C. Bai, J. J. Boland, R. Langer, P. Dobson, C. N. R. Rao, M. Ferrari, , *Nat.Nanotech.* **2006**,1,8.
- <sup>4</sup> J. J. Ramsden, *Nanotechnology: An Introduction*, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- <sup>5</sup> (a) G. Binnig, H. Rohrer, *IBM Journal of Research and Development* **1986**,30,355. (b) G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **1987**, 59,615.
- <sup>6</sup> D. Eigler, E. Schweizer, *Nature* **1990**,344,.524.
- <sup>7</sup> [http://researcher.watson.ibm.com/researcher/view\\_group.php?id=4245](http://researcher.watson.ibm.com/researcher/view_group.php?id=4245)
- <sup>8</sup> (a) C. P. Poole Jr., F. J. Owens, *Introduction To Nanotechnology*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2003**. (b) R. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, UK, **2005**.
- <sup>9</sup> (a) M. Pagliaro, *Nano-Age: How Nanotechnology Changes our Future*, Wiley-VCH, Weinheim **2010** (b) J. J. Ramsden, *Applied Nanotechnology. The Conversion of Research Results to Products*, Elsevier, Amsterdam, **2014**
- <sup>10</sup> (a) V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, *Mater.Sci.Eng.C* **2007**,27,990. (b) K. Ariga, M. Li, G. J. Richards, J. P. Hill, *J. Nanosci.Nanotechnol.***2011**,11,1.
- <sup>11</sup> (a) M. Wautelet, *Eur. J. Phys.* **2001**,22,601.(b) E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 583. (c) G. Hodes, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 639.
- <sup>12</sup> C. Baia, M. Liub, *Nano Today* **2012**,7,258.
- <sup>13</sup> (a) B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1171. (b) M. J. Köhler, W. Fritzsche, *Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques, 2nd Ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- <sup>14</sup> The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, London, **2004** (<http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>).
- <sup>15</sup> (a) T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **2000**,406,1027. (b) B. Basnar, I. Willner, *Small* **2009**,5,28.
- <sup>16</sup> G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, London, UK, **2009**.
- <sup>17</sup> V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**,340,1420.
- <sup>18</sup> (a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312. (b) S. Zhang, *Mater.Today* **2003**,6,20. (c) G. A. Ozin, K. Hou, B. V. Lotsch, L. Cademartiri, D. P. Puzzo, F. Scotognella, A. Ghadimi, J. Thomson, *Mater.Today* **2009**,12,12.
- <sup>19</sup>(a) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**,4,612. (b) G. A. Ozin, L. Cademartiri, *Small* **2009**,5,1240. (c) C. Bai, M. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2678.
- <sup>20</sup> G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials 2nd Ed*, RSC Publishing, UK, **2009**.
- <sup>21</sup> J-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim,**1995**.
- <sup>22</sup> (a) J-M. Lehn, *PNAS* **2002**,99,4763. (b) J-M. Lehn, *Science* **2002**, 295,2400.

- <sup>23</sup> P. Gale, J. Steed, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Chichester, **2012**.
- <sup>24</sup> D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1996**,35,1154
- <sup>25</sup> G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295,2418.
- <sup>26</sup> (a) J–M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**. (b) R. Otero, J. M. Gallego, A. L. Vázquez de Parga, N. Martín, R. Miranda, *Adv.Mater.* **2011**,23,5148.
- <sup>27</sup> (a) T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**,413,619. (b) N. Lin, S. Stepanow, F. Vidal, K. Kern, M. S. Alam, S. Stromsdorfer, V. Dremov, P. Müller, A. Landa, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2006**,2794. (c) N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, J. V. Barth, *Top.Curr.Chem.* **2009**,287,1.
- <sup>28</sup> J. V. Barth, G. Constantini, K.Kern, *Nature* **2005**,437,671
- <sup>29</sup> (a) I. Haiduc, F. T. Edelman, *Supramolecular organometallic chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**. (b) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J-M. Lehn, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2004**,43,3644.
- <sup>30</sup> (a) J-M. Lehn, *Science* **1985**, 227,849. (b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S-I Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- <sup>31</sup> (a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**,30,502. (b) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707.(c) M. Fujita, *Chem.Soc Rev.* **1998**,27,417. (d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853. (e) C. V. K. Sharma, *J.Chem.Educ.* **2001**, 78,617. (f) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2001**,40,2022.
- <sup>32</sup> (a) E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.***2008**, 252,842. (b) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**,112, 933.
- <sup>33</sup> S Kitagawa, S. Noro, *Comprehensive Coordination Chemistry II 2nd Ed.*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam **2004**
- <sup>34</sup> C.Janiak, *Dalton Trans.***2003**,2781.
- <sup>35</sup> (a) K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal,
- <sup>36</sup> (a) M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **2002**,99,4900. (b) M. W. Hosseini, *Chem.Commun.* **2005**,5825.
- <sup>37</sup> S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Vol. 7, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008.
- <sup>38</sup> Ediciones Temáticas: (a) *Chem.Soc.Rev.***2009**, 38,1201-1508. (b) *Chem.Soc.Rev.***2014**, 43, 5403-6176.
- <sup>39</sup> (a) J.Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S.B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450. (b) J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6011.
- <sup>40</sup> (a) L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1294. (b) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477. (c) S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6116. (d) J. A. Mason, M. Veenstra, Jeffrey R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 32.
- <sup>41</sup> (a) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhaktaa, R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1330. (b) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1126. (c) Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5815.
- <sup>42</sup> (a) D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *PNAS* **2008**, 105,11623. (b) A. U. Czaja, N. Trukhanb, U. Müllerb, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1284. (c) S. T. Meek, J. A. Greathouse, Mark D.



- Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 249. (d) E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5419.
- <sup>43</sup> (a) C.-C. Shen, W.-T. Chena, R.-S. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11885. (b) C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, *Nat. Commun.* **2014**, 4:2717.
- Dong-Xia Zhu<sup>1</sup>, Guo-Gang Shan<sup>1</sup>, Kui-Zhan Shao<sup>1</sup>, Han Wu<sup>1</sup> & Jing Li<sup>2</sup>
- <sup>44</sup> G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 115.
- <sup>45</sup> (a) J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5311. (b) M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11372. (c) V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5994.
- <sup>46</sup> F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Springer Science and Business Media Inc., New York, **2005**.
- <sup>47</sup> (a) J. K. Bera, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4453. (b) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 759.
- <sup>48</sup> (a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1931. (b) P. Pyykko, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967.
- <sup>49</sup> (a) V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 269. (b) V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1806. (c) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 370.
- <sup>50</sup> J. S. Miller, *Extended linear chains compounds*, Plenum Press, New York, **1983**.
- <sup>51</sup> S. Roth, *One-dimensional Metals*, VCH, New York, **1995**.
- <sup>52</sup> (a) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 4810. (b) A. Kobayashi, T. Kojima, R. Ikeda and H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 322.
- <sup>53</sup> A. Guijarro, O. Castillo, A. Calzolari, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, R. di Felice, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9736.
- <sup>54</sup> M. Yamashita, H. Okamoto, *Material Designs and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds*, Springer-Verlag, Wien, **2013**.
- <sup>55</sup> M. Yamashita, S. Takaishi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, H. Matsuzaki, H. Okamoto, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2335.
- <sup>56</sup> (a) H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto, Y. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10068. (b) M. Mitsumi, T. Murase, H. Kishida, T. Yoshinari, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Sonoyama, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11179. (c) M. Mitsumi, K. Kitamura, A. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa, T. Mitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2767.
- <sup>57</sup> A. Calzolari, S. S. Alexandre, F. Zamora, R. Di Felice, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5552.
- <sup>58</sup> Y. Wakabayashi, A. Kobayashi, H. Sawa, H. Ohsumi, N. Ikeda, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6676.
- <sup>59</sup> (a) M. C. Barral, R. Jimenez-Aparicio, D. Perez-Quintanilla, J. L. Priego, E. C. Royer, M. R. Torres, F. A. Urbanos, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 65. (b) M. C. Barral, R. Gonzalez-Prieto, R. Jimenez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2339. (c) M. C. Barral, R. Gonzalez-Prieto, R. Jimenez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4491.
- <sup>60</sup> (a) H. B. Akkerman, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, B. de Boer, *Nature* **2006**, 441, 69. (b) D. Gentili, G. Givaja, R. Mas-Balleste, M. R. Azani, A. Shehu, F. Leonardi, E. Mateo-Marti, P. Greco, F. Zamora, M. Cavallini, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2047.

- <sup>61</sup> R. Mas-Ballesté, O. Castillo, P. J. Sanz Miguel, D. Olea, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2009**, 2885.
- <sup>62</sup> (a) R. Mas-Ballesté, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4220. (b) A. Carné, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch, *Chem.Soc.Rev.* **2011**,40,291. (c) R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**,3,20.
- <sup>63</sup> S.-S. Li, B. H. Northrop, Q.-H. Yuan, L.-J. Wan, P. J. Stang, *Acc.Chem.Res.* **2009**,42,249.
- <sup>64</sup> (a) Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**,38,2547. (b) R. Mas-Ballesté, F. Zamora, *One-dimensional nanostructures: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey **2013**,19-40.
- <sup>65</sup> S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern, *Nat.Mater.* **2004**,3,229.
- <sup>66</sup> T. Classen, G. Fratesi, G. Costantini, S. Fabris, F. L. Stadler, C. Kim, S. de Gironcoli, S. Baroni, K. Kern, *Angew.Chem.* **2005**, 117, 6298.
- <sup>67</sup> S. Klyatskaya, F. Klappenberger, U. Schlickum, D. Kühne, M. Marschall, J. Reichert, R. Decker, W. Krenner, G. Zoppellaro, H. Brune, J. V. Barth, M. Ruben, *Adv.Funct.Mater.* **2011**,21,1230.
- <sup>68</sup> L. Welte, U. García-Couceiro, O. Castillo, D. Olea, C. Polop, A. Guijarro, A. Luque, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv.Mater.* **2009**,21,2025.
- <sup>69</sup> L. Welte, A. Calzolari, R. Di Felice, F. Zamora, J. Gómez-Herrero, *Nat.Nanotech.* **2010**,5,110.
- <sup>70</sup> (a) A. Ciesielski, C.-A. Palma, M. Bonini, P. Samorí, *Adv.Mater.* **2010**,22,3506. (b) D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2011**,50,176.
- <sup>71</sup> (a) S. Novokmet, M. S. Alam, V. Dremov, F. W. Heinemann, P. Müller, R. Alsfasser, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, 44, 803. (b) P. Amo-Ochoa, M. I. Rodríguez-Tapiador, O. Castillo, D. Olea, A. Guijarro, S. S. Alexandre, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Inorg.Chem.* **2006**,45,7642. (c) M. Surin, P. Samorí, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2007**,46,245.
- <sup>72</sup> O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J.Am.Chem.Soc.* **2007**,129,15118.
- <sup>73</sup> (a) D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem.Soc.Rev.* **2009**,38,1418. (b) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem.Soc.Rev.* **2011**,40,1081.
- <sup>74</sup> A. S. Blum, T. Ren, D. A. Parish, S. A. Trammell, M. H. Moore, J. G. Kushmerick, G. L. Xu, J. R. Deschamps, S. K. Pollack, R. Shashidhar, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**,127,10010.
- <sup>75</sup> N. Tuccitto, V. Ferri, M. Cavazzini, S. Quici, G. Zhavnerko, A. Licciardello, M. A. Rampi, *Nat.Mater.* **2009**,8,41.
- <sup>76</sup> D. Olea, U. García-Couceiro, O. Castillo, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Inorg.Chim.Acta* **2007**,360,48.
- <sup>77</sup> H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, S. Qiu, *J.Am.Chem.Soc.* **2009**, 131, 1646
- <sup>78</sup> Y.-S. Li, F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, J. Caro, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2010**, 49, 548.
- <sup>79</sup> G. Lu, J. T. Hupp, *J.Am.Chem.Soc.* **2010**, 132, 7832.
- <sup>80</sup> T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, *Nat.Mater.* **2014**,14,48.
- <sup>81</sup> J. Yuan, M. Liu, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125, 5051.
- <sup>82</sup> B. Liu, H.-X. Huang, C.-F. Zhang, M. Chen, D.-J. Qian, *Thin Solid Films* **2008**,516,2144.
- <sup>83</sup> (a) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat.Mater.* **2010**,9,565. (b) J. A. Kitchen, D. E. Barry, L. Mercks, M. Albrecht, R. D. Peacock, T. Gunnlaugsson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 704.

- <sup>84</sup> (a) T. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2011**,50,7879. (b) Z. Zheng, C. S. Ruiz-Vargas, T. Bauer, A. Rossi, P. Payamyar, A. Schütz, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Macromol.Rapid.Commun.* **2013**,34,1670. (c) Z. Zheng, L. Opilik, F. Schiffmann, W. Liu, G. Bergamini, P. Ceroni, L-T. Lee, A. Schütz, J. Sakamoto, R. Zenobi, J. VandeVondele, A. D. Schlüter, *J.Am.Chem.Soc.* **2014**,136,6103.
- <sup>85</sup> (a) U. García-Couceiro, D. Olea, O. Castillo, A. Luque, P. Román, P. J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2005**,44,8343. (b) D. Olea, S. S. Alexandre, P. Amo-Ochoa, A. Guijarro, F. de Jesús, J. M. Soler, P. J. de Pablo, F. Zamora, J. Gómez-Herrero, *Adv.Mater.***2005** 17,1761. (c) E. Mateo-Martí, L. Welte, P. Amo-Ochoa, P. J. Sanz Miguel, J. Gómez-Herrero, J. A. Martín-Gago, F. Zamora, *Chem.Commun.* **2008**, 945.
- <sup>86</sup> (a) P. Amo-Ochoa, L. Welte, R. González-Prieto, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, E. Mateo-Martí, S. Delgado, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Chem.Commun.* **2010**,46,3262. (b) P-Z. Li, Y. Maeda, Q. Xu, *Chem.Commun.* **2011**,47,8436. (c) J-C. Tan, P. J. Saines, E. G. Bithell, A. K. Cheetham, *ACS Nano* **2012**,6,615.
- <sup>87</sup> (a) J. M. J. Pauluss, R. P. Sijbesma, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2004**, 43, 4460.
- <sup>88</sup> F. Zamora, M. Pilar Amo-Ochoa, P. J. Sanz Miguel, O. Castillo, *Inorg.Chim.Acta* **2009**,362,691.
- <sup>89</sup> A. Guijarro, O. Castillo, L. Welte, A. Calzolari, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, D. Olea, R. di Felice, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1451
- <sup>90</sup> D. Olea, R. González-Prieto, José L. Priego, M. Carmen Barral, P. J. de Pablo, M. R. Torres, J. Gómez-Herrero, R. Jiménez-Aparicio, F. Zamora, *Chem.Commun.* **2007**, 1591.
- <sup>91</sup> L. Welte, R. González-Prieto, D. Olea, M. R. Torres, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *ACS Nano* **2008**,2,2051.
- <sup>92</sup> (a) M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**,438,651. (b) A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C. A. Mirkin, *Chem.Soc.Rev.* **2009**,38,1218.
- <sup>93</sup> (a) U. Ziener, J-M. Lehn, A. Mourran, M. Möller, *Chem.Eur.J.* **2002**, 8,951. (b) M. A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Chem.Eur.J.* **2004**, 10 , 1913.
- <sup>94</sup> (a) D. G. Kurth, N. Severin and J. P. Rabe, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2002**, 41, 3681. (b) L. Pirondini, A. G. Stendardo, S. Geremia, M. Campagnolo, P. Samori, J. P. Rabe, R. Fokkens, E. Dalcanale, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2003**, 42, 1384. (b/c) P. Samori, *Chem.Soc.Rev.* **2005**, 34, 551.
- <sup>95</sup> X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**,294,571.
- <sup>96</sup> C. Gomez-Navarro, F. Moreno-Herrero, P. J. de Pablo, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99 , 8484.
- <sup>97</sup> L. Abelmann, S. Porthun, M. Haast, C. Lodder, A. Moser, M. E. Best, P. J. A. van Schendel, B. Stiefel, H. J. Hug, G. P. Heydon, A. Farley, S. R. Hoon, T. Pfaffelhuber, R. Proksch, K. Babcock, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 190, 135.
- <sup>98</sup> O. Sahin, S. Magonov, C. Su, C. F. Quate, O. Solgaard, *Nat. Nanotechnol.* **2007**,2,507.
- <sup>99</sup> Y. Oshikane, T. Kataoka, M. Okuda, S. Hara, H. Inoue, M. Nakano, *Sci.Tech.Adv.Mat.* **2007**,8,181.
- <sup>100</sup> B. Ulgut, H. D. Abruna, *Chem.Rev.* **2008**,108,2721.
- <sup>101</sup> A. K. Mahapatro, J. W. Ying, T. Ren and D. B. Janes, *Nano Lett.***2008**,8,2131.

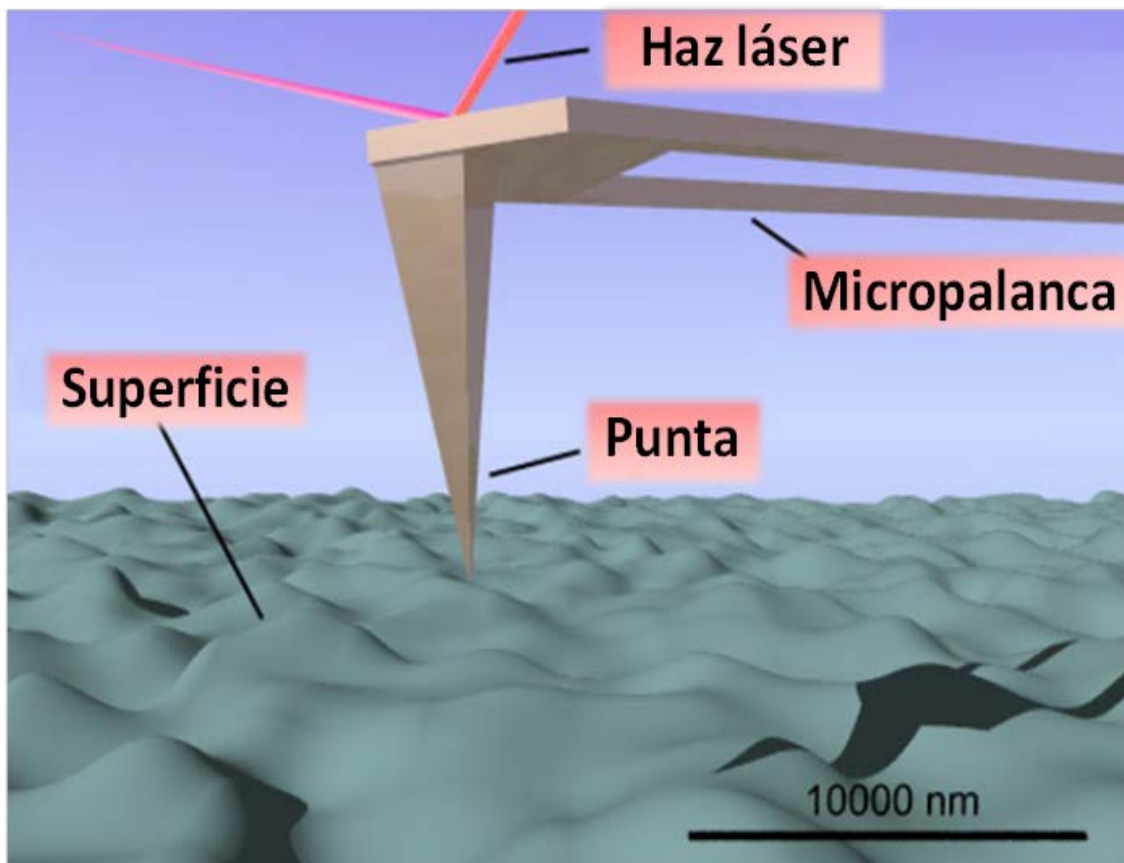
<sup>102</sup> (a) R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabiny, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am.Chem.Soc.* **2001**,123,5075. (b) R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2001**,12,2378.

<sup>103</sup> (a) P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, P. Herrero, A. M. Baro, P. Ordejon, J. M. Soler, E. Artacho, *Phys.Rev.Lett.* **2000**,85, 4992. (b) C. Gomez-Navarro, P. J. De Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio, F. Flores, *Nat. Mater.* **2005**,4, 534. (c) L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**,325,1110.

<sup>104</sup> P. J. de Pablo, M. T. Martínez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, W. K. Maser, A. M. Benito, E. Muñoz, A. M. Baró, *Adv.Mater.* **2000**,12,573.

## Capítulo 2

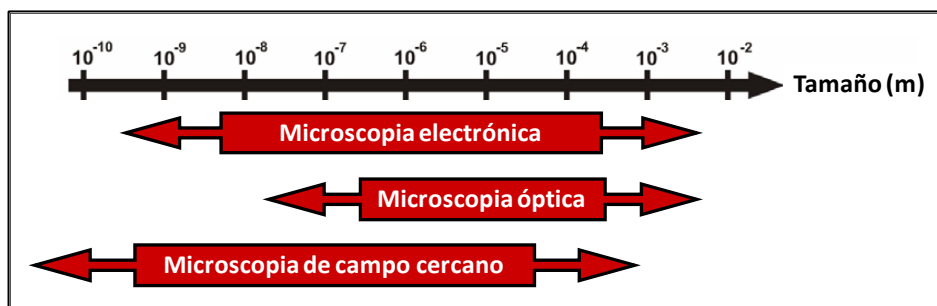
# INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS



**Representación que muestra una micropalanca de AFM realizando el barrido de una superficie (imagen de Antonio Šiber 2003 adaptada de <http://nanoatlas.ifs.hr>).**

## 2.1. INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA DE PROXIMIDAD

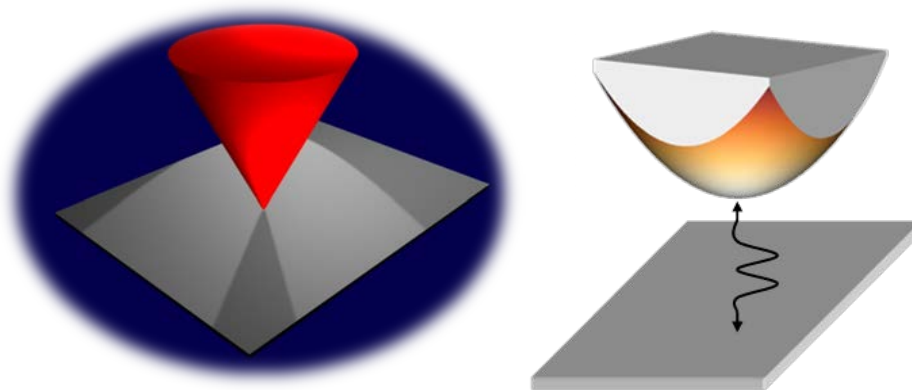
Un microscopio se puede considerar como un aparato que amplifica las dimensiones de un objeto. Todo microscopio se puede descomponer en tres partes principales: sonda, interacción sonda-objeto y detección del producto de interacción. La *sonda* es la partícula o radiación que enviamos contra el objeto que queremos ampliar; la *interacción* es el proceso de “difusión” entre la sonda incidente y la muestra que queremos ver. Por ello, hay que tener en cuenta que cuando se observa una imagen lo que vemos no es el objeto propiamente dicho, sino cómo responde el objeto a la interacción con la sonda. Durante esta interacción, el objeto le transmite información a la sonda, que es por último *detectada* mediante un sistema óptico adecuado para ello. Las combinaciones de estos tres elementos dan lugar a todos los tipos de microscopios existentes. De este modo, dependiendo de la sonda utilizada, los tipos principales de microscopios son: el óptico, el microscopio electrónico y los llamados microscopios de campo cercano o de proximidad<sup>1</sup>.



**Figura 2.1.** Comparación de los rangos de tamaño a los que se tiene acceso con las distintas técnicas microscópicas.

Las microscopias de proximidad SPM (*Scanning Probe Microscopy*) son un conjunto de técnicas que permiten obtener imágenes de superficies en un amplio rango de dimensiones atómicas (desde la micra hasta unos pocos angstroms) bajo prácticamente cualquier ambiente (líquidos, aire, vacío, alta presión, baja temperatura...), y cuya base común es el empleo de una punta afilada que se acerca a distancias nanométricas del sustrato a analizar, obteniéndose información de la interacción punta-muestra.

La idea es bastante sencilla y puede ser entendida visualizando un cono usado para conectar escalas: la base del cono puede tener un diámetro ilimitado y es el lado que se encuentra en el reino macroscópico. El vértice del cono es una singularidad, idealmente tiene un tamaño cero, y es usado para sondear el reino nanoscópico. Utilizar puntas de forma controlada es fundamental para obtener una resolución adecuada durante las medidas experimentales, siendo posible construir puntas de diámetro milimétrico en su base y tamaño nanométrico en su punta.



**Figura 2.2.** Representación de las sondas utilizadas en las microscopías de proximidad para la caracterización de superficies a escala nanométrica.

El primero de los microscopios de proximidad desarrollado fue el microscopio de efecto túnel o STM (*Scanning Tunneling Microscope*)<sup>2</sup>. En el caso del STM, una punta metálica se lleva a una distancia de unas décimas de nanómetro de la superficie, mientras se aplica una diferencia de potencial entre la sonda y la muestra. Bajo estas condiciones, las densidades electrónicas de los átomos de la punta y la muestra solapan, generándose un flujo de corriente entre ambas o “corriente túnel” (de unos pocos nanoamperios) que se mantiene constante durante el barrido mediante un sistema de retroalimentación, proporcionando imágenes de la superficie con posible resolución atómica (figura 2.3.a). Conseguir adquirir imágenes con esta a esta resolución depende de las puntas utilizadas. Éstas deben acabar en un solo átomo (normalmente consisten en un trozo de alambre de tungsteno afilado), siendo un requisito indispensable aislar el microscopio de vibraciones (tanto mecánicas como electrónicas) para conseguir una estabilidad en la amplitud de movimientos. Las imágenes del STM representan la densidad de carga en torno a los átomos de la muestra a la altura de la punta.

A pesar de que esta técnica contribuyó significativamente al avance de la investigación en la nanoescala, su principal limitación es que sólo puede ser aplicada a muestras conductoras o semiconductoras. Además, el sustrato tiene que estar uniformemente limpio, puesto que las zonas contaminadas son generalmente aislantes. Ésta es la razón por la que el empleo del STM se desarrolla principalmente en condiciones muy controladas de ultra-alto vacío y en muchos casos a temperaturas criogénicas.

Este problema fue superado por su “hermano”, el microscopio de fuerzas atómicas o AFM (*Atomic Force Microscopy*)<sup>3</sup>. Este sistema, de funcionamiento similar, permite caracterizar superficies tanto conductoras como aislantes y la reproducibilidad de resultados no depende tan críticamente de la limpieza de la superficie, pudiendo ser utilizado para la caracterización de muestras nanométricas en condiciones ambientales. El AFM, más versátil y con una vertiente más tecnológica que el STM, se emplea sobre todo para estudiar superficies tanto en aire como en líquidos. Debido a su buena resolución lateral (determinada por el radio de la punta utilizada *ca.* 10 nm) se emplea habitualmente en estudios aplicados de nanomateriales en superficie.



El microscopio de fuerzas atómicas consiste en una punta que se sitúa en el extremo de una micropalanca en voladizo que actúa como sensor de fuerzas. El barrido de la superficie se realiza mediante un piezoeléctrico que varía la distancia punta-muestra a lo largo de las tres direcciones espaciales. En la mayoría de los microscopios de fuerza, las deflexiones de la micropalanca, inducidas por las interacciones punta-muestra, son monitorizadas mediante un haz láser focalizado en el extremo de la misma. Las variaciones en el haz reflejado provocadas por los cambios en la deflexión de la micropalanca se detectan en un fotodetector dividido en cuatro cuadrantes (figura 2.3.b). Un sistema de retroalimentación mantiene la fuerza de interacción punta-muestra constante durante la adquisición de la imagen, obteniéndose topografías de la superficie con resolución subnanométrica. Las imágenes de AFM no dependen de la conductividad local de la muestra y por tanto son más fáciles de obtener que las de STM. Además, para el rango de escalas utilizado en esta tesis la topografía está muy poco influenciada por las propiedades electrónicas de la superficie, y por tanto se puede considerar como la “verdadera” topografía de la muestra. No obstante una imagen de AFM puede contener artefactos relacionados con el tamaño finito de la punta y con las propiedades mecánicas de la superficie estudiada.

El éxito de estas técnicas se basa en mantener la distancia punta-muestra constante, con una precisión de angstroms. Pequeñas vibraciones mecánicas, ruidos electrónicos, o incluso acústicos, pueden originar inestabilidades en la corriente túnel o en la curva de fuerzas que se manifiesten en una distorsión de la imagen. Por ejemplo, la histéresis de los materiales piezoeléctricos hace que estos no siempre presenten un comportamiento lineal; o la diferencia térmica entre punta y muestra, son causas frecuentes de distorsión de imágenes de STM/AFM<sup>1</sup>. Estas inestabilidades y deformaciones dan lugar a artefactos diferentes y cambiantes durante una sesión de medida, originando que estas técnicas no sean fáciles y que necesiten horas de práctica antes de obtener imágenes de alta calidad. Más allá, conseguir caracterizar propiedades físicas de los materiales mediante estas microscopías requiere adquirir una destreza adicional en el manejo de los sistemas.

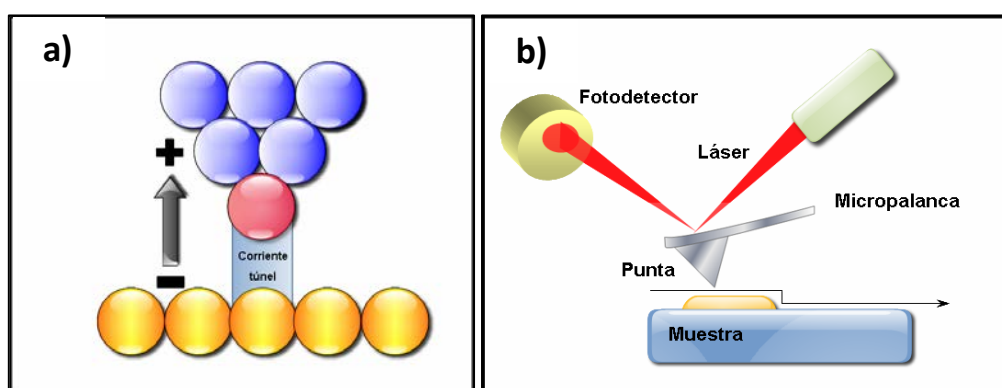


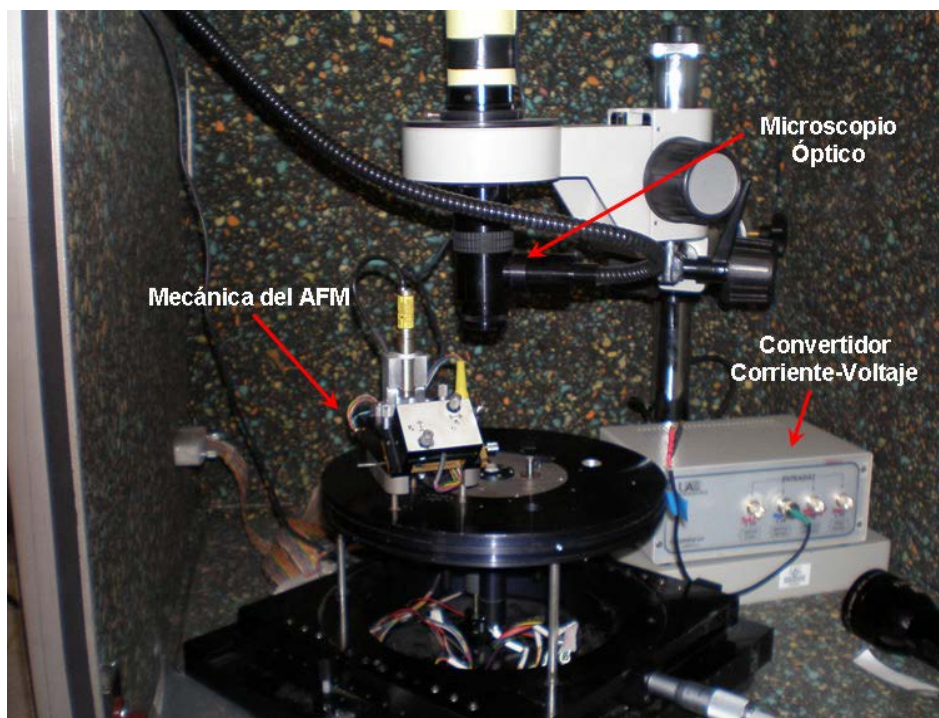
Figura 2.3. a) Esquema de la interacción punta-superficie en un STM, b) Ilustración del funcionamiento de un AFM<sup>4</sup>.

## 2.2. DESCRIPCIÓN DEL MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS EMPLEADO EN LA TESIS

Este apartado pretende proporcionar una descripción sencilla del microscopio y modos de operación utilizados a lo largo de esta memoria que permita al lector entender los experimentos que se presentan en esta investigación. Una información más detallada acerca de la microscopía de fuerzas atómicas y de los distintos sistemas disponibles puede encontrarse en tesis anteriores realizadas en el laboratorio de nuevas microscopias<sup>5</sup>.

### 2.2.1. Sistema experimental. Componentes básicos y funcionamiento.

La microscopía de fuerzas atómicas ha sido una técnica fundamental a lo largo de esta tesis, ya que con ella se ha llevado a cabo el estudio morfológico y medida de propiedades físico de las muestras en superficie preparadas. La figura 2.4 muestra una fotografía del sistema utilizado.



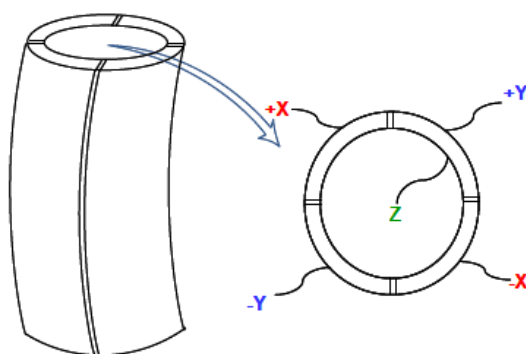
*Figura 2.4. Fotografía del AFM utilizado durante la tesis.*

El equipo se encontraba dentro de una caja cuyo interior estaba recubierto por un aislante acústico. De este modo, se intentan eliminar interferencias durante la medida debido a perturbaciones externas como vibraciones o variaciones de temperatura (recordemos que durante las medidas la distancia entre la punta y la muestra es muy pequeña, por lo que cualquier inestabilidad acústica, mecánica o electrónica puede provocar distorsiones en las imágenes obtenidas).

Para adquirir una topografía de AFM, la punta se acerca a la superficie mientras se mide la deflexión de la micropalanca. Cuando la fuerza de interacción punta-muestra alcanza un valor límite que se establece como referencia, se detiene el acercamiento y comienza el movimiento en el plano de la muestra. En estas condiciones, la punta “sobrevuela” la superficie de la muestra a una altura constante, describiendo las líneas que van a construir la imagen. Para ello, la muestra se mueve debajo de la punta gracias a un sistema piezoeléctrico sobre el que se sitúa la superficie a analizar, que permite el movimiento en las direcciones XYZ. Un circuito eléctrico de retroalimentación varía la distancia entre la punta y la muestra en función del valor de fuerza fijado, provocando que el piezoeléctrico se estire o encoja para mantener la fuerza de interacción punta-muestra constante. Estos cambios en la distancia se traducen en la topografía obtenida.

La precisión de los movimientos es muy elevada y se consigue mediante sistemas de cerámicas piezoeléctricas. En estos materiales, controlando el voltaje aplicado controlamos la extensión del material con una precisión asombrosa. Los piezoeléctricos pueden conseguir que la muestra se desplace a voluntad debajo de la punta para realizar el barrido de la superficie, permitiendo controlar la posición de la muestra con una precisión por debajo del nanómetro.

En nuestro caso el **piezoeléctrico** empleado era un tubo con forma de cilíndrico hueco. La parte externa del tubo se encontraba recubierta de una lámina metálica dividida en cuatro sectores (electrodos) que van a permitir el movimiento a lo largo de las direcciones laterales XY (paralelas a la superficie). La parte interna del tubo también está metalizada, esta vez de manera continua, y permite que el tubo se elongue y se contraiga a lo largo de su eje Z (perpendicular al plano de la muestra). Para obtener datos acerca de la altura y las distancias observadas en las muestras, el tubo piezoeléctrico es calibrado mediante una muestra de referencia, de manera que la relación elongación-voltaje es conocida.



**Figura 2.5.** Representación del tubo piezoeléctrico utilizado para mover la muestra en las direcciones x,y,z.

Otro componente fundamental del microscopio es la denominada cabeza de AFM, donde se encuentran los elementos ópticos (fotodiodo, láser) y la micropalanca.

El sistema detector es un **fotodiodo** de cuatro sectores (dispositivo que conduce una cantidad de corriente eléctrica proporcional a la cantidad de luz que sobre él incide), gracias al cual es posible detectar la deflexión de la micropalanca durante la medida, y por tanto la fuerza de

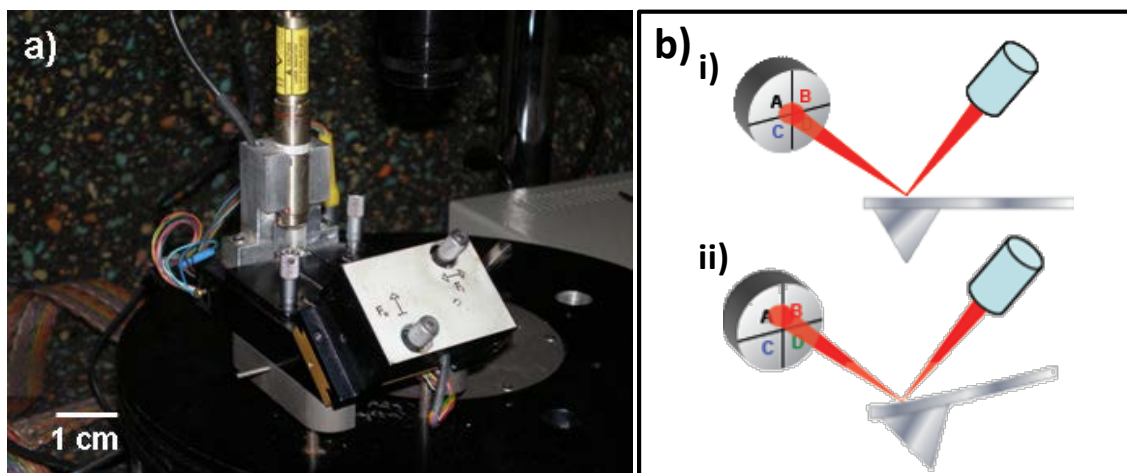
interacción punta-muestra. Esto se consigue gracias a la reflexión de un haz láser focalizado en el extremo de la palanca, el cual incide sobre el fotodetector.

Al comienzo de cada medida este dispositivo se calibra haciendo que el **láser** incida en el centro del fotodiodo, estableciéndose así la fuerza en cero cuando la micropalanca no está flexionada. Cuando la punta y la muestra interaccionan la micropalanca se defleca, por lo que el láser cambia su posición en el fotodiodo obteniéndose una señal que resulta de la diferencia de intensidad entre los cuadrantes del fotodetector (figura 2.6). La diferencia de intensidad entre los cuadrantes superiores es proporcional a la fuerza en la dirección normal ( $F_n = A+B-(C+D)$ ), mientras que la que se produce entre los cuadrantes laterales es proporcional a las fuerzas laterales o torsiones ( $F_t=A+C-(B+D)$ ).

El empleo de una **micropalanca** flexible permite determinar la fuerza ejercida sobre la punta mediante la ley de Hooke  $F=-KZ$ , donde  $K$  es la constante de fuerza de la palanca y  $Z$  es el desplazamiento de ésta en la dirección perpendicular a la superficie. A su vez, la constante de fuerza de una palanca en voladizo sujeta por uno de sus extremos viene dada por la expresión:  $K = E/4 W (T/L)^3$ , donde  $E$  es el módulo de Young del material y  $W$ ,  $T$  y  $L$  son el ancho, espesor y longitud de la palanca, respectivamente.

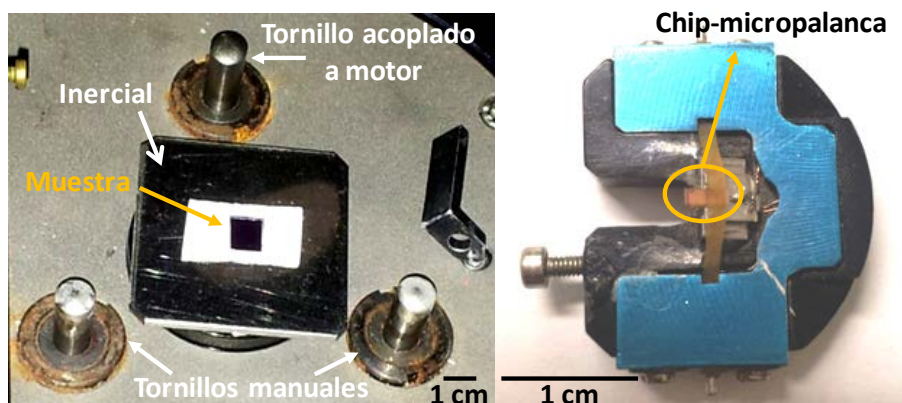
Las propiedades mecánicas de estas palancas deben responder al compromiso de ser lo suficientemente flexibles como para detectar fuerzas muy pequeñas (esto implica constantes de fuerza pequeñas) y tener frecuencias de resonancia mayores de 100 Hz (mayores que las frecuencias características de vibración de los edificios), con el fin de evitar ruidos mecánicos en las medidas y además permitir una velocidad de barrido razonable. En una buena aproximación, la frecuencia de resonancia de una palanca viene dada por:  $\omega = (K/m)^{1/2}$  siendo  $m$  la masa de la palanca y  $K$  su constante de fuerza. Esta fórmula indica que para obtener una frecuencia de resonancia elevada con una  $K$  pequeña es necesario que la masa de la palanca sea muy pequeña. Históricamente este se ha solucionado microfabricando las palancas en silicio con la misma tecnología que se utiliza en la fabricación de circuitos integrados.

En la actualidad las técnicas de microfabricación disponibles permiten obtener micropalancas con constantes de fuerza y frecuencias de resonancia en un rango muy amplio. Las micropalancas utilizadas a lo largo de esta tesis son comerciales y están construidas en nitruro de silicio o silicio cubierto con distintos materiales (aluminio, titanio/platino, oro), y tienen constantes de fuerzas en un rango de 0,7-3 N/m y frecuencias de resonancia de 70-75 KHz (apéndice A.6).



**Figura 2.6.** a) Imagen de la cabeza de AFM del microscopio utilizado en esta tesis. b) Esquema del sistema utilizado para detectar la deflexión de la micropalanca mediante un fotodiodo de cuatro sectores: i) Cuando la punta y la muestra no interaccionan la micropalanca no se encuentra flexionada y el haz láser incide en el centro del fotodiodo. ii) Cuando existe interacción punta-muestra la micropalanca se flexiona cambiando la posición del láser (imagen modificada de ref.4).

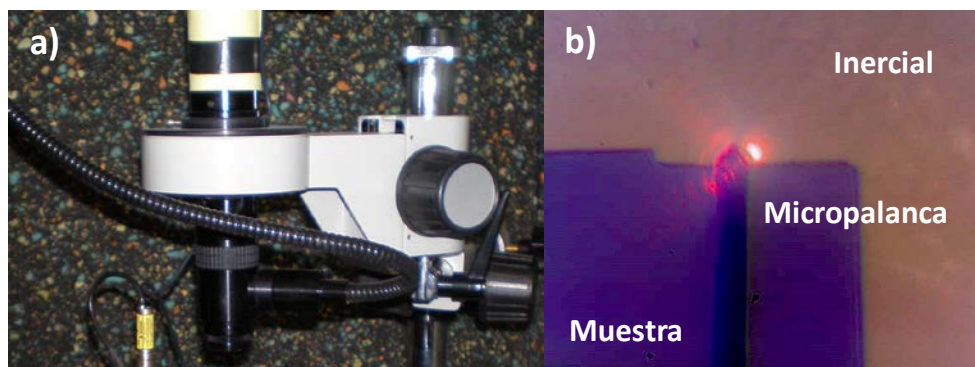
En el reverso de la cabeza se acopla un pequeño soporte donde se sitúa el *chip* que contiene la micropalanca con la punta con la que se realizará el barrido de la superficie. Este soporte lleva acoplado un pequeño piezoeléctrico que hace oscilar la micropalanca cuando es necesario (modo dinámico de medida que será explicado en el siguiente apartado). Durante la medida la cabeza se apoya sobre tres tornillos micrométricos (dos manuales y uno conectado a un motor) que permiten realizar una primera aproximación punta-muestra sin que ninguna de las dos se vea dañada.



**Figura 2.7.** a) Fotografía de la zona donde se sitúa el inercial con la muestra y los tres tornillos micrométricos sobre los que se posiciona la cabeza. b) Soporte en el que se localiza el chip que contiene la micropalanca.

Como complemento indispensable al AFM, se ha utilizado un **microscopio óptico** focalizado sobre la micropalanca, de tal manera que una vez que ésta y la muestra están muy cerca,

permite la visualización de ambas simultáneamente. De este modo se pueden localizar zonas concretas de la superficie. Esto ha sido indispensable para la realización de los experimentos de caracterización física presentados en los capítulos 3 y 4 de esta memoria, donde se requería posicionar la punta en regiones muy localizadas de la muestra. En estos casos, se ha utilizado un sistema inercial de traslación que consiste en una placa metálica situada sobre el tubo piezoeléctrico que realiza el barrido, permitiendo el desplazamiento de la muestra bajo la punta en el plano XY. Para controlar el deslizamiento y aceleración en el movimiento de la muestra se le aplica al piezo-tubo una señal de voltaje que es previamente calibrada.



**Figura 2.8.** a) Fotografía del microscopio óptico acoplado al AFM. b) Imagen adquirida con el microscopio óptico mostrando la muestra sobre la que se sitúa el inercial, la posición de la micropalanca utilizada para barrer la superficie y el láser (iluminación roja) utilizado para medir su deflexión.

Fuera de la caja en la que se ubica el equipo, se encuentran la **electrónica y el ordenador** con el que el usuario puede dirigir el funcionamiento del microscopio. Todos los sistemas mecánicos están conectados a la unidad electrónica comunicada con el ordenador mediante un procesador de señales digitales o DSP (*Digital Signal Processor*). La electrónica, explicado de forma muy sencilla, controla el funcionamiento de la cabeza, genera las señales que controlan el movimiento de aproximación de la cabeza a la muestra y las señales que permiten el barrido en XY, controlando además el movimiento en el eje Z del tubo piezoeléctrico. Para esto último la señal medida en el fotodiodo es utilizada por un sistema de retroalimentación que mantiene constante la interacción entre la punta y la muestra, y por tanto la deflexión de la micropalanca. El sistema compara la señal medida experimentalmente (flexión de la micropalanca) con el valor fijado como referencia, modificando el movimiento del piezoeléctrico en Z para que la interacción la punta- muestra permanezca constante.

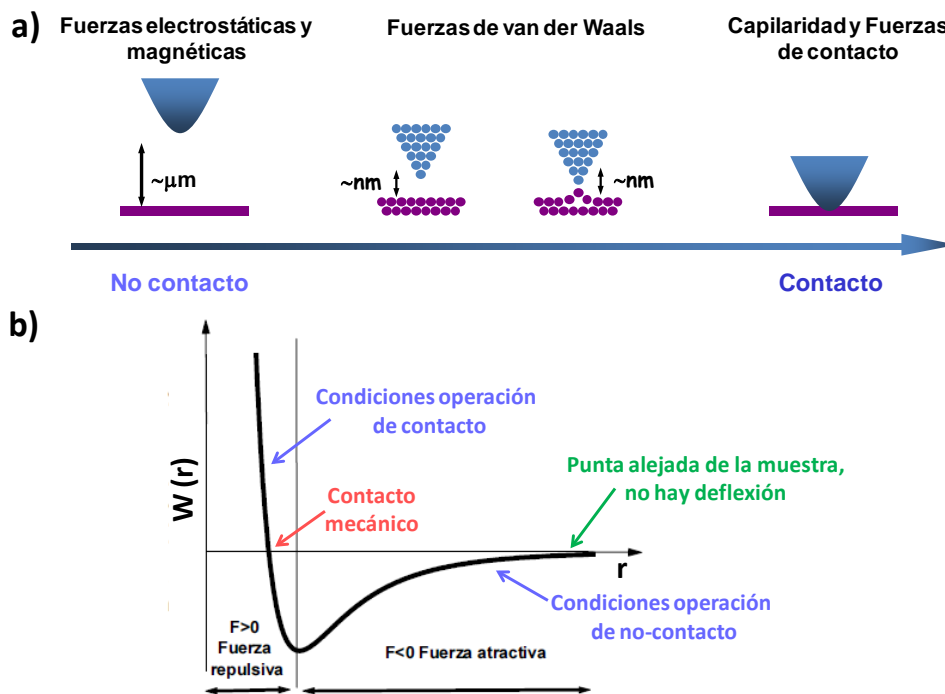
En esta tesis se ha utilizado un microscopio de Nanotec Electrónica S.L., controlado para su manejo en la adquisición y tratamiento de imágenes así como para las medidas físicas a través del programa WSxM<sup>6</sup>.

### 2.2.2. Modos de adquisición de topografías con AFM

Existen varios modos para adquirir imágenes topográficas de las muestras en superficie mediante AFM, los cuales dependen de la interacción punta-muestra. Las fuerzas que se establecen entre ambas pueden ser de distinta naturaleza e incluyen interacciones electrostáticas, magnéticas, químicas, Van der Waals, adhesión, capilaridad, fuerzas de contacto etc, determinando la interacción medida el modo de operación del microscopio<sup>7</sup>.

Las fuerzas de interacción punta-muestra pueden ser descritas mediante un potencial intermolecular de Leonard-Jones  $W(r)$ , constituido por interacciones atractivas-repulsivas que dependen de la distancia de separación entre ambas ( $r$ ). Por ello, dependiendo de la distancia a la que se encuentran la punta de la muestra, las fuerzas que se establecen entre ambas presentan dos contribuciones bien diferenciadas: para distancias más pequeñas que una distancia crítica, las repulsiones electrónicas actúan de manera importante, mientras que a distancias superiores a ésta, las fuerzas atractivas de Van der Waals (siempre presentes) o electrostáticas son las que dominan el sistema (figura 2.9).

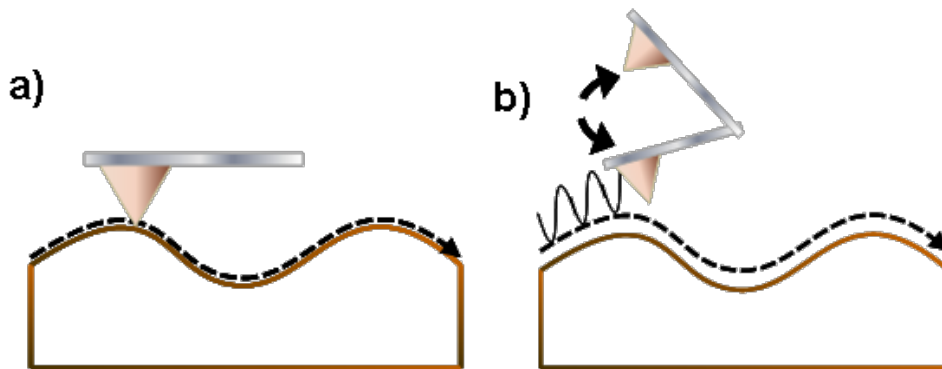
Si las interacciones que predominan son fuerzas repulsivas o de corto alcance se trabaja en un régimen de contacto, mientras que si las fuerzas que predominan son atractivas o de largo alcance se trabaja en régimen de no contacto<sup>8</sup>. La zona que marca la transición entre ambos regímenes se corresponde al contacto mecánico.



**Figura 2.9. a)** Representación esquemática del rango de interacciones que se establecen entre la punta y la muestra en función de la distancia entre ambas **b)** Potencial de interacción intermolecular que muestra la curva de fuerza-distancia resultante de la atracción (modo no contacto) y repulsión (modo contacto) punta-muestra.

El **modo contacto** fue el primer método de medida utilizado<sup>2</sup>. Como su nombre indica, durante el desarrollo de las medidas la punta entra en contacto con la superficie (zona de fuerza repulsiva de la interacción). Como consecuencia, el barrido de la punta sobre la superficie produce una fricción mecánica que en el caso de materiales delicados puede introducir modificaciones inaceptables en la topografía de la muestra<sup>9</sup>. En este modo de operación, para obtener imágenes de la topografía de la superficie se utiliza como condición de retroalimentación que la deflexión de la micropalanca sobre la superficie sea constante. Las fuerzas introducidas por la punta (en particular fuerzas laterales) pueden ser lo suficientemente elevadas como para deformar objetos blandos o desplazar aquellos que estén débilmente adsorbidos en una superficie, restringiendo la caracterización a materiales que posean gran dureza y estabilidad.

El **modo dinámico** se desarrolló para la medida de muestras frágiles que no podían ser caracterizadas en modo contacto<sup>10</sup>. Esta técnica minimiza las fuerzas laterales durante el barrido y consiste en hacer oscilar a la micropalanca cerca de su frecuencia de resonancia fundamental utilizando normalmente para ello un pequeño piezoeléctrico. En este caso, dependiendo de las condiciones de barrido y de las fuerzas de interacción (atractivas o repulsivas) existentes, la punta puede entrar en algún momento en contacto intermitente con la muestra, aunque con una fuerza mucho menor<sup>11</sup>, si bien es posible ajustar las condiciones de operación para realizar las medidas en régimen de no contacto, donde la interacción punta-muestra es básicamente atractiva<sup>11a,12</sup>. Este método de medida ofrece la posibilidad de obtener imágenes aplicando fuerzas pequeñas para evitar dañar el material, siendo una mejor opción para caracterizar muestras blandas o nanoestructuras débilmente adsorbidas en el sustrato.



**Figura 2.10.** Esquema de dos de los modos de medida con los que pueden ser adquiridas imágenes de la topografía de una muestra en AFM. **a)** En el modo contacto la punta se encuentra en continuo contacto con la superficie. **b)** En el modo dinámico la punta se mantiene oscilando a su frecuencia de resonancia durante el barrido de la muestra<sup>4</sup>.

A lo largo de esta tesis, la adquisición de las imágenes de las muestras preparadas se realizó fundamentalmente en el modo de operación dinámico, siendo la amplitud de oscilación de la micropalanca la magnitud que el sistema de retroalimentación mantiene constante durante el barrido de la superficie.



En este modo de funcionamiento, la amplitud de la oscilación de la micropalanca se reduce linealmente con la distancia punta-muestra, de forma que mantener constante esta amplitud equivale a mantener constante la distancia punta-muestra, para lo cual el tubo piezoeléctrico sobre el que se sitúa la superficie se estira o contrae dependiendo de la señal transmitida por el circuito de retroalimentación. La gran sensibilidad del equipo para detectar los cambios que se producen en la amplitud de la micropalanca hace que la sensibilidad en el eje vertical sea inferior a 1 Å.

### 2.2.3. El AFM como herramienta de caracterización física de moléculas en superficie

Como se ha mencionado previamente, además de la caracterización morfológica de muestras en superficie, la microscopia de fuerzas atómicas también permite desarrollar medidas físicas en las moléculas organizadas en el sustrato y caracterizar sus propiedades físicas<sup>13</sup>.

En la investigación que se recoge en esta memoria se ha empleado esta técnica para el estudio de las propiedades eléctricas y mecánicas de las muestras con nanoestructuras de polímeros de coordinación organizadas en superficie, para lo que se han utilizado diferentes configuraciones de operación del microscopio con el fin de obtener información física de nuestro sistema objeto.

Para realizar medidas de transporte eléctrico, generalmente se sitúa el material a analizar entre dos electrodos mientras se aplica una rampa de voltaje que proporciona las características I/V (intensidad/voltaje) de la zona contactada. Sin embargo, cuando se trabaja a nivel nanoscópico la realización de buenos contactos eléctricos suele ser un asunto problemático, debido al reducido tamaño de los sistemas.

En este sentido, el AFM permite utilizar una punta conductora de unos pocos nanómetros de diámetro como electrodo de tamaño comparable al de los objetos nanoscópicos, por lo que es una técnica aplicada habitualmente para llevar a cabo medidas de conducción en sistemas nanométricos<sup>14</sup>.

La caracterización eléctrica mediante **AFM de conducción o C-AFM** (*Conductive-Atomic Force Microscope*) presenta una serie de ventajas respecto a la realizada con STM. La primera es que puede ser utilizado para el estudio de muestras que presentan una resistencia eléctrica elevada, permitiendo obtener curvas corriente-voltaje (I/V) en muestras poco conductoras o rodeadas de regiones aislantes. La segunda es que se puede controlar la fuerza ejercida por la punta sobre el objeto, permitiendo estimar el área de contacto eléctrico.

Las medidas de conducción mediante C-AFM pueden llevarse a cabo en dos geometrías:

*a) Conducción vertical:* esta aproximación consiste en caracterizar nano-objetos unidos sólo por un extremo a una superficie conductora. Una punta metalizada es usada para contactar las nanoestructuras adsorbidas en el sustrato (que actúa como segundo electrodo)<sup>15</sup>, obteniéndose las características eléctricas (I/V) del material.

Esta configuración resulta apropiada para caracterizar moléculas estructuradas en forma de películas delgadas, siendo ampliamente desarrollada para el estudio eléctrico de monocapas

de moléculas orgánicas<sup>16</sup> (generalmente quimisorbidas en un sustrato de oro conectado a las moléculas a través de grupos tiol).

En estas muestras, la densidad de moléculas es muy elevada (casi una molécula por átomo de la superficie), y por tanto es difícil establecer un contacto eléctrico entre la punta y una molécula individual. Además, aunque permite caracterizar longitudes muy pequeñas (casi menores de 1 nm) la medida de las propiedades eléctricas tiene una clara limitación con respecto a la longitud molecular; cuando la punta se acerca a la muestra se puede establecer un doble contacto eléctrico, uno con las moléculas y otro (lateral) con el sustrato que actúa como electrodo. La mínima distancia a la que se puede medir sin incidentes viene definida por el diámetro de la punta.

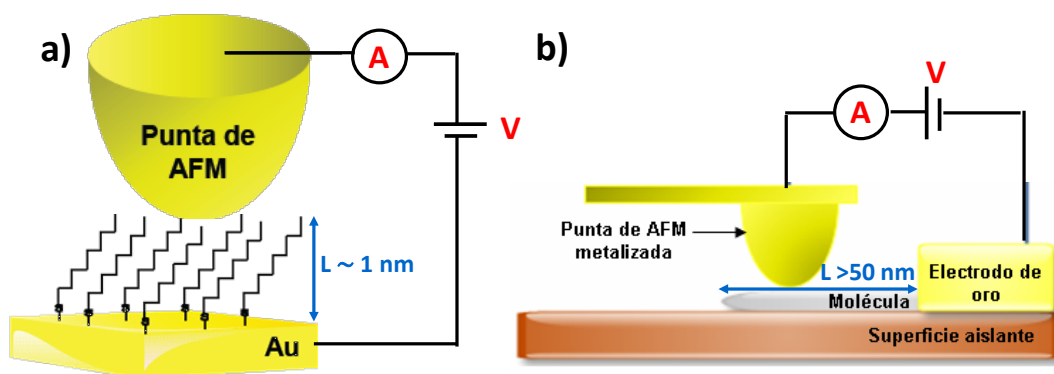
a) *Conducción horizontal*: esta geometría se aplica habitualmente para la caracterización eléctrica de nano-objetos adsorbidos sobre sustratos aislantes<sup>17</sup>. Para ello, la nanoestructura se conecta por uno de sus extremos a un electrodo macroscópico de oro que es evaporado sobre la superficie, empleando una máscara que cubre parte del sustrato. La parte de la estructura que no ha quedado cubierta es contactada con una punta metálica, que actúa como segundo electrodo móvil, aplicando una rampa de voltaje en el punto de máxima indentación (en el cual la fuerza aplicada por la punta proporciona una resistencia de contacto mínima) que permite obtener la relación corriente-voltaje ( $I/V$ ) de la zona contactada.



**Figura 2.11.** Esquema del experimento desarrollado para la medida de corriente eléctrica mediante C-AFM.

Esta técnica permite medir altas densidades de corriente a lo largo de moléculas individuales, aunque éstas deben presentar una longitud relativamente elevada (mayor de 50-100 nm), y tiene la ventaja de que la molécula analizada puede ser claramente visualizada durante su caracterización eléctrica.

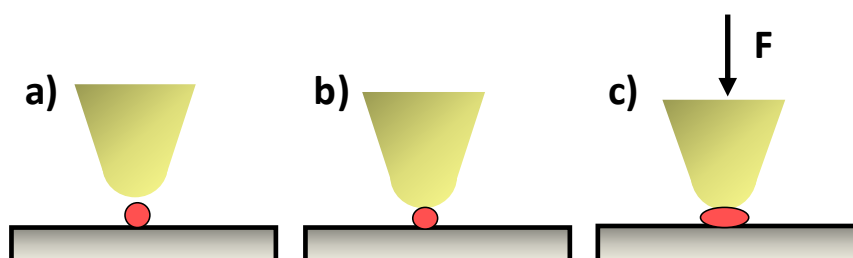
El AFM de conducción en configuración horizontal ha sido aplicado para estudiar las propiedades eléctricas de nanoestructuras 1D de distinta naturaleza (nanotubos de carbono<sup>18</sup>, ADN<sup>19</sup>, materiales metal-orgánicos<sup>20</sup>....), ya que permite estudiar la variación de la resistencia eléctrica de las moléculas en función de su longitud repitiendo el contacto electro-mecánico en varios puntos a lo largo de la molécula, y será el método empleado en la tesis para determinar las características y comportamiento eléctrico de polímeros de coordinación unidimensionales nanoestructurados en superficie.



**Figura 2.12.** Ilustración de los montajes eléctricos experimentales utilizados para el estudio eléctrico de moléculas en superficie mediante C-AFM **(a)** Geometría vertical (utilizada para la caracterización de monocapas moleculares de corta longitud). **(b)** Geometría horizontal (utilizada para la caracterización de largas moléculas individuales).

Por otra parte, la punta de AFM también puede ser utilizada para manipular las entidades depositadas. De este modo, la microscopía de fuerzas permite obtener información de las propiedades mecánicas de moléculas en superficie.

La caracterización mecánica se lleva a cabo mediante la realización de **nanointendaciones**<sup>21</sup> sobre la nanoestructura depositada con una punta apropiada de AFM, aplicando un contacto mecánico de fuerza controlada para producir la deformación del material.



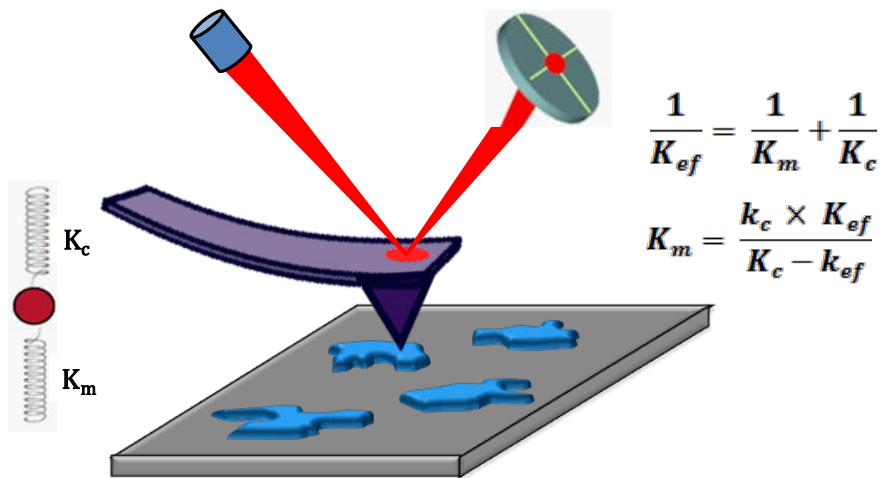
**Figura 2.13.** Representación de la deformación introducida por una punta de AFM sobre un objeto depositado en superficie. **a)** Aproximación al contacto, **b)** contacto mecánico, **c)** deformación del objeto en función de la fuerza aplicada.

Estos estudios han sido habitualmente desarrollados para investigar las características elásticas de nanotubos de carbono<sup>17a,22</sup>, virus<sup>23</sup>, láminas de grafeno<sup>24</sup>, óxido de grafeno<sup>25</sup> y de distintos compuestos inorgánicos (BN, MoS<sub>2</sub>, arcillas..)<sup>26</sup>.

Para ello, los experimentos consisten en realizar curvas de fuerza-distancia (FZ) sobre el objeto a analizar, midiéndose la variación de la fuerza normal (mediante la deflexión de la micropalanca) aplicada sobre la nanoestructura a medida que se varía monótonamente la posición de la muestra en la dirección Z (perpendicular a la superficie). La información mecánica obtenida en función de la fuerza aplicada a partir de estas curvas es: módulo de

Young (E), constante de elasticidad (k), fragilidad mecánica, fuerza o tensión de ruptura ( $\sigma$ ), etc.

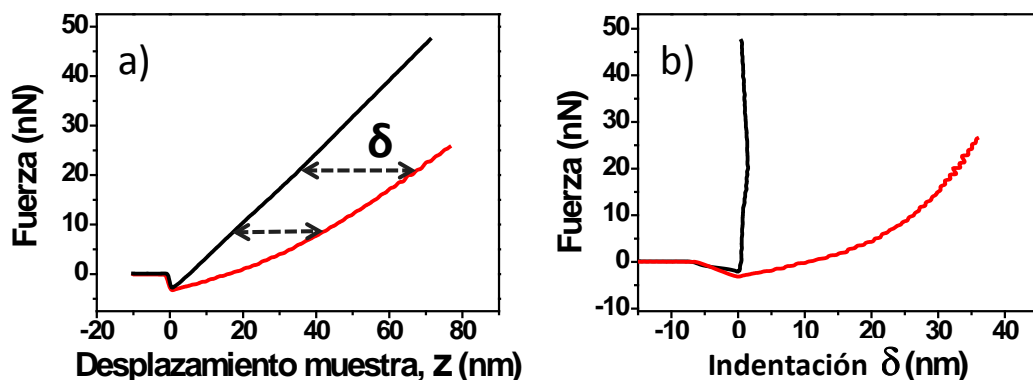
Cuando realizamos una curva  $F$  vs.  $Z$  sobre nuestro sistema objeto, estamos midiendo directamente la deflexión que sufre la micropalanca cuando la punta deforma la nanoestructura. Este sistema, micropalanca-molécula, puede ser considerado como dos muelles en serie ( $k_{ef}$ ). Conocida la constante de muelle de nuestra micropalanca ( $k_c$ ) podremos obtener de nuestras curvas directamente la constante elástica de la molécula ( $k_m$ ) a partir de las expresiones que se muestran en la figura 2.14.



**Figura 2.14.** Representación esquemática de una nanoindentación realizada con una punta de AFM sobre un objeto nanoestructurado en superficie. Se considera un sistema formado por dos muelles en serie, pudiéndose determinar la constante elástica del material.

En el caso de muestras deformables bajo las fuerzas aplicadas, la comparación de las curvas FZ obtenidas sobre las muestras blandas y sobre el sustrato duro proporciona información acerca de las deformaciones introducidas en el material.

La transformación de las curvas fuerza-distancia ( $F/Z$ ) registradas en curvas de fuerza-indentación ( $F/\delta$ ) utilizando como referencia indentaciones sobre el sustrato rígido permite acceder a las propiedades elásticas de las nanoestructuras. En la figura 2.15 se muestra un ejemplo experimental de transformación de una curva  $F$  vs.  $Z$  a  $F$  vs.  $\delta$ .



**Figura 2.15. Curvas de fuerza aplicada frente a la deformación del material a)** Curva  $F$  vs  $Z$  realizada sobre una lámina de polímero metal-orgánico suspendida (línea roja) y sobre un sustrato rígido de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (línea negra). **b)** Misma curva en términos de indentación de la punta sobre la lámina o deformación del material ( $F$  vs.  $\delta$ ). Nótese que la indentación en el sustrato rígido es cero. El código de color es el mismo para ambas gráficas.

De esta forma es posible determinar la deformación del objeto cuando aplicamos una fuerza determinada y el tipo de comportamiento que muestra como sistema mecánico.

Así, la fuerza aplicada puede ser controlada en función del tipo de información que se desea obtener: si se somete al sistema a bajas fuerzas, la pendiente de la curva de deformación o indentación se corresponde al módulo de Young del nanomaterial analizado, mientras que si la carga aplicada es elevada, suficiente como para romper la nanoestructura, es posible estimar la fuerza y por tanto la tensión de ruptura del sistema.

A lo largo de esta investigación, se han empleado los modos de operación de AFM descritos para la caracterización morfológica y física de las estructuras metal-orgánicas nanoorganizadas en superficie que se presentan en la memoria, junto con modelos teóricos y simulaciones que han permitido analizar e interpretar los resultados experimentales obtenidos, como se explicará con más detalle en los capítulos correspondientes a la discusión de resultados (capítulos 3 y 4).

Los sistemas modelo estudiados han sido el polímero MMX monodimensional  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  (capítulo 3) y el MOF bidimensional poroso  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  (capítulo 4).



---

**BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2**

---

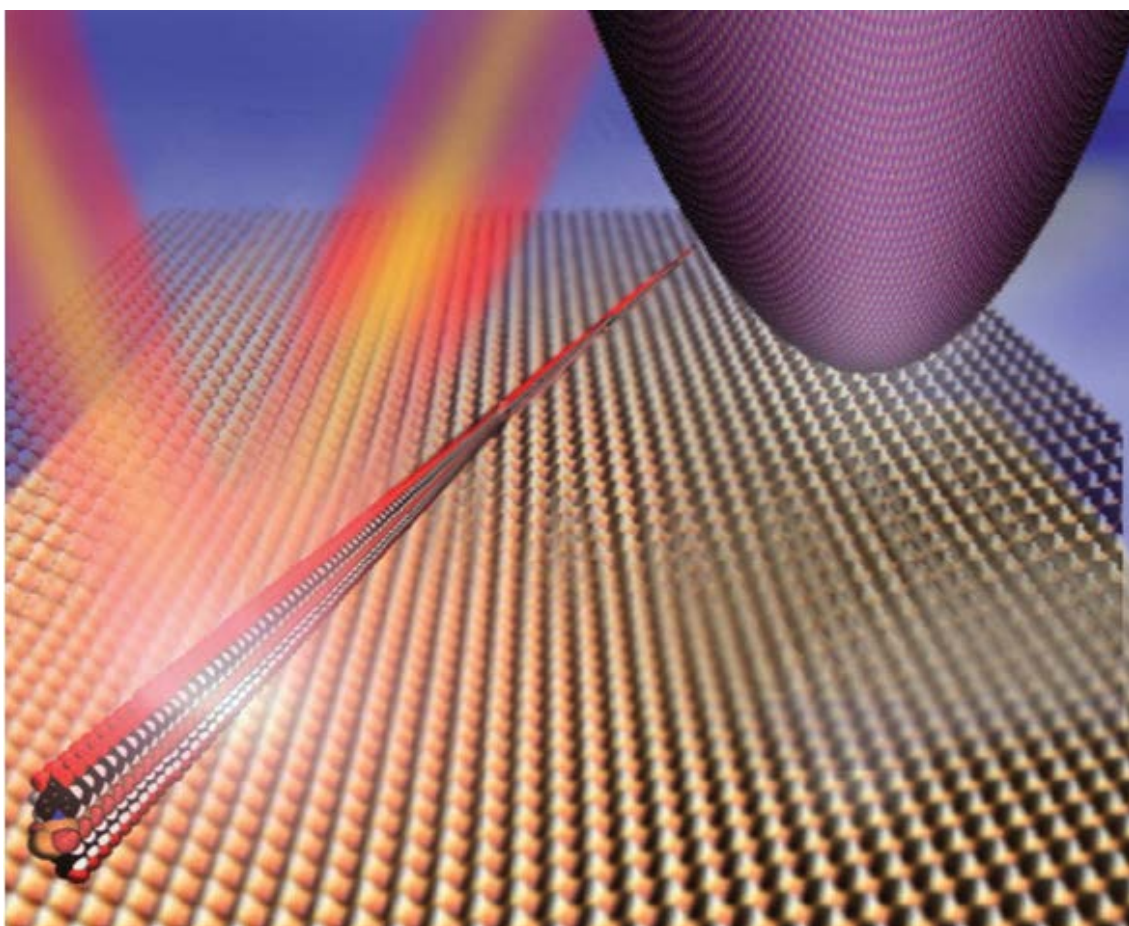
- <sup>1</sup> J. A. Martín Gago, *La microscopia para el estudio de materiales y láminas delgadas*, 495-513, Ed. CSIC-CSIC Press **2003**.
- <sup>2</sup> G.Binning, H. Rohrer, *Helv.Phys.Acta* **1982**,55,726.
- <sup>3</sup> G.Binning, C. F. Quate, *Phys.Rev.Lett.* **1986**,56,930.
- <sup>4</sup> L.Welte, *Polímeros de Coordinación en superficie*, Universidad Autónoma de Madrid, **2009**.
- <sup>5</sup> (a) P. J. de Pablo, *Propiedades de transporte de sistemas mesoscópicos medidas con microscopía de fuerzas*, Universidad Autónoma de Madrid, **2000**. (b) A. Gil, *Estudio de la interacción punta-muestra en la microscopía de fuerzas y su aplicación para la visualización de procesos de adsorción en superficies*, Universidad Autónoma de Madrid, **2001**. (c) , F. Moreno-Herrero, *Aplicaciones de la microscopía de fuerzas al estudio de sistemas de moléculas biológicas individuales*, Universidad Autónoma de Madrid, **2003**. (d) C. Gómez-Navarro, *Medidas de transporte electrónico en cables moleculares: nanotubos de carbono y ADN*, Universidad Autónoma de Madrid, **2005**. (e) D. Martínez Martín, *Nuevas técnicas basadas en la microscopia de fuerza atómica: del vacío a los líquidos*, Universidad Autónoma de Madrid, **2011**. (f) M.Hernando Pérez, *Caracterización de las propiedades mecánicas de bacteriófagos mediante microscopia de fuerzas atómicas*, Universidad Autónoma de Madrid, **2014**.
- <sup>6</sup> I. Horcas, R. Fernández, J. M Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J.Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Rev. Sci. Instrum*, **2007**,78, 013705/1.
- <sup>7</sup> D. Sarid, *Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces*, Oxford Series in Optical and Imaging Sciences, New York, Oxford University Press, **1991**.
- <sup>8</sup> R. Garcia, R. Perez, *Surf.Sci.Rep.* **2002**,47,197.
- <sup>9</sup> F. Moreno-Herrero, P. J. de Pablo, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Surf. Sci.* **2000**,453, 152. (b) D. Choi, W. Hwang, E. Yoon, *J. Microsc.* **2007**, 228,190.
- <sup>10</sup> Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **1993**, 290, 688.
- <sup>11</sup> (a) P. J. de Pablo, J. Colchero, M. Luna, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Phys.Rev.B.* **2000**,61,14179. (b) A. San Paulo, R. García, *Biophys.J* **2000**, 78,1599.
- <sup>12</sup> F. J. Giessibl, *Science* **1995**, 267,68.
- <sup>13</sup> P.Samori, *Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging. Manipulation of Molecules and Nanostructures*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- <sup>14</sup> T. W. Kelley, E. L Granstrom, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **1999**,11,261.
- <sup>15</sup> X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**,294,571.
- <sup>16</sup> (a) D. J. Wold, , C. D. Frisbie, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**,122,2970. (b) D. J. Wold, , C. D. Frisbie, *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**,123,5549. (c) X. D, Cui, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. Primak, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Nanotechnology* **2002**,13,5. (d) A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes, C. D. Frisbie, *Adv.Mater.* **2003**,15,1881.(e) S. H. Choi, B. Kim, C. D. Frisbie, *Science*, **2008**,320,1482.
- <sup>17</sup> P. J. de Pablo, C. Gómez-Navarro, J. Colchero, P. A. Serena, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Phys.Rev.Lett.***2002**,88,36804.
- <sup>18</sup> (a) P. J. de Pablo, M. T. Martínez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, W. K. Maser, A. M. Benito, E. Muñoz, A. M. Baró, *Adv.Mater.* **2000**,12,573. (b) C. Gomez-Navarro, P. J. De Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio, F. Flores, *Nat. Mater.* **2005**,4, 534

- <sup>19</sup> P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, P. Herrero, A. M. Baro, P. Ordejon, J. M. Soler, E. Artacho, *Phys.Rev.Lett.* **2000**,85, 4992.
- <sup>20</sup> L. Welte, A. Calzolari, R. Di Felice, F. Zamora, J. Gómez-Herrero, *Nat.Nanotech.* **2010**,5,110.
- <sup>21</sup> (a) C. A. Schuh, *Mater.Today* **2006**,9,32. (b) M. E. Dokukin, I. Sokolov, *Macromolecules* **2012**,45,4277.
- <sup>22</sup> C. Gómez-Navarro, P. J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, *Adv.Mater.* **2004**,16,549.
- <sup>23</sup> M. G. Mateu, *Virus Res.* **2012**,168,1.
- <sup>24</sup> C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**,321,385.
- <sup>25</sup> C. Gómez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2008**,8,2045
- <sup>26</sup> (a) L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2010**,10,3209. (b) A. Castellanos-Gómez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agrait, G. Rubio-Bollinger, *Adv. Mater.* **2012**,24,772. (c) D. A. Kunz, E. Max, R. Weinkamer, T. Lunkenbein, J. Breu, A. Fery, *Small* **2009**,5,1816.



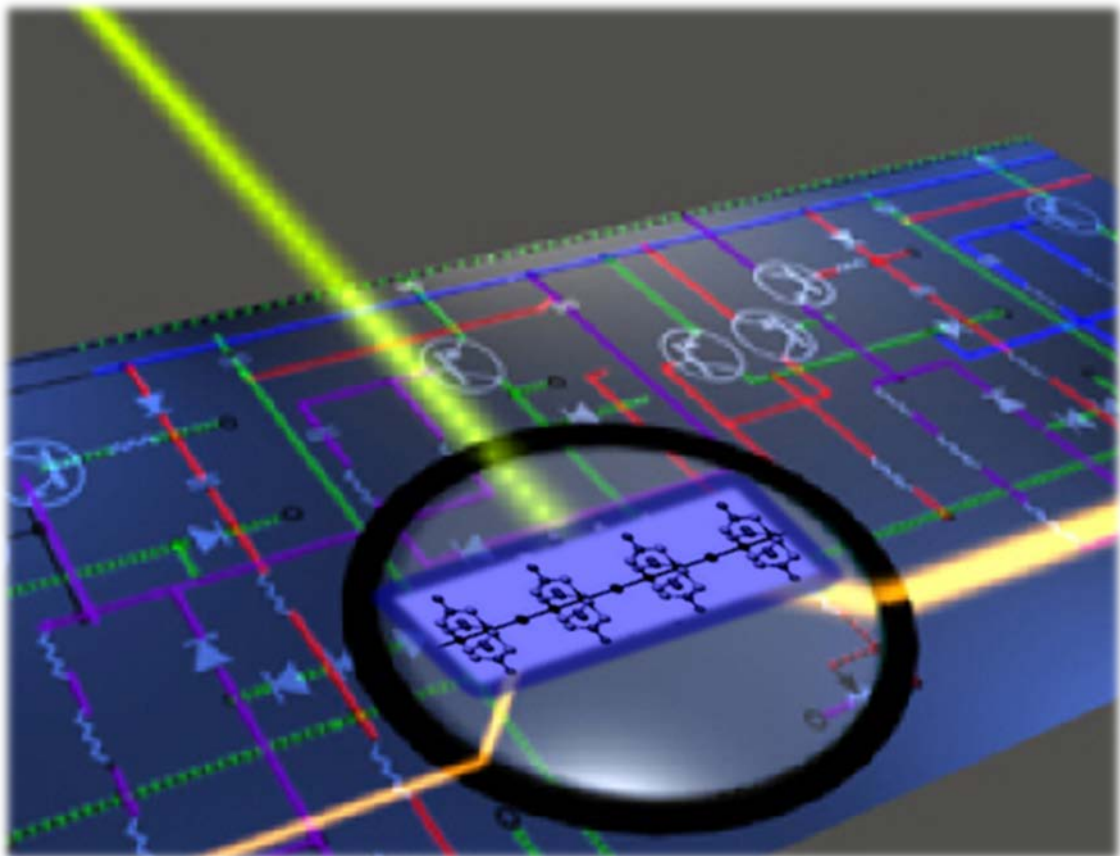
## Capítulo 3

# NANO-ORGANIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS UNIDIMENSIONALES EN SUPERFICIE



**Representación que muestra una nanoestructura 1D organizada en superficie y una punta de AFM usada para su caracterización morfológica y medida de propiedades físicas.**

### 3.1. INTRODUCCIÓN



**Simulación de un chip utilizando una molécula de MMX como nanocomponente eléctrico (imagen modificada de <http://neofronteras.com>)**

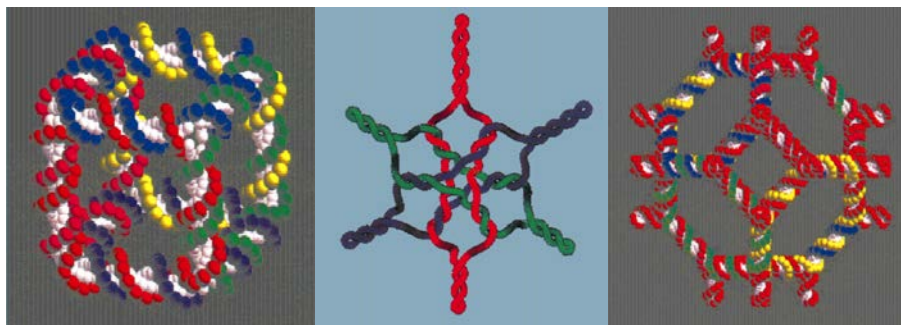
### 3.1.1. ELECTRÓNICA MOLECULAR

Gran parte de nuestra actividad cotidiana implica la utilización de dispositivos que funcionan gracias a componentes electrónicos. Estos componentes se han perfeccionado durante las últimas cuatro décadas utilizando básicamente materiales semiconductores inorgánicos, entre los cuales el silicio es el protagonista indiscutible.

El creciente desarrollo de la nanotecnología está relacionado con la tendencia hacia la miniaturización demandada en distintas áreas tecnológicas, entre las que cabe destacar la electrónica, donde la reducción de las dimensiones está relacionada con la mejora de las prestaciones de los dispositivos. En este sentido, la principal estrategia desarrollada para generar componentes electrónicos comerciales es el uso de las técnicas *top-down*, comúnmente representadas por una variedad de métodos litográficos<sup>1</sup>. Aunque esta aproximación requiere instrumentación compleja y costosa para disminuir el tamaño de los motivos que se pueden fabricar, el nivel de miniaturización actual de los transistores basados en silicio ha alcanzado ya la nanoescala (ca 14 nm, estando previsto reducirlo hasta los 10 nm antes del final de la década), cumpliendo así uno de los retos de la nanotecnología. Sin embargo, la sencillez de los patrones fabricados parece descartar la capacidad de formar complejas arquitecturas siguiendo esta estrategia *top-down*.

Esto hace necesario barajar otras alternativas para la construcción de nanocircuitos que presenten estructuras más sofisticadas, con arquitecturas más variadas. En este contexto, el uso de moléculas puede proporcionar mayores perspectivas estructurales. Por ello, las estrategias *bottom-up* están siendo desarrolladas<sup>2</sup> con el fin de ganar en eficiencia y simplicidad para la formación de nanoestructuras que presentan una gran *complejidad estructural*. En ese sentido, la nanoquímica utiliza métodos *bottom-up* que resultan en la generación de organizaciones moleculares en la nanoescala<sup>3</sup>. Concretamente, la química supramolecular permite la creación de una gran variedad de complejas arquitecturas de distinta dimensionalidad mediante el auto-ensamblado y la auto-organización de forma espontánea de las moléculas componentes<sup>4</sup>.

El ejemplo más representativo de molécula con fantásticas capacidades de organización estructural y de almacenamiento de información se encuentra en el ADN (ácido desoxirribonucleico). En esta supramolécula, la combinación y auto-ensamblado de determinadas secuencias de nucleótidos permite el diseño de diversas nanoestructuras con diferentes geometrías de forma controlable<sup>5</sup>.



**Figura 3.1.** Representación de distintas nanoestructuras derivadas de ADN<sup>5b</sup>.

A pesar de la gran complejidad estructural que aporta la molécula de ADN, sus propiedades de transporte de carga no han resultado ser muy relevantes, lo que ha limitado su aplicabilidad como nanocomponente eléctrico. Así, la capacidad del ADN para conducir la electricidad ha sido un asunto que ha generado un intenso debate<sup>6</sup>, siendo el punto de vista más aceptado en la actualidad aquel que considera a este biopolímero como una molécula básicamente aislante debido a la fuerte localización de cargas eléctricas que presenta en torno a sus núcleos, siendo éste el comportamiento habitual para la mayoría de las moléculas<sup>7</sup>.

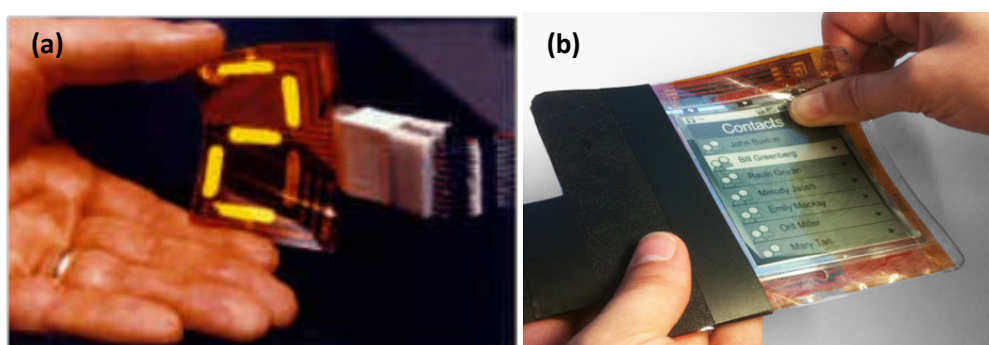
Por tanto, el reto se encuentra en la búsqueda de nuevas arquitecturas moleculares con funcionalidades que permitan crear una nueva nanoelectrónica<sup>8</sup>.

Por ello, desde principios de los años noventa se está dedicando un gran esfuerzo científico al desarrollo de una nueva electrónica basada en la utilización de *materiales moleculares*, es la denominada **Electrónica Molecular**<sup>9</sup>, que estudia las propiedades moleculares que pueden llevar al procesado de la información, siendo su objetivo el de construir circuitos electrónicos basados en el uso de moléculas individuales y/o agrupaciones de éstas.

Para ello, se requiere que sus componentes, es decir las moléculas, realicen funciones tales como conducir la electricidad (nanocables) o que sean capaces de funcionar como conectores o interruptores. La electrónica molecular ha despertado un gran entusiasmo científico debido, no sólo a la reducción del tamaño que conllevaría la fabricación de estos dispositivos basados en moléculas, sino también por las perspectivas de poder construir circuitos mediante organizaciones jerárquicas de complejas supramoléculas capaces de realizar funciones más sofisticadas y con un menor gasto de fabricación. A estas ventajas hay que añadir el gran potencial de la síntesis química para modificar las propiedades del material mediante cambios en la estructura química de los sistemas componentes<sup>10</sup>, aumentando así el potencial de los nanodispositivos eléctricos basados en moléculas<sup>11</sup>.

Sin lugar a dudas, el acontecimiento que más ha contribuido al desarrollo de los materiales moleculares fue el descubrimiento de los polímeros orgánicos conductores, merecedor del premio Nobel de Química en el año 2003<sup>12</sup>. Durante años, estos materiales han mostrado propiedades electrónicas muy prometedoras en la *macroescala*, siendo un claro ejemplo la exitosa aplicación de moléculas en el caso de dispositivos basados en diodos orgánicos de emisión de luz<sup>13</sup> (OLED, en inglés, *Organic Light-Emitting Diode*).

Sin embargo, sólo recientemente se ha demostrado que las moléculas pueden ensamblarse para formar *nanoestructuras* que exhiben destacadas conductividades. A este respecto, los materiales basados en carbono han atraído la mayoría de la investigación actual en nanoelectrónica<sup>14</sup>. Esto se debe principalmente a las excelentes propiedades físicas encontradas específicamente para nanotubos de carbono<sup>15</sup> y, más recientemente, para grafeno<sup>16</sup>. Sin embargo, las limitaciones estructurales de ambos materiales, formados exclusivamente por redes de carbono ( $sp^2$ ), impiden la formación de estructuras complejas. En este sentido, la química supramolecular puede proporcionar nuevas perspectivas estructurales. La combinación de una adecuada selección y auto-ensamblaje de moléculas permite la formación de un gran número de estructuras supramoleculares de casi ilimitadas arquitecturas<sup>17</sup>. Sin embargo, las grandes capacidades estructurales que aportan las moléculas a este escenario deben ir acompañadas de propiedades eléctricas apropiadas para la formación de redes funcionales útiles. Si nos centramos en la alta conductividad requerida para su empleo como componentes de dispositivos, el uso potencial de las moléculas es todavía un reto. En primer lugar, salvo unas pocas excepciones<sup>18,19</sup>, la mayoría de los estudios llevados a cabo en moléculas orgánicas muestran valores de conductividad reducidos debido a la localización de cargas que se origina en torno a sus núcleos, lo que dificulta el transporte de electrones por la red<sup>20</sup>, y en segundo lugar, existe todavía una limitación intrínseca en lo referido al procesamiento de grandes moléculas orgánicas, oligómeros y polímeros, para su organización en la nanoescala. En este sentido, la combinación de moléculas orgánicas con iones metálicos parece abrir nuevas posibilidades para tal fin. Aunque todavía existen muy pocos estudios basados en compuestos metal-orgánicos los resultados publicados hasta la fecha son muy prometedores<sup>21</sup>.



**Figura 3.2. (a)** Diodo emisor de luz (LED) basado en un polímero orgánico semiconductor<sup>22</sup>.  
**(b)** Prototipo de un teléfono flexible hecho de papel electrónico de grafeno<sup>23</sup>.

Finalmente, cabe destacar que la electrónica molecular es un campo muy abierto con un potencial enorme que dependerá de los avances que se originen en la investigación fundamental. Para su futura aplicación es necesario realizar un estudio profundo y exhaustivo de los factores que dan lugar a la organización de las moléculas y a sus propiedades, para lo que se requiere investigar distintos aspectos:

1. **Conocer los factores que afectan a los procesos de auto-ensamblado molecular:** si la interconexión entre los elementos activos de un circuito pudiera realizarse mediante el reconocimiento molecular y auto-organización de los mismos de forma espontánea supondría una gran ventaja frente a la tecnología litográfica convencional del silicio. En este sentido, el establecimiento de los factores que afectan a la organización de moléculas ordenadas en superficie para generar determinados patrones de interacción podría permitir el diseño de circuitos de distintas arquitecturas de forma controlada. Concretamente, la química supramolecular proporciona las herramientas necesarias para diseñar una amplia variedad de nanoestructuras con un alto nivel de complejidad mediante interacciones no covalentes, de un modo sencillo y elegante<sup>24</sup>.
2. **Entender el mecanismo de transporte de carga de las moléculas en la nanoescala:** conocer el comportamiento eléctrico de las moléculas organizadas a escala nanométrica es esencial hacia su futura aplicación nanotecnológica. Para ello, una buena interrelación teoría-experimento es indispensable. Así, los experimentos de medida de la resistencia eléctrica de la molécula en función de su longitud unidos a cálculos teóricos para el sistema objeto de estudio resultan muy útiles para este fin.

En esta memoria, se ha investigado y dado respuesta a estas dos cuestiones (apartado 3.2 y 3.3) para un polímero monodimensional tipo MMX, estudiado como potencial candidato a hilo molecular e interconector metálico en nanodispositivos.

### **3.1.2. POLÍMEROS MONODIMENSIONALES (1D) CONDUCTORES CANDIDATOS A HILOS MOLECULARES. ESTADO DEL ARTE**

Entre otras nanoestructuras, los materiales monodimensionales han dado lugar a grandes expectativas debido, entre otras características, a sus excepcionales propiedades de transporte eléctrico<sup>25</sup>.

Una de las aplicaciones más relevantes de los nanomateriales 1D se basa en su potencial uso como hilos o cables moleculares que conduzcan la electricidad, o como interconectores para la construcción de circuitos electrónicos<sup>26</sup>. Así, mientras que los hilos moleculares semiconductores presentan un gran potencial como nanocomponentes de transistores, los hilos de moléculas metálicas poseen gran interés como cables e interconectores. Otra utilidad de estos materiales se encuentra en la emergente tecnología de electrónica transparente y flexible<sup>27</sup>.

Idealmente, un hilo molecular es una molécula de gran longitud que debe cumplir dos requisitos básicos:

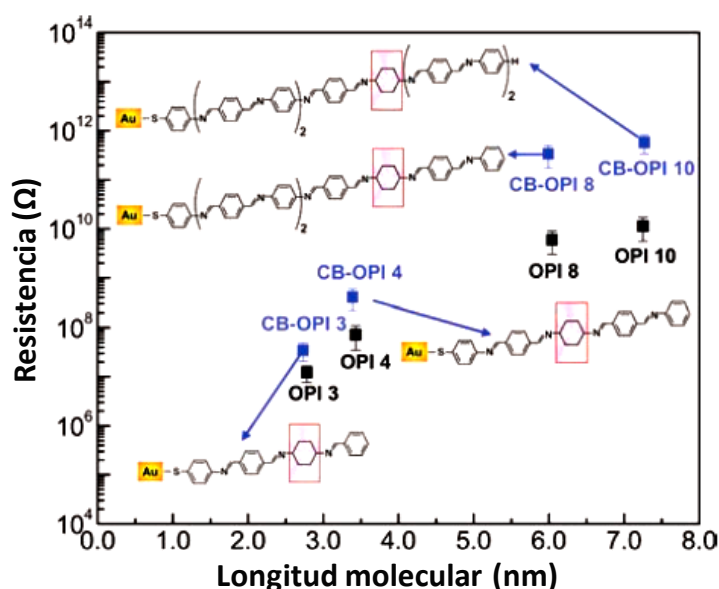
- 1) Transportar carga con una razonable *baja resistencia* a lo largo de *largas distancias*.



- 2) Tener *capacidades estructurales* basadas en el *auto-ensamblado* de sus bloques de construcción, para permitir la formación de dispositivos complejos.

Sin embargo, mientras que la segunda condición se encuentra en ciertos sistemas moleculares, la primera impone serias restricciones en el tipo de moléculas.

Así, inicialmente los *polímeros orgánicos conjugados* fueron posicionados como los mejores candidatos, siendo ampliamente estudiados para este propósito<sup>28</sup>. Aunque se ha alcanzado una notable mejora en lo referido a su procesamiento<sup>29</sup>, los mecanismos localizados de transporte de carga y la limitada conductividad encontrada en las fibras de estos polímeros, donde la resistencia resulta extremadamente alta para longitudes de unos pocos nanómetros (figura 3.3), son todavía un asunto controvertido que ha generado mucha discusión<sup>30</sup>. Estas estructuras presentan características típicas de materiales desordenados, donde el transporte de carga está descrito en términos de islas metálicas rodeadas de regiones desordenadas que actúan como barreras<sup>31</sup>.



**Figura 3.3.** Representación en escala semilogarítmica de la resistencia eléctrica caracterizada para hilos moleculares de polímeros orgánicos conjugados (oligofenileniminas) de distinta longitud de cadena<sup>30b</sup>. En la gráfica puede observarse el elevado valor que adquiere la resistencia eléctrica en las cortas distancias caracterizadas (3-7 nm), así como su aumento exponencial con la longitud.

En la década de los noventa, esta cuestión pareció solucionarse con la aparición de los *nanotubos de carbono*<sup>32</sup>, cilindros cristalinos basados únicamente en carbono que exhibían unas conductividades sin precedentes. Sin embargo, aunque los primeros estudios mostraron resultados muy prometedores<sup>33</sup>, los defectos generados a escala atómica han resultado ejercer una tremenda influencia sobre su conductividad<sup>34</sup>. Estas nanoestructuras han servido como sistema modelo para ayudar a entender el transporte unidimensional y en particular el papel que desempeñan los defectos sobre la resistencia eléctrica de los materiales

monodimensionales, aunque la falta de un procedimiento barato y masivo para la producción de nanotubos con una quiralidad controlada y bajo contenido en defectos, unido a su difícil funcionalización química, ha limitado su aplicabilidad como hilo molecular<sup>35</sup>.

Más recientemente, las nanoestructuras basadas en *compuestos metal-orgánicos* se han propuesto como una alternativa viable y prometedora<sup>36</sup>. Estos sistemas permiten un diseño racional de materiales a través del auto-ensamblaje de sus bloques de construcción, previamente seleccionados<sup>37</sup>. Sin embargo, las conductividades<sup>38</sup> alcanzadas hasta la fecha para las nanoestructuras derivadas de estos compuestos metal-orgánicos (aún siendo de magnitud superior) están limitadas como en el caso de los polímeros orgánicos, por el desorden estructural.

Por tanto, el desafío de *superar estas bajas conductividades y aclarar el mecanismo de transporte que rige la conducción eléctrica*, se basa tanto en la producción de nanoestructuras bien ordenadas (mediante la comprensión de los procesos que rigen su auto-ensamblado) como en la posibilidad de acceder y caracterizar sus propiedades eléctricas por debajo de la longitud donde el desorden tiene un papel relevante (obteniendo así la conductividad intrínseca del material, libre de defectos).

Con este objetivo, este trabajo se ha centrado en el estudio del polímero MMX  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ . En esta investigación, se ha conseguido obtener nanoestructuras metal-orgánicas mono dimensionales altamente ordenadas, siendo capaces de dar respuesta simultáneamente a estos dos hitos (apartado 3.3).

### **3.1.3. POLÍMERO $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ : ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS. ANTECEDENTES**

La estructura del polímero MMX  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  fue caracterizada por primera vez por Bellito en el año 1982<sup>39</sup>, la cual se describe como cadenas unidimensionales en las que los centros metálicos son dos átomos de platino unidos entre sí por cuatro ligandos ditioacetato. A su vez, las unidades bimetálicas se encuentran conectadas por medio de iones yoduro, que actúan como puente.

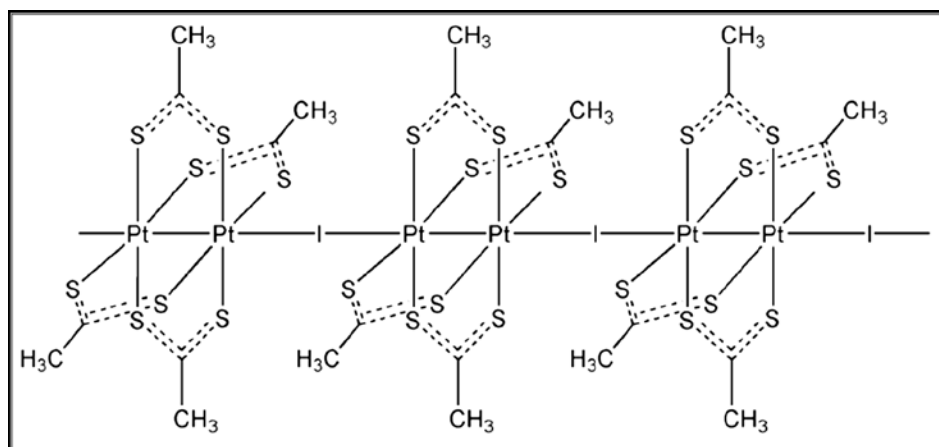


Figura 3.4. Estructura del polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$

La corta distancia dinuclear Pt-Pt (2.68 Å) indica la formación de un enlace intermetálico, donde los átomos de platino se encuentran en un estado de oxidación formal mixto de +2.5, siendo esta deslocalización de carga la responsable de la conducción eléctrica intracatenaria encontrada para este sistema. A su vez, el empaquetamiento de las cadenas en el cristal se produce mediante interacciones débiles de van der Waals, generándose un sistema con propiedades unidimensionales en el que su transporte de carga tiene lugar principalmente a lo largo del eje de las cadenas (conducción longitudinal) y no entre cadenas (conducción transversal).

Desde su descubrimiento, se han realizado numerosos estudios experimentales<sup>40</sup> y teóricos<sup>41</sup> sobre sus propiedades eléctricas en estado sólido, desvelando que este complejo es un conductor metálico a temperatura ambiente y que presenta una elevada anisotropía eléctrica, con valores de conductividad cuatro órdenes de magnitud mayores en la dirección longitudinal en comparación con la transversal.

Por otra parte, cabe destacar la transición de fase que experimentan los monocristales de polímero al bajar la temperatura, pasando de un estado metálico a uno semiconductor por debajo de 300K. Esta transición metal-semiconductor es debida a una pérdida de simetría consecuencia de las diferentes estructuras electrónicas que presentan las cadenas, generadas por un cambio en la valencia de los átomos metálicos, los cuales pasan de un estado de valencia formal medio de +2.5, uniforme para todos los átomos de platino de la cadena, a un estado de oxidación fijo y distinto para cada átomo de +2 y +3. Estas transiciones electrónicas derivan en distorsiones estructurales en las cadenas que conforman el polímero, debido a la diferente polarización de carga entre los átomos de platino y los iones yoduro en la estructura monodimensional generada al variar la temperatura.

De este modo, dependiendo de la carga de los centros metálicos en las cadenas del polímero, se definen las siguientes ordenaciones de valencia en función de la temperatura:

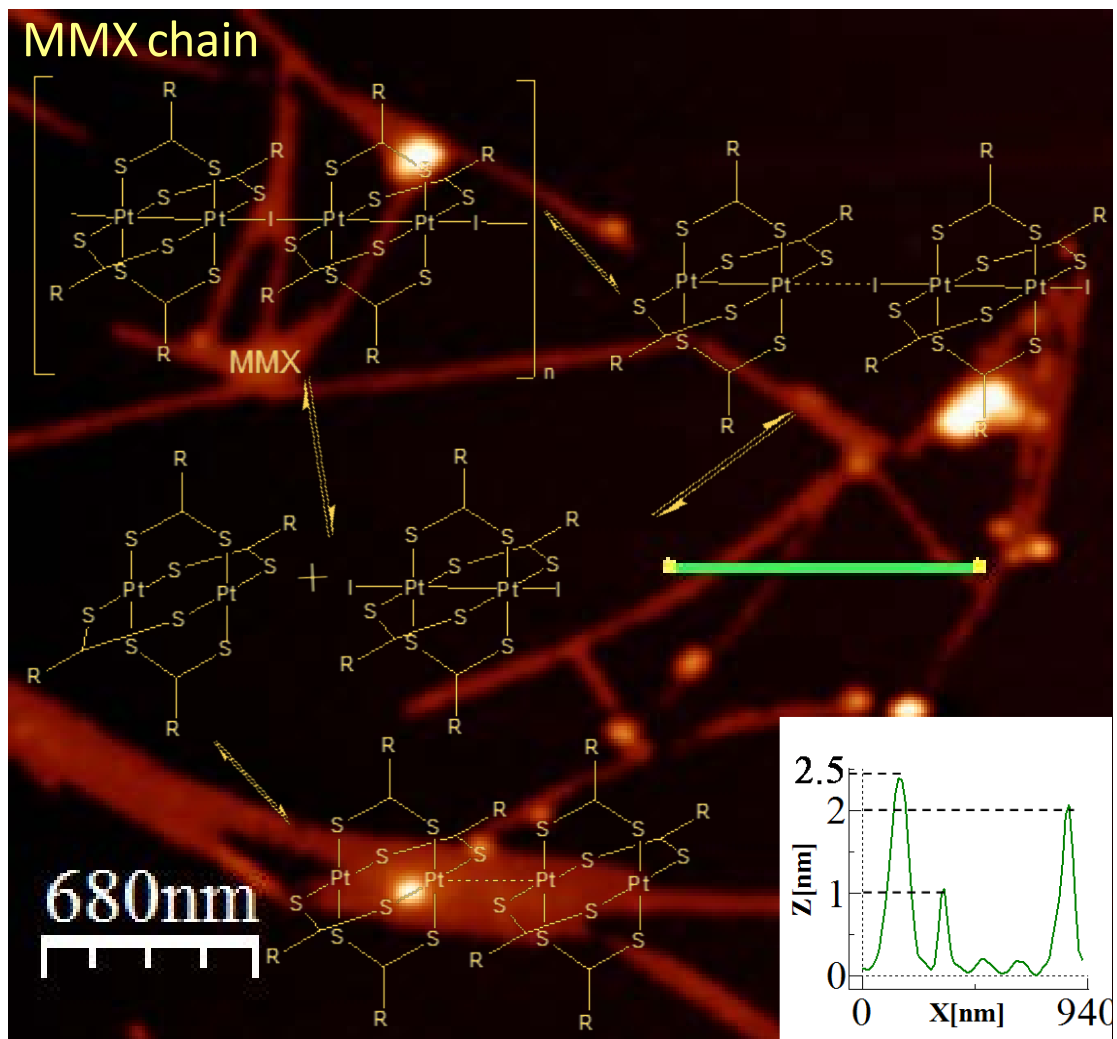
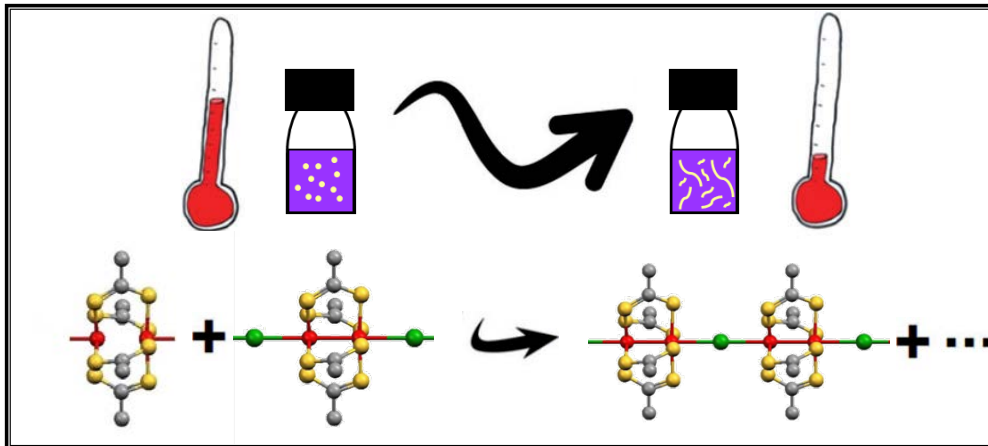
- **T > 300K (Fase metálica/AV):**  $-I-Pt^{+2.5}-Pt^{+2.5}-I-Pt^{+2.5}-Pt^{+2.5}-I-Pt^{+2.5}-Pt^{+2.5}-I-$
- **T < 300K (Fase semiconductor/CP):**  $-I-Pt^{+2}-Pt^{+3}-I-Pt^{+2}-Pt^{+3}-I-Pt^{+2}-Pt^{+3}-I-$
- **T < 80K (Fase aislante/ACP):**  $-I_B-Pt^{+2}-Pt^{+3}-I_A-Pt^{+3}-Pt^{+2}-I_B-Pt^{+2}-Pt^{+3}-I_A-$

Las interesantes propiedades eléctricas que presenta este polímero han generado un gran interés en extender su estudio a escala nanométrica, como potencial candidato a hilo molecular.

A este respecto, nuevos cálculos teóricos realizados por nuestro grupo en colaboración con Rosa di Felice<sup>42</sup> sugirieron un carácter metálico también para las cadenas individuales que forman el polímero, resistente frente a un amplio rango de distorsiones estructurales. Más recientemente, nuestro grupo mostró el primer ejemplo de conducción eléctrica en nanocintas de polímero  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  adsorbidas sobre una superficie de mica<sup>43</sup>. Sin embargo, este estudio estuvo limitado por la calidad de la nanoestructura generada, obteniendo reducidos valores de conductividad como consecuencia del desorden estructural presente en las nanocintas, lo que impidió demostrar el carácter óhmico predicho para el polímero en la nanoescala así como establecer el régimen de transporte que rige a las cadenas de compuesto a escala nanométrica. Si bien estas limitaciones impidieron realizar una apropiada caracterización eléctrica del nanomaterial, estos resultados preliminares resultaron muy prometedores y nos impulsaron a avanzar en esa dirección, con el objetivo de organizar nanoestructuras más ordenadas sobre un nuevo sustrato de mayor utilidad científico-tecnológica que nos permitiese realizar los distintos experimentos eléctricos necesarios para determinar estas importantes cuestiones hacia su potencial aplicación en electrónica molecular.

En ese sentido, en esta tesis se ha conseguido realizar una caracterización eléctrica completa de nanoestructuras monodimensionales de polímero  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  altamente ordenadas sobre un nuevo sustrato de alto interés tecnológico como es el  $\text{SiO}_2$ , lo que nos ha permitido obtener la conductividad intrínseca del material (libre de defectos) y confirmar el comportamiento metálico de las fibras obtenidas, así como determinar su mecanismo de transporte de carga. Además, se ha extendido el estudio del mecanismo de conducción eléctrica a los cristales de polímero, realizando de este modo una caracterización integral del material, que nos ha permitido comparar las propiedades de transporte que gobiernan a estos MMX desde la macro a la nanoescala.

### 3.2. ESTUDIO DEL ENSAMBLADO MOLECULAR Y ORGANIZACIÓN EN SUPERFICIE DEL POLÍMERO $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$



**Representación del proceso de oligomerización en disolución del polímero MMX a baja temperatura y topografía de AFM de cadenas de polímero adsorbidas en mica junto con un esquema de los procesos de asociación/disociación que tienen lugar para formar la nanoestructura 1D.**

### **3.2.1. OBJETIVOS Y RESUMEN DE LA INVESTIGACIÓN**

El aislamiento en superficie de nanoestructuras es una condición necesaria para la caracterización y aplicación tecnológica de sistemas nanométricos. Así, el estudio del polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  a escala nanométrica para su posible integración como hilo molecular en nanodispositivos, requiere el desarrollo de métodos eficientes y reproducibles que permitan la deposición y organización del polímero monodimensional nanoestructurado en superficie.

A su vez, la obtención de procedimientos que nos permitan su adsorción controlada en superficie, se basa en el conocimiento de los procesos que gobiernan su auto-ensamblado y de los factores que dirigen su auto-organización hacia nanoestructuras unidimensionales en superficie.

Con el fin de ganar más control en la deposición desde disolución de cadenas de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ , y con el objetivo de aproximarnos al nivel de supramoléculas individuales, en el presente trabajo se han examinado los factores que afectan al ensamblado/des-ensamblado de los complejos MMX  $[Pt_2I(S_2CCR)_4]_n$  ( $R \equiv$  cadena alquílica) en disolución, investigando el efecto de la temperatura sobre las nanoestructuras de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  aisladas en superficie tras la deposición *drop-casting* de disoluciones del mismo en  $CH_2Cl_2$  (disolvente poco coordinante que facilita el control de este proceso).

El método de adsorción desde disolución empleado ha resultado ser muy útil para realizar tanto el estudio del proceso termodinámico de evolución de este compuesto en disolución en función de la temperatura, como el seguimiento de los procesos de auto-ensamblado de los fragmentos en superficie, pudiéndose caracterizar además las diferentes etapas de las que constan los procesos.

Este compuesto tiene la ventaja, comparado con los hilos moleculares covalentes clásicos, de tener enlaces de coordinación metal-ligando reversibles, lo que puede ser usado para guiar su auto-organización en superficie de forma reproducible hacia la nanoestructura más favorable. Teniendo en cuenta la capacidad de auto-reconocimiento de los fragmentos generados en disolución por interacción con el disolvente, se ha estudiado la naturaleza química y la evolución de los mismos para formar distintas arquitecturas al auto-ensamblarse estas especies en superficie en función de la temperatura y naturaleza del sustrato.

Este estudio nos ha permitido realizar un diseño racional de nanoestructuras de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  organizadas en superficie, permitiéndonos aislar, por primera vez, entidades individuales por disociación de las cadenas de polímero en la muestra microcristalina.

Los datos experimentales obtenidos en disolución han sido racionalizados mediante cálculos teóricos realizados en colaboración con el grupo del profesor Ángel Rubio.

La caracterización morfológica de las muestras en superficie obtenidas se ha realizado mediante AFM en condiciones ambientales, permitiéndonos comprobar la fiabilidad y reproducibilidad del método desarrollado. A este respecto, se debe tener en cuenta que una vez adsorbidas y organizadas en superficie, las nanoestructuras observadas con AFM no experimentan ningún tipo de cambio ni evolución.

### 3.2.2. ORGANIZACIÓN DEL POLÍMERO $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ EN SUPERFICIE DESDE DISOLUCIÓN: OBTENCIÓN DE DISTINTAS NANOESTRUCTURAS 1D MMX EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. AISLAMIENTO DE CADENAS INDIVIDUALES A BAJA TEMPERATURA

La posibilidad de disociar los cristales de complejos  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCR})_4]_n$  por interacción con ciertos disolventes orgánicos es un comportamiento poco común para otros polímeros metal-orgánicos, y plantea la cuestión acerca de qué especies se forman al disociarse en disolución, y cuáles son los factores experimentales que afectan a la agregación de los fragmentos generados para formar, de nuevo, de cadenas en superficie desde estas disoluciones.

Éstos son aspectos esenciales que deben ser resueltos con el fin de comprender la química de estas moléculas y desarrollar métodos que nos permitan procesar estos materiales para una organización controlada de nanoestructuras en superficie.

Dentro de este marco, el grupo de investigación del Dr. Zamora tiene una gran tradición en el estudio de (estos) sistemas MMX. Concretamente, en un trabajo común perteneciente a la tesis del Dr. Mohammadreza Azani desarrollado con objeto de abordar estos importantes factores, se analizaron las características espectroscópicas de disoluciones de polímeros MMX  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCR})_4]_n$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , siendo éstas comparadas con aquellas observadas para los precursores  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4]$  y  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4\text{I}_2]$ .

En estado sólido, los cristales de  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCR})_4]_n$  se describen como unidades bimetalicas  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4]^+$  simétricamente puenteadas por ligandos yoduro, generando organizaciones supramoleculares monodimensionales sin carga eléctrica neta. Las fuerzas cohesivas que forman las cadenas MMX son interacciones metal-ligando Pt-I interdiméricas, mientras que las fuerzas van de Waals son las responsables de las interacciones intercatenarias que mantienen unidas las cadenas.

El estudio del comportamiento en disolución realizado mostró cómo, a *temperatura ambiente*, la interacción del polímero MMX con las moléculas de disolvente resulta en la *escisión asimétrica* de dichos enlaces de coordinación Pt-I, generando una mezcla equimolecular de dos compuestos bimetalicos  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4]$  (MM) y  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4\text{I}_2]$  (XMMX) de forma cuantitativa, conteniendo dos centros Pt (II) en el caso de la especie  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4]$  y dos Pt (III) para el fragmento  $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCR})_4\text{I}_2]$ .

Esta observación experimental fue confirmada mediante cálculos teóricos DFT (teoría funcional de densidad), los cuales predicen como ruta preferente de disociación del polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  la ruptura de las cadenas MMX para formar estas entidades discretas MM y XMMX estables en disolución, siendo su coste energético del orden de un enlace de hidrógeno.



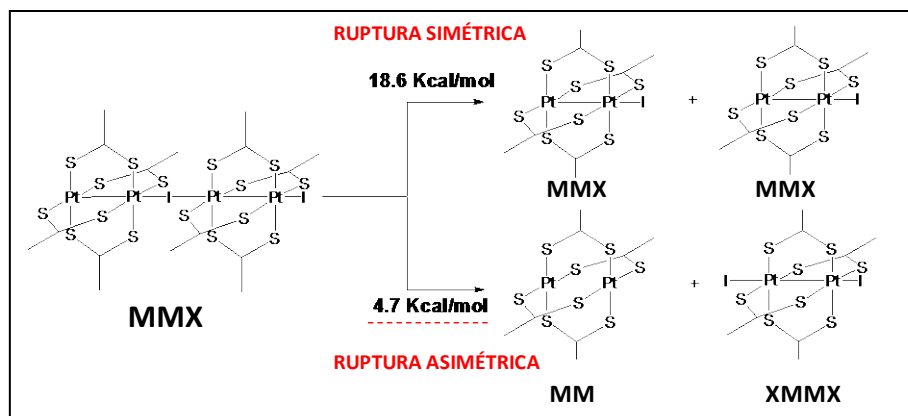
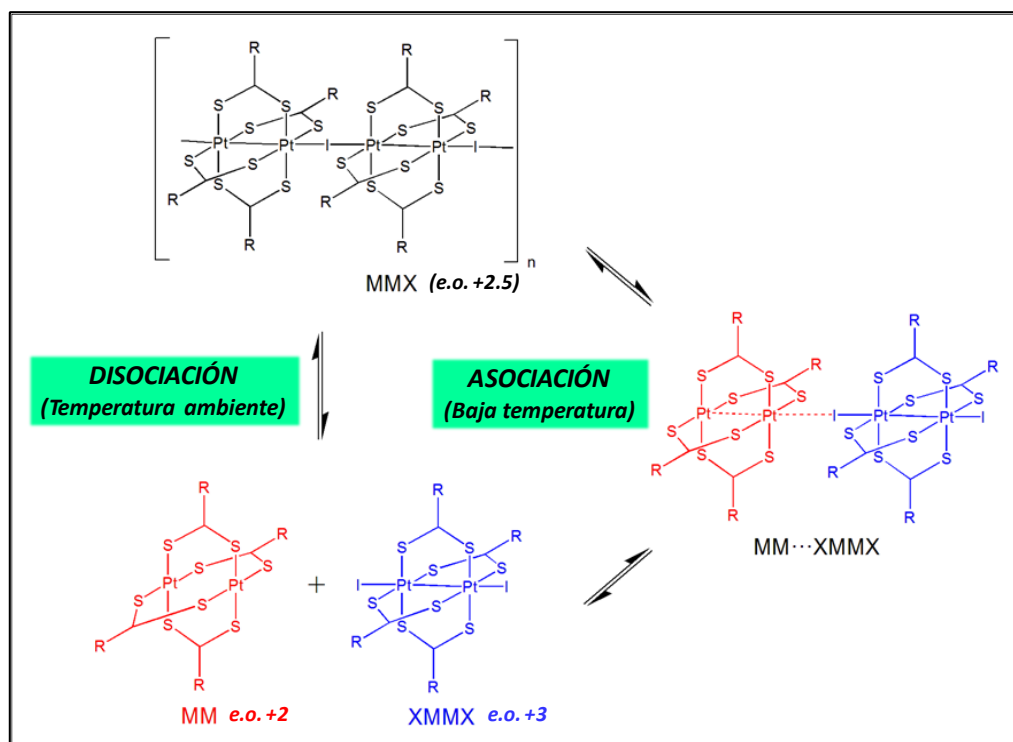


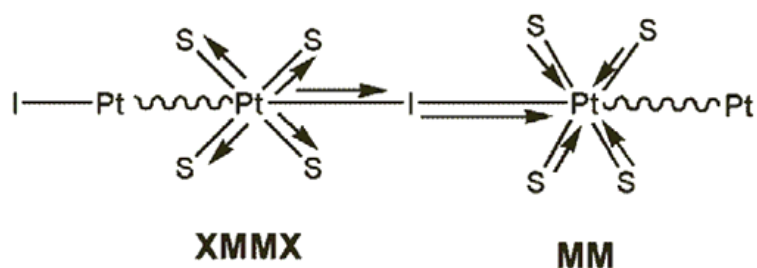
Figura 3.5. Posibles modos de escisión para cadenas oligoméricas de MMX y energías de disociación calculadas

A su vez, los cambios espectroscópicos producidos a *bajas temperaturas* para las disoluciones diclorometánicas de MMX  $[Pt_2I(S_2CCR)_4]_n$ , MM  $Pt_2(S_2CCR)_4$  y XMMX  $[Pt_2(S_2CCR)_4I_2]$  estudiadas revelaron un *re-ensamblado* molecular de las especies precursoras disueltas. Así, la disminución de la temperatura (por debajo de los  $0^\circ\text{C}$ ) favorece la oligomerización espontánea de los fragmentos generados en disolución, siendo este comportamiento similar al previamente descrito para la especie MM<sup>44</sup>. Los resultados obtenidos de este estudio comparativo mostraron un ensamblado preferente de moléculas  $[Pt_2(S_2CCR)_4]$  (MM) y  $[Pt_2(S_2CCR)_4I_2]$  (XMMX) para generar oligómeros de cadenas  $(MMX)_n [Pt_2I(S_2CCR)_4]_n$ , junto con una menor proporción de asociación de las unidades bimetalicas MM, consistente con el carácter termocrómico observado en estos fragmentos. Asimismo, la relación entre las asociaciones  $MM \cdots XMMX/MM \cdots MM$  parece verse incrementada mediante el uso de disolventes no coordinantes (se previene así su interacción con el centro metálico de platino o la solvatación de las unidades bimetalicas), altas concentraciones totales de polímero MMX disuelto (lo que parece proporcionar mayor nuclearidad oligomérica) y menores temperaturas (el rango estudiado fue de  $20^\circ\text{C}$  a temperaturas por debajo de  $-50^\circ\text{C}$ ), siendo éstos parámetros adecuados para la asociación inicial de los bloques de construcción del polímero.



**Figura 3.6.** Esquema de los procesos de disociación y repolimerización a baja temperatura observados para disoluciones de  $[\text{Pt}_2(\text{RCS}_2)_4]_n$ .

Adicionalmente, con el fin de obtener información acerca de la naturaleza de la termodinámica del proceso asociativo observado, se realizaron cálculos computacionales de la distribución de carga que se produce durante la agregación de los fragmentos generados, para el polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ . Este análisis teórico mostró como, tras la dimerización XMMX-MM, se induce una asimetría de carga en los átomos de platino de las dos especies, cediendo el centro de Pt(III) del motivo XMMX densidad electrónica tanto a los átomos de azufre adyacentes como al átomo de yodo central, el cual, a su vez, dona densidad electrónica al Pt(II) del motivo MM, de forma que el fragmento XMMX interacciona con la unidad MM.



**Figura 3.7.** Representación de la redistribución de carga que ocurre cuando interaccionan los fragmentos XMMX y MM. Las flechas representan el flujo de la carga electrónica cuando tiene lugar la dimerización ( $\text{XMMX} + \text{MM} \rightarrow \text{XMMX-MM}$ ).

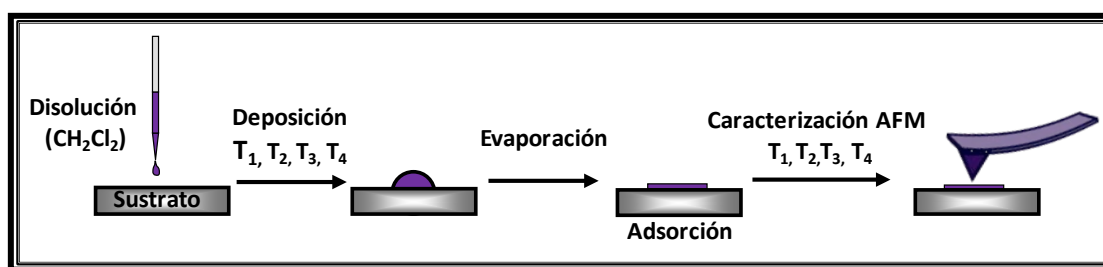
Esta interacción dador-aceptor es más débil que los enlaces metal-ligando, sugiriendo que los compuestos MMX podrían considerarse más como agregados moleculares que como polímeros de coordinación.

Por tanto, la excepcional característica de las cadenas de [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCR)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> para disociarse y re-ensamblarse de forma reversible conservando su integridad estructural nos ha permitido procesar el polímero [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> hasta la nanoescala por disociación de los cristales de MMX, y la formación de estructuras organizadas en superficie.

Teniendo en cuenta los resultados observados relativos a la dependencia de la temperatura y disolvente en la oligomerización de las disoluciones de MMX, se ha analizado dicho efecto sobre el ensamblado en superficie de las especies generadas, tras la deposición controlada de disoluciones de polímero [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> en un disolvente seleccionado por su acción poco coordinante como es el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a distintas temperaturas.

Durante el proceso de disolución se generan diferentes monómeros/oligómeros, lo que podría resultar en diferentes arquitecturas moleculares aisladas en superficie en función de la temperatura, representando un ejemplo tanto de la dinámica de la evolución que los fragmentos pueden sufrir en disolución antes de su deposición, como de los factores que afectan a su re-ensamblado tras su adsorción en superficie. Así, parece viable que la evaporación en superficie de un volumen controlado de disolución de compuesto, bajo condiciones adecuadas de concentración, temperatura y disolvente, conduzca a la formación de nuevo de cadenas de polímero en la superficie, debido a la geometría de enlace preferencial de este compuesto para formar organizaciones lineales.

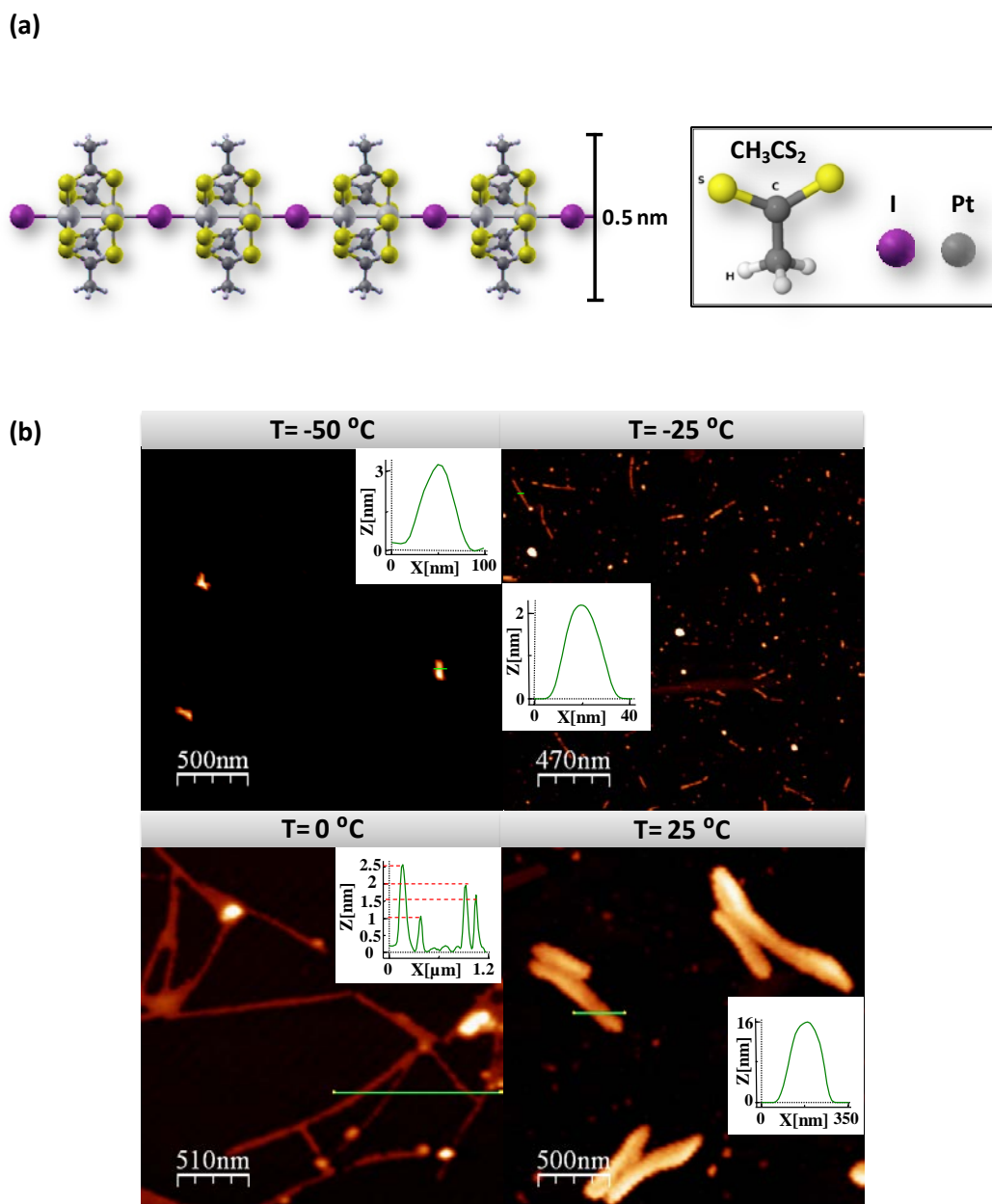
A este respecto, se ha llevado a cabo la adsorción *drop-casting* de una volumen de 15µL de disoluciones diclorometánicas de polímero [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> de concentración 0.1 mg/mL sobre un sustrato de mica, hasta la completa evaporación del disolvente, a diferentes temperaturas: -50°C, -25°C, 0°C y 25°C (véase apéndice A.1 para detalles experimentales).



*Figura 3.8. Representación esquemática del experimento realizado*

Siguiendo esta metodología, se han aislado y caracterizado diferentes nanoestructuras de este compuesto en superficie, llegando a organizar cadenas individuales de polímero, tal y como muestran las imágenes topográficas de AFM adquiridas para las distintas muestras (figura.3.9 y

figura 3.10). Así, mientras que a temperatura ambiente se observan nanocristales de alturas entre 15-25 nm, a 0°C se obtienen cadenas individuales y pequeños haces de fibras de varias micras de longitud, con alturas comprendidas entre 0.5-2.5 nm (una cadena individual de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  posee una altura de 0.5 nm de acuerdo con las medidas de difracción de rayos X<sup>39</sup>). La disminución de la temperatura a -25°C resulta en la formación de cadenas cortas (0.5 micras) de alturas similares. Asimismo, a -50°C se encontraron pequeñas estructuras con forma de varilla (200nm x 50nm x 3 nm).



**Figura 3.9.** (a) Estructura de una cadena individual de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ . (b) Topografías de AFM de las nanoestructuras de MMX caracterizadas tras la deposición desde disolución a diferentes temperaturas sobre superficies de mica, junto con sus perfiles de altura.

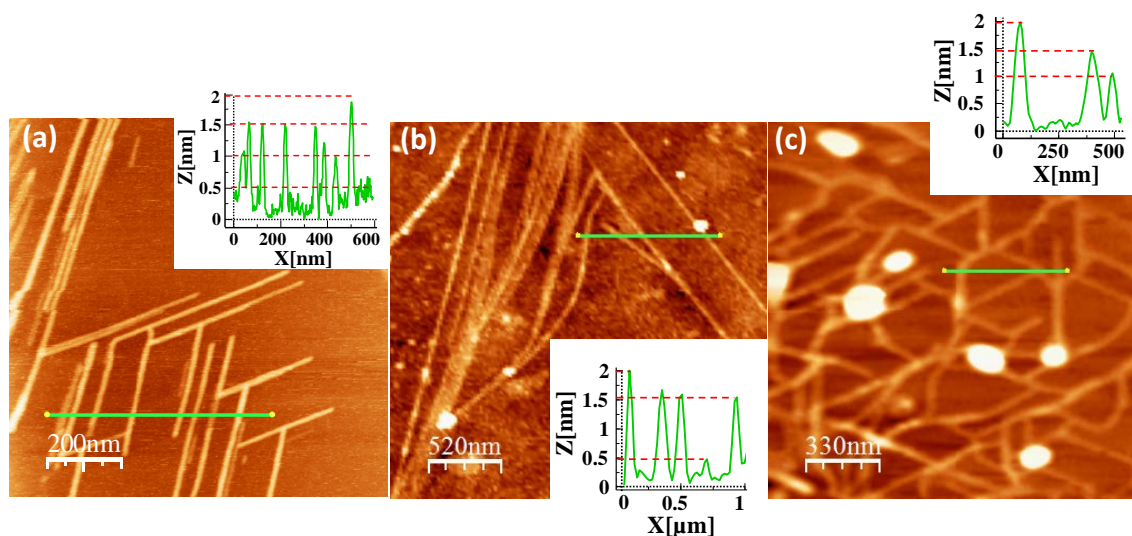
En principio, estos resultados podrían parecer contra-intuitivos, ya que en fase cristal generalmente se forman estructuras de mayor tamaño bajo condiciones de evaporación lenta, como es la baja temperatura. Sin embargo, la formación de nanoestructuras 1D en superficie mediante técnicas *bottom-up* está determinada por un delicado compromiso entre diferentes factores, debiendo estas observaciones ser entendidas considerando principalmente dos:

- El *grado de asociación* de las especies presentes en la disolución
- Su *difusión* tanto en la interfaz disolución/superficie como en el sustrato, una vez adsorbidas.

En este sentido, a 25°C en disolución están presentes especies moleculares individuales [Pt<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (MM) y [Pt<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>] (XMMX), las cuales sólo a concentraciones saturadas alcanzadas tras la evaporación del disolvente, son capaces de auto-organizarse en superficie para formar nanocristales. Por el contrario, a baja temperatura ya se han formado especies oligoméricas [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (MM-XMMX)<sub>n</sub>, lo que dirige y asiste el ensamblado final hacia nanoestructuras 1D en la superficie, favoreciéndose la formación de cadenas de polímero de gran longitud tras la evaporación del disolvente. Sin embargo, a -25°C y especialmente a -50°C, la limitada difusión de los bloques de construcción restringe la formación de largas cadenas de polímero.

### **3.2.3. INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE EN LA ORGANIZACIÓN DE CADENAS DE POLÍMERO**

Otro factor a tener en cuenta en la organización de cadenas de polímero en superficie es el efecto que ejerce su interacción con el sustrato<sup>45</sup>, ya que bajas afinidades entre el polímero y la superficie tenderán a minimizar su interacción, pudiendo llegar a impedir el aislamiento de entidades moleculares individuales en superficie<sup>46</sup>. Debido a ello, basándonos en el fenómeno observado a baja temperatura, decidimos explorar la influencia del sustrato en el re-ensamblado y organización del polímero, y por tanto en la obtención final de cadenas en superficie, extendiendo la adsorción de disoluciones de la misma concentración en sustratos con diferentes propiedades físico-químicas a las de la mica (cristalina, reactiva, hidrofílica, plana) como son el SiO<sub>2</sub>(amorfo, inerte, hidrofílico, rugoso) y grafito pirolítico altamente orientado HOPG (cristalino, inerte, hidrofóbico, plano) a 0°C.



**Figura 3.10.** Topografías de AFM y perfiles de altura de las entidades 1D de MMX  $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$  caracterizadas tras la deposición a  $0^\circ C$  en diferentes superficies **(a)** mica **(b)**  $SiO_2$  **(c)** HOPG.

La caracterización de las distintas muestras mediante AFM evidencia la obtención de entidades monodimensionales de compuesto en superficie para todos los sustratos estudiados, de varias micras de longitud y con alturas típicas comprendidas entre 0.5-3.5nm en el caso de  $SiO_2$  y entre 1-3.5nm para el caso del HOPG. Las diferencias de 0.5 nm en la altura (dimensión de una cadena individual) encontradas en el perfil topográfico de las imágenes adquiridas confirman la obtención de fibras individuales y pequeños haces de fibras de compuesto. Estos resultados parecen corroborar que las estructuras lineales de polímero obtenidas en superficie a baja temperatura reproducen aquellas presentes en la disolución, al obtenerse independientemente del soporte utilizado, las cuales terminan de auto-organizarse y crecer en el sustrato, según su patrón de interacción con el mismo.

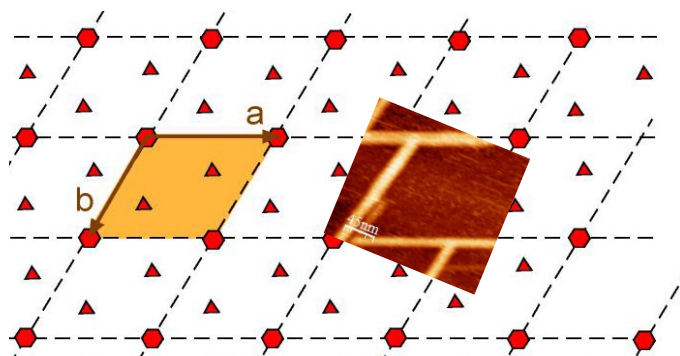
De este modo, la influencia de la naturaleza de la superficie en el re-ensamblado de las cadenas oligoméricas generadas en la disolución a baja temperatura también puede inferirse de las topografías adquiridas para las distintas muestras, al observarse distintas arquitecturas de las cadenas de polímero adsorbidas en los distintos soportes caracterizados, las cuales muestran distinto grado de ordenación cuando se depositan en las diferentes superficies (figura 3.10).

Esto es debido a que la organización de los fragmentos generados ocurre tras su deposición, y por tanto, su ordenación dependerá tanto de la naturaleza química del sistema como de las características del sustrato, siendo el balance entre las interacciones preferenciales de enlace de las especies oligoméricas adsorbidas (para formar la nanoestructura 1D final) y su movilidad e interacción con la superficie, el que determinará su agregación para la formación de cadenas de polímero estructuradas en superficie.

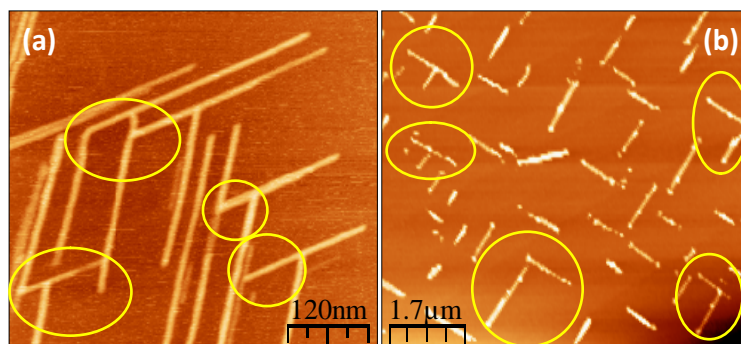
De hecho, el proceso de adsorción y crecimiento de moléculas para formar nanoestructuras organizadas en superficie mediante técnicas *bottom-up*<sup>47</sup> parece seguir un mecanismo basado en una primera nucleación de distintos clústeres de monómeros/oligómeros que crecen

capturando nuevos fragmentos uniformemente adsorbidos en la superficie, los cuales difunden por el sustrato para reacomodarse finalmente a la estructura del clúster formado, de acuerdo con la direccionalidad preferencial de sus interacciones de enlace.

Así, puede observarse como en *HOPG* (cristalino, plano) parece que las cadenas tienden a localizarse frecuentemente a lo largo de los escalones triangulares comúnmente observados para este sustrato, aunque también se observan sobre las terrazas planas. Esta preferencia por acomodarse en los defectos observados para esta superficie se atribuye a la mayor reactividad de estos bordes, proporcionando una mayor estabilización en la organización de las cadenas respecto al sustrato plano<sup>48</sup>. Por el contrario, en  $SiO_2$  (amorfo, rugoso) no se identifica ninguna dirección preferente de crecimiento, observándose cadenas aisladas aleatoriamente orientadas que tienden a situarse localizadas en determinadas zonas del sustrato. Una explicación plausible podría ser el hecho de que la agregación en este caso se produzca tras una adsorción heterogénea de los distintos puntos de nucleación que generan los clústeres de oligómeros al depositarse desde la disolución, debido probablemente a una alta energía de interfaz polímero-sustrato como consecuencia de la mayor rugosidad y menor homogeneidad que presenta esta superficie. Una distribución más interesante parece observarse en el caso del sustrato de *mica moscovita*  $KAl_2(Al,Si_3O_{10})(OH)_2$  (cristalino, plano), donde las cadenas parecen estar preferentemente alineadas siguiendo su patrón de red (cristales de simetría hexagonal,  $a=b \neq c$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$ ). Esta observación parece ser consistente con las medidas realizadas para los distintos ángulos encontrados, siendo de  $(115 \pm 5)^\circ$  y  $(67 \pm 4)^\circ$  (figura 3.11), y es totalmente compatible con la orientación encontrada  $(115 \pm 4)^\circ$  y  $(68 \pm 4)^\circ$  para nanocintas de polímero organizadas en el mismo sustrato siguiendo una aproximación totalmente diferente, como es la adsorción y reconocimiento molecular de los fragmentos generados en fase vapor por escisión térmica de los enlaces de coordinación en los cristales de MMX (figura 3.12)<sup>43</sup>. El hecho de obtener una misma ordenación espacial en las nanoestructuras generadas siguiendo dos métodos de crecimiento distintos parece corroborar el control de la superficie en la organización de este polímero.



**Figura 3.11.** Zoom de una topografía de AFM de las cadenas de MMX caracterizadas en mica a  $0^\circ C$  superpuesta al patrón de red cristalina del soporte.



**Figura 3.12.** Comparación de topografías de AFM de nanoestructuras 1D de polímero MMX adsorbidas en mica tras la organización de los fragmentos generados (a) en fase líquida y (b) fase gas, donde puede observarse el mismo patrón de crecimiento, dictado por su interacción con la superficie. Los ángulos generados se señalan mediante un círculo amarillo.

Adicionalmente, los distintos patrones de distribución de las cadenas de polímero observados también parecen sugerir una distinta afinidad en la interacción del polímero con las distintas superficies. El control de las características de la superficie en la morfología de las cadenas obtenidas se refleja en la obtención de cadenas más rectas para los sustratos de mica y SiO<sub>2</sub> (hidrofílicos) respecto a las terrazas planas del HOPG (hidrofóbico), donde éstas se encuentran más entrecruzadas, tendiendo así a minimizar su área de contacto con la superficie. Esto parece señalar una preferencia de interacción entre las cadenas de polímero y una menor afinidad por el sustrato de HOPG, apuntando así a que la formación de interacciones intermoleculares cuesta menos energía que su unión con la superficie para este caso.

Estos resultados indican que las especies oligoméricas contenidas en la gota de la disolución depositada a baja temperatura terminan de organizarse hasta formar largas cadenas de polímero en la superficie, de acuerdo con la jerarquía de las interacciones de enlace que presenta el compuesto de partida. Además la caracterización realizada para los distintos soportes estudiados indica que la evolución de las especies generadas está determinada por su difusión e interacción con el sustrato, controlando éste el orden espacial y morfología de las nanoestructuras monodimensionales obtenidas.

El estudio de deposición realizado para el compuesto [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> a escala nanométrica en función de la temperatura y sustrato ilustra la competición entre las distintas interacciones que tienen lugar para el aislamiento y organización de nanoestructuras de polímeros MMX [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCR)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> adsorbidas en superficie.



### **3.2.4. CONCLUSIONES**

La organización de materiales funcionales en superficie es una condición necesaria para su potencial aplicación nanotecnológica. A su vez, el aislamiento en superficie de estructuras 1D individuales depende de la capacidad para vencer las interacciones intermoleculares existentes en las cadenas que forman el cristal. En este sentido, el objetivo de aislar de forma bien organizada supramoléculas basadas en polímeros de coordinación es habitualmente difícil de conseguir, siendo consecuencia del complicado procesamiento de los cristales de los que derivan (generalmente insolubles).

La disociación del polímero objeto de estudio en ciertos disolventes orgánicos permite formar entidades discretas estables en disolución por escisión de los enlaces de coordinación del cristal, lo que unido a su excepcional habilidad para auto-ensamblarse de nuevo conservando su integridad estructural, nos ha permitido superar este inconveniente y obtener nanoestructuras 1D organizadas en superficie sin necesidad de modificar su estructura ni de aplicar fuerzas mecánicas o térmicas para este fin.

Debido a su simplicidad, la formación de estructuras de MMX desde disolución es probablemente el método más potente para organizar moléculas en superficie. Sin embargo, los parámetros que controlaban la asociación molecular en disolución así como durante su deposición eran, hasta ahora, confusos.

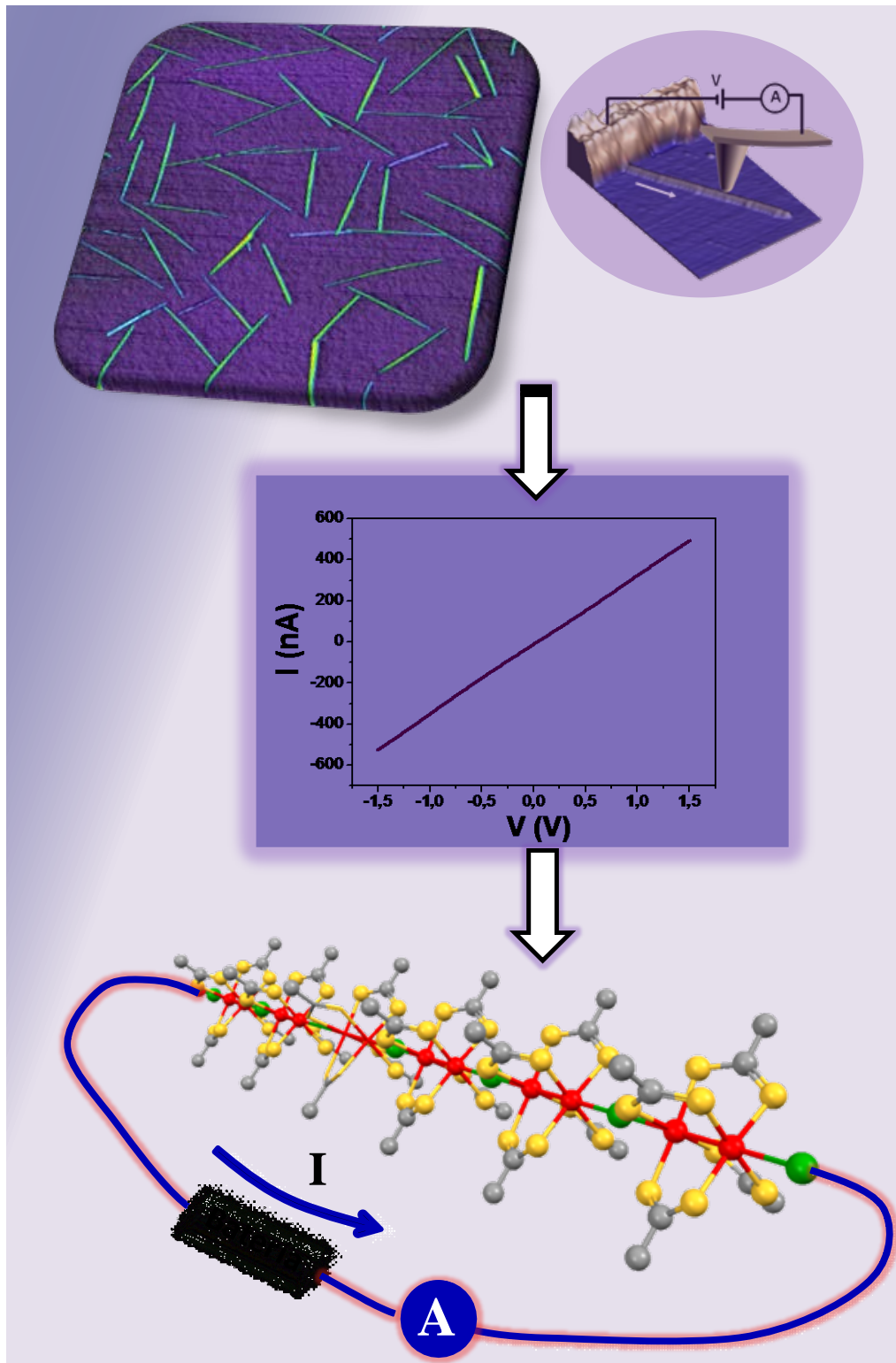
En esta investigación se ha mostrado la posibilidad de crear estructuras monodimensionales de estos polímeros adsorbidas en distintos sustratos controlando las condiciones de disolución y adsorción. En ese sentido, el estudio del mecanismo de disociación/agregación en fase líquida de estos polímeros ha proporcionado parámetros iniciales adecuados para abordar de forma racional su asociación en superficie. Asimismo, el análisis de deposición realizado nos ha permitido examinar los factores que gobiernan sus procesos de auto-ensamblado en la superficie y evaluar la influencia de la misma en su organización, obteniendo así una metodología reproducible para la nanoestructuración organizada de estos complejos.

De este modo, la identificación de los bloques de construcción generados en disolución (MM y XMMX) junto con el análisis de las condiciones que favorecen su re-ensamblado (como han resultado ser bajas temperaturas, altas concentraciones de polímero disuelto y uso de disolventes poco coordinantes) nos ha conducido a organizar, por primera vez, cadenas individuales y pequeños haces de fibras de polímero MMX  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  de elevada longitud, cuando se adsorbe en superficie bajo condiciones específicas de concentración, temperatura, y disolvente. Los resultados obtenidos indican que la oligomerización inducida a baja temperatura en disolución asiste al ensamblado final de cadenas en superficie, donde las especies generadas (oligómeros  $(MM-XMMX)_n$ ) terminan de agregarse formando organizaciones 1D dictadas por la anisotropía direccional de las interacciones de enlace del compuesto de partida, y cuya orientación y distribución parece estar controlada por su difusión e interacción con el sustrato.

Este trabajo sugiere un modo de formar entidades bien organizadas de cadenas MMX  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  en superficie desde disolución, contribuyendo a establecer los factores

implicados en el ensamblado en superficie de potenciales hilos moleculares basados en polímeros de coordinación MMX.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DEL POLÍMERO $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ EN SUPERFICIE: ESTUDIO DEL MECANISMO DE TRANSPORTE DESDE LA MACRO A LA NANO-ESCALA



**Topografía 3D de AFM de fibras de polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  organizadas sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$  y características eléctricas (I/V) obtenidas mediante C-AFM de las mismas, junto con una representación de una molécula de polímero actuando como nanocomponente eléctrico.**

### 3.3.1. OBJETIVOS Y RESUMEN DE LA INVESTIGACIÓN

Para realizar el estudio eléctrico en superficie del polímero monodimensional  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  a escala nanométrica se requiere tanto la obtención de una muestra que presente una gran densidad de fibras de elevada longitud adsorbidas sobre una superficie aislante, como su óptima conexión a el/los electrodo/s metálico/s imprescindible/s para generar el circuito eléctrico necesario para su caracterización.

En este sentido, las fibras obtenidas de disoluciones de  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  no fueron adecuadas para realizar el estudio de su resistencia eléctrica, como consecuencia de la ruptura de las mismas bajo las condiciones de vacío requeridas para la evaporación del electrodo macroscópico de oro necesario para llevar a cabo las medidas eléctricas, no siendo capaces de registrar corriente a través de las cadenas para ninguno de los voltajes aplicados (véase figura B.1.2 del apéndice B). Esto parece ser debido a que las nanoestructuras aisladas por deposición *drop-casting* desde disolución se co-adsorben junto con una cierta cantidad de disolvente en la superficie, el cual rápidamente se libera durante el proceso de vacío generando fracturas a lo largo de las estructuras de MMX<sup>49</sup>, lo que impide su adecuado estudio eléctrico.

Debido a esto, para conseguir una conexión óptima al electrodo de oro y lograr la caracterización eléctrica del nanomaterial, en este apartado se ha variado el método de adsorción, explorando una aproximación menos convencional para la obtención de nanoestructuras 1D libres de disolvente, basada en la sublimación directa de monocristales de polímero<sup>50</sup>.

Este método ha sido probado como óptimo para la organización de polímeros de coordinación 1D en superficie y, concretamente, fue aplicado con éxito para la adsorción y caracterización del polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  en una superficie de mica<sup>43</sup>, pareciendo solucionarse así el problema de contacto a los electrodos. Sin embargo, las limitaciones del sustrato empleado para llevar a cabo los distintos experimentos eléctricos necesarios para realizar una investigación concluyente de la nanoestructura, unido a la densidad de defectos presente en las nanocintas producidas no permitieron comprobar el carácter metálico esperado para este sistema<sup>42</sup>, obteniéndose curvas de Intensidad/Voltaje no lineales y bajos valores de conductividad que dificultaron su apropiada caracterización, impidiendo realizar un estudio eléctrico completo del nanomaterial. Éste es un problema bien conocido para los sistemas unidimensionales conductores<sup>51</sup>, cuyas propiedades eléctricas son muy sensibles al desorden estructural.

Por tanto, en este punto la cuestión sin resolver es si se pueden transferir las propiedades de transporte eléctrico metálico medidas en estado sólido a nanoestructuras aisladas en una superficie, permitiéndonos así analizar con claridad el régimen de conducción eléctrica del nanomaterial. Para ello, debemos ser capaces de producir nanoestructuras de polímero más ordenadas que nos permitan acceder y caracterizar sus propiedades eléctricas por debajo de la longitud donde el desorden tiene un papel relevante, así como organizarlas en un nuevo sustrato de mayor aplicabilidad tecnológica y versatilidad científica para llevar a cabo las distintas medidas experimentales necesarias para realizar un análisis eléctrico concluyente del nanomaterial.

Con el objetivo de superar estas bajas conductividades y determinar el mecanismo de transporte que rige su conducción eléctrica, en esta investigación se han variado las condiciones del experimento, identificando nuevos parámetros que nos han llevado a producir fibras de polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  de gran longitud (10  $\mu\text{m}$ ) que presentan un alto grado de orden estructural, sobre un nuevo sustrato de gran interés tecnológico como es el  $\text{SiO}_2$ . Estos avances nos han permitido alcanzar valores muy elevados de conducción eléctrica, accediendo a la conductividad intrínseca del material (libre de defectos), así como aclarar su mecanismo de transporte de carga y realizar experimentos eléctricos adicionales para confirmar la estructura de bandas metálica de este compuesto también en la nanoescala, verificando así la gran influencia que los defectos ejercen sobre la conductividad del sistema. Asimismo, se ha logrado determinar la capacidad de este polímero para transmitir la carga eléctrica entre fibras conectadas y organizadas en la superficie aislante.

La caracterización morfológica de las nanoestructuras obtenidas ha sido realizada mediante AFM, permitiéndonos seleccionar las muestras más adecuadas para su estudio eléctrico.

Las propiedades eléctricas de las fibras organizadas en superficie se han investigado mediante dos técnicas que nos han proporcionado distinta información sobre el comportamiento eléctrico de este polímero en la nanoescala:

- i. AFM de Conducción (C-AFM): las medidas por contacto directo con una punta metalizada de AFM aportan información acerca de la resistencia de las fibras en función de su longitud. Con éste método se ha podido estimar la conductividad intrínseca del material y determinar el mecanismo de transporte eléctrico de estos sistemas MMX en la nanoescala. A su vez, nos ha permitido analizar el contacto eléctrico que se produce entre las fibras aisladas en superficie.
- ii. Transistor de Efecto de Campo (FET): los resultados obtenidos aplicando un campo eléctrico externo al sustrato han proporcionado evidencias experimentales del comportamiento metálico de las fibras de polímero, confirmando por primera vez que su estructura de bandas no presenta GAP.

Una vez examinada la nanoestructura, y con el propósito de realizar una caracterización eléctrica completa del material, se extendió el estudio de la resistencia eléctrica de los cristales de polímero a distancia variable, obteniendo así por primera vez información sobre el régimen de transporte de carga de estos compuestos MMX también en la macroescala.

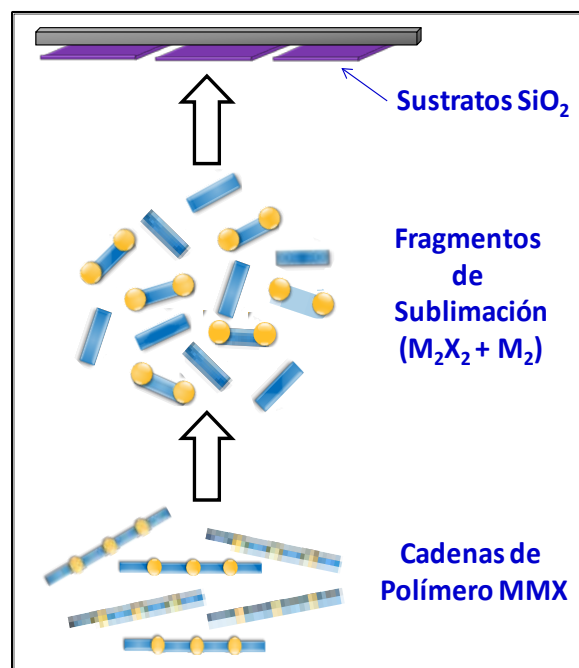
Todos los experimentos se han llevado a cabo en condiciones ambientales.

La relación entre las propiedades eléctricas observadas en la macro y nanoescala ha sido interpretada en términos de teoría de medio efectivo y modelos teóricos desarrollados en colaboración con el grupo del Profesor José María Soler.

El estudio eléctrico integral realizado para el polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  ha proporcionado una amplia comprensión sobre las diferentes propiedades de transporte que gobiernan a estos sistemas MMX, comparando los resultados obtenidos para la nano y la macroescala.

### 3.3.2. OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS 1D ALTAMENTE ORDENADAS POR SUBLIMACIÓN DE CRISTALES DE MMX: DE FASE SÓLIDA A FASE GAS Y AUTO-ENSAMBLADO EN SUPERFICIE

La obtención de nanoestructuras 1D de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  adecuadas para su posterior caracterización eléctrica se ha llevado a cabo por sublimación directa de monocristales del mismo material en una campana de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar). Este procedimiento implica un mecanismo análogo al observado en disolución, depositándose en este caso desde fase vapor los distintos monómeros/oligómeros formados por escisión térmica de los enlaces de coordinación de los cristales de polímero a la presión de trabajo<sup>50</sup>. Los fragmentos volátiles generados bajo estas condiciones experimentales ( $M_2$  y  $M_2I_2$ ) “vuelan” hasta el sustrato, donde difunden y se auto-ensamblan para generar de nuevo organizaciones unidimensionales de polímero. Esta es la descripción de un proceso reversible, consecuencia de la característica de reversibilidad de enlace propia de estos sistemas.



**Figura 3.13.** Representación esquemática de del experimento de sublimación realizado.

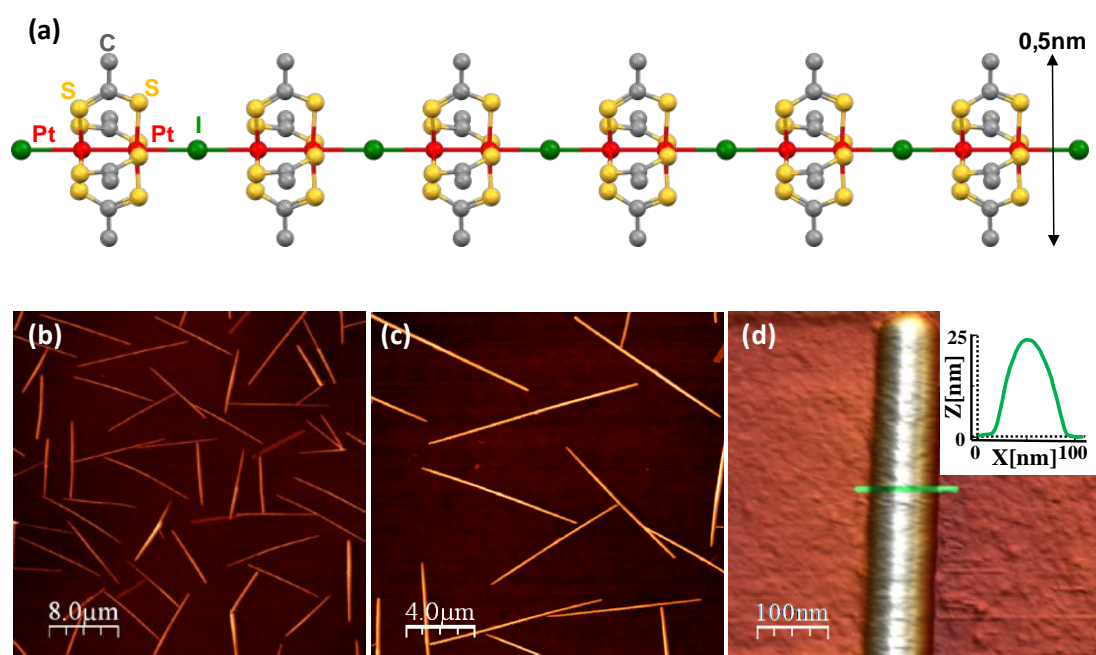
Mediante la optimización y adecuado balance de los distintos parámetros que afectan al experimento, se han conseguido aislar fibras de polímero que presentan un alto grado de orden estructural, adsorbidas sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>(300nm)/Si(100nm) previamente tratados con *plasma de oxígeno*.

Para ello, se introduce una pequeña cantidad de cristales MMX en un dosificador acoplado al sistema donde se hace vacío, hasta alcanzar la presión de trabajo de  $10^{-6}$  mbar. En estas condiciones, se calienta el sólido de forma gradual durante 10 minutos (*ritmo de evaporación o*

*flujo de deposición*), hasta alcanzar una temperatura de 180°C (*temperatura de sublimación o tasa de deposición*), la cual se mantiene durante una hora y media (*tiempo de deposición*). La difusión en superficie de los fragmentos generados se ha favorecido térmicamente, aplicando una temperatura de 40°C a los sustratos (*temperatura de difusión*), que se mantiene durante 15 minutos más una vez finalizado el proceso (*tiempo de difusión*). Tras enfriar el sistema hasta llegar a temperatura ambiente, las muestras se caracterizan mediante microscopía óptica y AFM (véase apéndice A.2 para detalles experimentales).

La identificación y apropiado ajuste de los distintos parámetros de deposición y difusión señalados, ha sido esencial para proporcionar las condiciones de equilibrio necesarias para el crecimiento de una nanoestructura ordenada de la forma más estable y generar estas fibras de alta calidad (véase apéndice C.1).

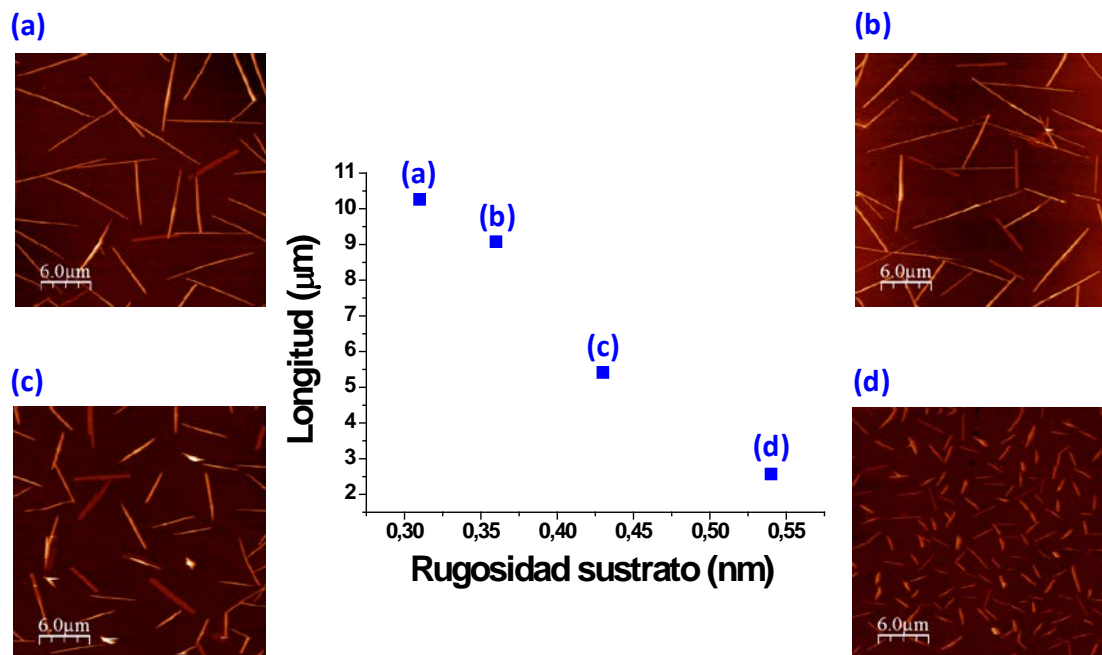
Así, las medidas de AFM realizadas para las muestras preparadas revela la obtención de una elevada densidad de fibras de morfología muy recta y homogénea, con secciones típicas de (10 X 100) nm<sup>2</sup> y longitudes por encima de las 10 μm, cuando se optimizan las condiciones de sublimación y plasma, como muestran las imágenes topográficas a gran escala adquiridas. El alto recubrimiento de la superficie observado en todos los casos respalda un buen rendimiento del proceso.



**Figura 3.14. Crecimiento de fibras altamente ordenadas mediante la sublimación de cristales de polímero.** (a) Estructura de una cadena individual de polímero  $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$ . Topografías de AFM de 40 μm<sup>2</sup> (b) y 20 μm<sup>2</sup> (c) donde se puede apreciar una elevada densidad de fibras muy rectas, largas y homogéneas adsorbidas sobre SiO<sub>2</sub>. (d) Representación 3D de AFM que muestra en detalle una fibra típica junto con el perfil de altura adquirido a lo largo de la línea verde de la correspondiente imagen.



Los distintos experimentos de deposición realizados han puesto de manifiesto la importancia del tratamiento previo de las superficies con plasma de oxígeno, resultando ser fundamental para la formación en superficie de estas estructuras monodimensionales de gran longitud y bajo contenido en defectos, tal como ilustra la figura 3.15. Adicionalmente, la movilidad de los fragmentos en la superficie también debe ser térmicamente activada (figura A.3 del apéndice A).



**Figura 3.15.** Gráfico que representa la longitud de las fibras frente a la rugosidad del sustrato, obtenido para muestras expuestas a diferentes condiciones de tratamiento de plasma y tiempos de difusión, junto con su caracterización morfológica por AFM (cada dato representa una media de 20 medidas, cuyo análisis estadístico se muestra en la figura A.3 del apéndice A).

En esta representación, los datos de la figura 3.15 (a) y (b) se corresponden a sustratos de  $SiO_2$  expuestos a tratamiento de plasma, mientras que en la figura 3.15 (c) y (d) las superficies no han sido previamente tratadas con plasma de oxígeno.

A su vez, las referencias 3.15 (a) y (c) se corresponden con muestras preparadas durante el mismo proceso de sublimación, con un mismo tiempo de difusión (de 15 minutos). Por tanto, las diferencias encontradas en la longitud y morfología de las fibras son debidas al diferente pre-tratamiento de la superficie.

De modo similar, los datos 3.15 (b) y (d) se corresponden con imágenes de AFM de muestras obtenidas durante el mismo experimento de sublimación, pero dejando un menor tiempo de

difusión que en los casos anteriores (5 minutos frente a 15). Nótese que en estas últimas muestras las diferencias observadas en la longitud y homogeneidad de las nanoestructuras obtenidas debido al tratamiento de plasma son muy significativas.

Finalmente, las dramáticas diferencias observadas en los resultados obtenidos para las muestras señaladas en la figura 3.15 (a), donde los parámetros de difusión han sido optimizados, y figura 3.15 (d), donde no se han tenido en cuenta, confirman su importancia para el crecimiento de fibras de alta calidad.

De esta forma, se ha observado que la exposición de los sustratos de SiO<sub>2</sub> a un plasma de oxígeno permite formar fibras de mayor longitud, más rectas y homogéneas. La explicación parece estar relacionada con la disminución de la rugosidad de la superficie, proporcionando sustratos de SiO<sub>2</sub> más planos y homogéneos, que son más adecuados para la difusión de las especies sublimadas.

Los estudios llevados a cabo para el aislamiento y organización del polímero [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> en superficie han mostrado que el método de sublimación proporciona sustratos más limpios que los procedimientos *drop-casting*, y por tanto más adecuados para la caracterización eléctrica del nanomaterial. Además, las dimensiones (longitud y altura) de las estructuras obtenidas por sublimación pueden ser moduladas controlando los distintos parámetros del experimento.

Más importante, como este método no utiliza disolvente, las fibras obtenidas son resistentes frente a su posterior exposición al proceso de vacío requerido para sublimar los electrodos metálicos necesarios para realizar las medidas de conductividad eléctrica.

### 3.3.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DEL POLÍMERO [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>

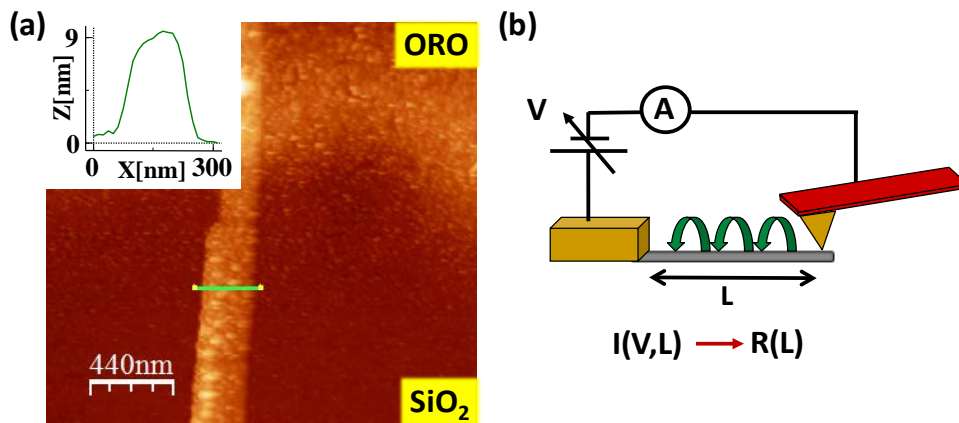
#### 3.3.3.1 Estudio eléctrico en superficie de las fibras obtenidas por sublimación

(i) **C-AFM:** Para realizar la caracterización eléctrica a escala nanométrica de las fibras de polímero [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> altamente ordenadas sobre el sustrato aislante de SiO<sub>2</sub>, el primer paso consistió en efectuar la medida de la resistencia de la molécula en función de su longitud<sup>52</sup>. Esto hace que sea necesario que las fibras organizadas en superficie presenten una elevada longitud, con el fin de contactar suficientes puntos a lo largo de la molécula que nos permitan analizar dicho comportamiento. La elevada densidad de fibras homogéneas y de gran longitud (10 μm) obtenida en las muestras preparadas las hacen por tanto, idóneas para este experimento.

Para llevar a cabo este estudio, los sustratos con las nanoestructuras depositadas se tapan parcialmente con una máscara comercial, depositándose mediante evaporación térmica en una campana de alto vacío (10<sup>-6</sup> mbar) un electrodo macroscópico de oro sobre la parte no cubierta de la muestra. El resultado final es una distribución aleatoria de fibras adsorbidas sobre el sustrato aislante de SiO<sub>2</sub>, que se encuentran conectadas al electrodo de oro fijo

sublimado. La identificación de las nanoestructuras parcialmente cubiertas por el electrodo se realiza mediante microscopía óptica y AFM, caracterizando la topografía del borde del metal generado en la superficie (véase apéndice B.1 para detalles experimentales).

A continuación, se selecciona un punto de la fibra que no ha quedado cubierto y se contacta con una punta metalizada de AFM (siendo su recubrimiento de oro). Una vez realizado el contacto mecánico, el contacto eléctrico se efectúa aplicando una rampa de voltaje a la punta, lo que nos permite monitorizar la variación en la intensidad de corriente que fluye a lo largo de la fibra en función del voltaje aplicado y obtener así una curva  $I/V$  de la zona contactada. Debido a que la punta de AFM actúa como segundo electrodo móvil, este procedimiento puede repetirse en distintos puntos a lo largo de la nanoestructura 1D, determinándose la dependencia de la resistencia eléctrica de la misma en función de su longitud.



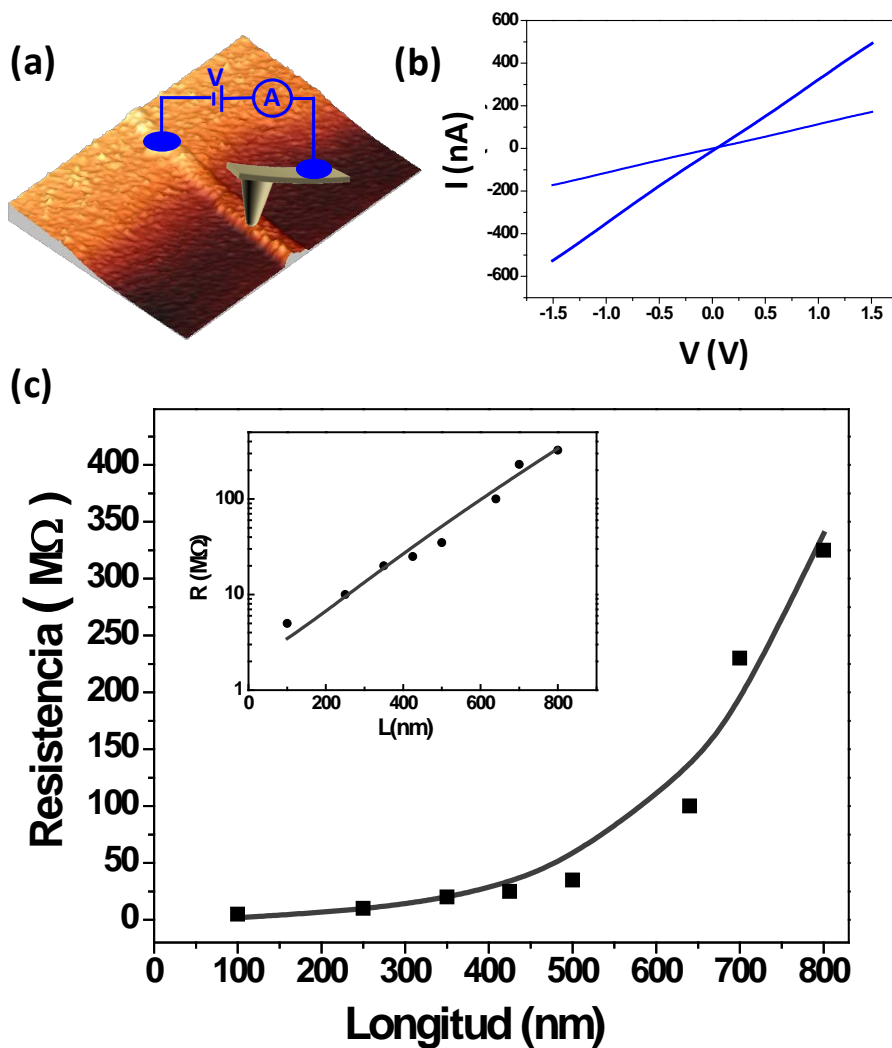
**Figura 3.16.** (a) Topografía de AFM de una fibra conectada al electrodo macroscópico de oro y perfil de altura tomado a lo largo de la línea verde de la imagen mostrada. (b) Esquema del montaje experimental realizado para la caracterización eléctrica de las fibras de  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  mediante C-AFM. El dibujo muestra una punta de AFM cubierta de oro, el electrodo macroscópico de oro, la fibra de polímero y el circuito eléctrico utilizado.

El montaje experimental desarrollado nos permite aumentar gradualmente la fuerza aplicada por la punta mientras se miden las características  $I/V$  de la fibra, hasta alcanzar una resistencia de contacto óptima para la cual se obtiene la máxima corriente<sup>53</sup>. En este sentido, la fuerza máxima aplicada fue de 50nN, siendo dicha magnitud utilizada para todas las medidas eléctricas realizadas en el experimento.

Los resultados eléctricos obtenidos siguiendo este procedimiento se exponen en la figura 3.17, la cual muestra una topografía 3D de AFM de una fibra de polímero conectada al electrodo fijo de oro, junto con un esquema del circuito eléctrico usado para su caracterización mediante C-AFM (figura 3.17.a).

Como puede observarse, las curvas de Intensidad/Voltaje ( $I/V$ ) adquiridas a distintas distancias entre los electrodos (figura 3.17.b) reflejan una clara dependencia lineal, manteniéndose este

comportamiento lineal para todas las longitudes caracterizadas, lo que parece indicar un inherente carácter óhmico de las mismas. La resistencia, calculada como la inversa de la pendiente de estas gráficas ( $R = V/I$ ), es por tanto independiente del voltaje aplicado para todas las medidas experimentales realizadas. La representación de la resistencia eléctrica ( $R$ ) en función de la longitud ( $L$ ) obtenida a partir de estas curvas (figura 3.17.c), revela que la resistencia de estas fibras exhibe una región inicial donde apenas depende de la longitud, seguida de un rápido incremento que puede ser ajustado a una ley exponencial.



**Figura 3.17. Caracterización eléctrica de fibras MMX por C-AFM.** (a) Topografía 3D de AFM de una fibra de polímero conectada al electrodo de oro junto con una representación esquemática del circuito eléctrico utilizado para medir la corriente que fluye a través de la misma. Se usó una punta de oro como electrodo móvil. (b) Curvas  $I/V$  obtenidas a distintas longitudes entre electrodos (100-250 nm), donde se observa su comportamiento lineal. (c) Representación de Resistencia frente a Longitud obtenida para la misma fibra de los datos expuestos en (b). La figura insertada muestra la gráfica en escala semilogarítmica de los mismos datos experimentales. Los puntos negros representan las medidas experimentales y la línea gris se corresponde con el ajuste a la ecuación (1) del texto  $R = R_c + \rho_{1D} \frac{L}{N_0} \exp(L/\Lambda)$ .

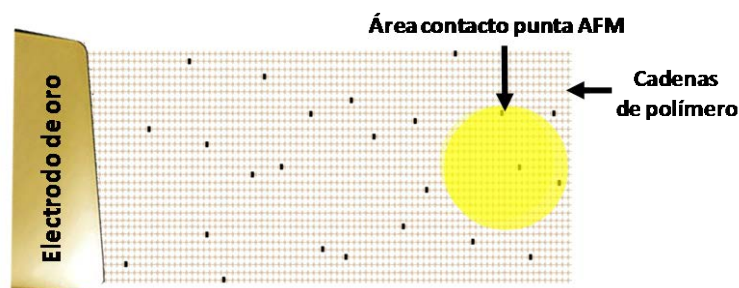
La dependencia no lineal  $R(L)$  observada sugiere que las interacciones con los defectos de la red son la principal fuente de dispersión de electrones, y por tanto, de aumento de resistencia en nuestras fibras, y puede ser explicada con un sencillo modelo de  $n$  cadenas individuales de polímero conectadas en paralelo para formar la fibra final.

Para ello, se tienen en cuenta los distintos fenómenos conocidos que contribuyen a la resistencia eléctrica para nanoestructuras, como la resistencia de Landauer asociada con la naturaleza cuántica del transporte del electrón, las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón etc, pero no se considera la presencia de desorden para definir la resistencia unidimensional de las fibras  $R = \rho_{1D} L/n$ , siendo por tanto  $\rho_{1D}$  la resistividad intrínseca de las mismas (libres de defectos).

A continuación, se asume una configuración aleatoria de defectos ( $c$ ) a lo largo de las fibras (siendo vacantes esperadas las de los átomos de yodo<sup>50</sup>), y se considera que cada defecto es capaz de interrumpir la corriente a través de una cadena individual, de modo que la probabilidad  $P$  de que una cadena continúe intacta (sin defectos) decae exponencialmente con la longitud ( $L$ ) de forma  $P(L) = \exp(-L/\Lambda)$ , siendo  $\Lambda$  la distancia media entre defectos. Por tanto, el número de cadenas sin defectos conectadas a los dos electrodos después de una longitud  $L$  puede ser escrito como  $n(L) = N_0 \exp(-L/\Lambda)$ , donde  $N_0$  es el número de cadenas conectadas a  $L = 0$ . Finalmente, teniendo en cuenta la resistencia de contacto  $R_c$  existente entre el electrodo y la fibra, se puede completar la expresión para la resistencia, pudiendo ser escrita como:

$$R = R_c + \rho_{1D} \frac{L}{N_0} \exp(L/\Lambda) \quad (1)$$

Debido a que al aplicar fuerzas pequeñas, con la punta de AFM sólo se efectúan contactos superficiales, es razonable considerar que sólo contribuyen al transporte de la corriente eléctrica las cadenas en contacto directo con la sonda. La elevada anisotropía eléctrica que presenta este material, donde la densidad electrónica a lo largo de las cadenas es mucho mayor que la intracatenaria<sup>40,42,43</sup>, provoca que aquellas cadenas que se encuentran en la segunda capa de la fibra o fuera del área de contacto de la punta exhiban una resistencia eléctrica mucho mayor, y por tanto, su contribución a la conducción eléctrica puede ser desestimada.



**Figura 3.18.** Ilustración esquemática que muestra la capa superficial de una fibra vista desde arriba conectada al electrodo macroscópico de oro. La figura muestra las múltiples cadenas individuales de polímero que conforman la fibra, donde los puntos negros representan los defectos existentes en las mismas. El área de contacto de la punta de AFM se muestra en amarillo, observándose cómo se reduce el número de cadenas que contribuyen a la conducción eléctrica a aquellas en contacto directo con el electrodo móvil.

El número de cadenas contactadas con la punta de AFM puede estimarse mediante una teoría de mecánica de contacto continua, aplicando el modelo de Hertz<sup>43</sup> (véase apéndice C.2). Esta región de contacto tiene una forma circular, con un diámetro típico de 11 nm. Debido a que la distancia entre cadenas es aproximadamente 0.9 nm de acuerdo con los datos de rayos X<sup>39</sup>, el número de cadenas contactadas que contribuyen a la conducción eléctrica resulta ser de  $N_0 \sim 10$  cadenas.

Para todas las fibras medidas, las curvas  $R(L)$  obtenidas se ajustan bien a la ecuación (1) señalada, pudiendo estimar fácilmente  $\rho_{1D}/N_0$ ,  $\Lambda$  y  $R_C$ . Así, el ajuste numérico de los datos experimentales mostrados en la figura 3.17.c, proporciona valores de  $\rho_{1D} \approx 0.1 M\Omega/nm$ ,  $\Lambda \approx 212 nm$  y  $R_C \approx 2M\Omega$ .

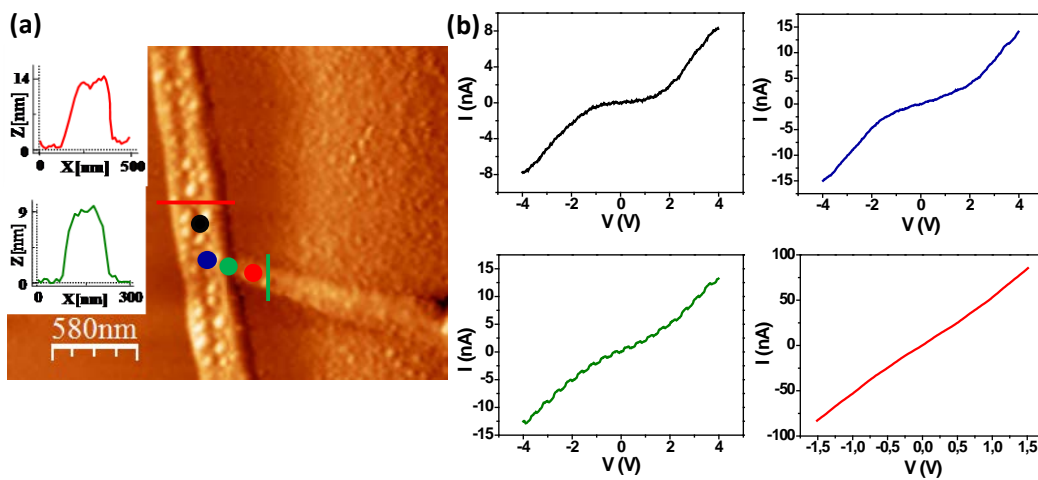
Los valores exactos cambian ligeramente para las distintas fibras caracterizadas, pero los rangos son pequeños ( $0.02 < \rho_{1D} < 0.1 M\Omega/nm$ ;  $124 < \Lambda < 230 nm$ ;  $1 < R_C < 12M\Omega$ ), indicando que la densidad de defectos en las nanoestructuras es muy similar, estando probablemente limitada por parámetros generales como la termodinámica de formación del cristal del que proceden. Esta densidad de defectos  $c$  puede ser estimada según el modelo de resistencias anisótropo entre 0.4-1% (explicado en el apartado 3.3.3.3), lo que implica la presencia de un defecto cada 80-210 nm en cada cadena polimérica.

De los resultados obtenidos es posible calcular fácilmente la conductividad intrínseca 3D del material (libre de defectos) ( $\rho_{3D} = \rho_{1D} * Area_{cadena}$ ;  $\sigma_{3D} = 1/\rho_{3D}$ ), siendo de  $\sigma_{3D} \approx 2 * 10^4 S/m$ . Este valor es aproximadamente un factor 3 mayor que aquellos descritos para las mejores fibras de polímeros conjugados dopados<sup>30</sup>. En las fibras de polímero MMX  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  estudiadas, esta conductividad intrínseca se mantiene para longitudes tan elevadas como varios cientos de nanómetros.

Adicionalmente, la calidad de la nanoestructura generada nos ha permitido obtener nueva información sobre la capacidad de conducción del polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ , como es el contacto eléctrico entre las fibras aisladas en superficie.

Para realizar este estudio, el circuito eléctrico se cierra por contacto de la punta de AFM con una fibra directamente unida a otra que se encuentra conectada al electrodo fijo de oro, de forma que el único camino posible para el flujo de la corriente sea a través de las nanoestructuras 1D adsorbidas en el sustrato aislante. Así, los resultados obtenidos de dicho experimento han mostrado que la corriente se transmite a lo largo de dos fibras conectadas (figura 3.19), observándose en este caso un plató de semiconducción en las características I/V de la estructura que no se encuentra directamente conectada al electrodo macroscópico de oro. Esto es probablemente debido a la resistencia generada por el contacto fibra-fibra, lo que origina una barrera de potencial en su unión que los electrones deben superar para pasar de una fibra a otra (barrera Schottky), lo que afecta a las propiedades eléctricas del nanomaterial.

De este modo, la tendencia de las curvas I/V obtenidas se ve modificada según la posición y nanoestructura caracterizada: mientras que la fibra conectada al electrodo macroscópico de oro sigue presentando una curva I/V lineal, obteniéndose altos valores de corriente para bajos voltajes aplicados, en el punto de unión entre fibras y en aquella directamente conectada a la anterior es necesario aplicar mayores voltajes para obtener conducción eléctrica, presentando curvas I/V cuya dependencia se va alejando de la linealidad según nos distanciamos del punto de contacto, generándose un GAP de semiconducción en sus características eléctricas que va haciéndose más pronunciado hasta que la fibra deja de transportar corriente. Las distancias para las cuales se observa transmisión eléctrica oscilan entre los 200-300 nm desde el punto de conexión de las fibras.

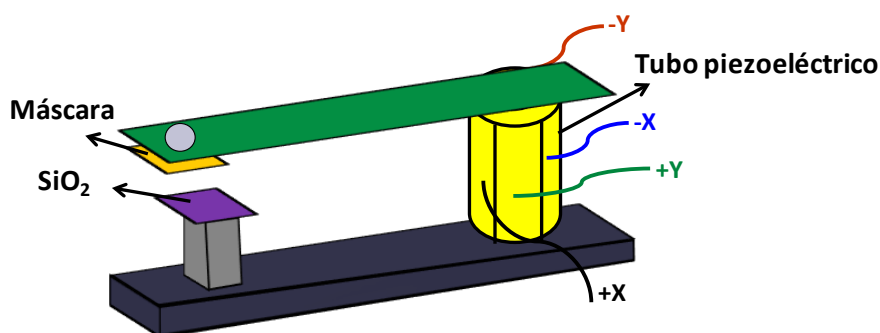


**Figura 3.19. Contacto eléctrico entre fibras MMX. (a)** Topografía de AFM que muestra dos fibras de polímero MMX conectadas, junto con sus perfiles de altura. **(b)** Curvas I/V obtenidas para las distintas posiciones caracterizadas señaladas en (a): fibra conectada a 250 nm del electrodo macroscópico de oro (rojo), punto de conexión de fibras a 450 nm del electrodo fijo (verde), fibra conectada a la anterior a una distancia de 110 nm (azul) y 250 nm (negro) de su punto de unión.

(ii) **FET**: A su vez, el carácter metálico de las nanoestructuras 1D de MMX  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]$  organizadas en superficie fue examinado realizando su estudio eléctrico en configuración de transistor de efecto de campo. Todas las curvas I/V obtenidas para las distintas fibras de polímero caracterizadas (figura 3.17.b) mostraron una clara dependencia lineal, independientemente de la longitud medida, sugiriendo un inherente carácter metálico de las mismas. Aunque este comportamiento había sido predicho mediante cálculos teóricos<sup>42</sup>, todavía no había sido observado experimentalmente. Con el fin de corroborar dicho comportamiento y confirmar la indicación inicial observada en nuestras fibras, se desarrollaron medidas de transporte eléctrico registrándose en este caso la resistencia que presentan las nanoestructuras de polímero aisladas en superficie en presencia de un campo eléctrico externo variable.

Para llevar a cabo este experimento se requiere la sublimación de dos electrodos macroscópicos fijos sobre las muestras previamente preparadas, lo que nos permitirá estudiar la dependencia de las características eléctricas I/V de las fibras conectadas a ambos terminales en función de un barrido de voltajes aplicado simultáneamente al sustrato de  $\text{SiO}_2$ . De forma análoga al estudio anterior, este procedimiento se realiza por evaporación térmica del metal en una campana de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar), usando una máscara comercial. Debido a que la distancia entre electrodos que presentaban las máscaras con las que tapamos el sustrato era mayor que la longitud para la cual nuestras fibras presentan conducción (5-8  $\mu\text{m}$ ), fue necesario diseñar un sistema “casero” que nos permitiese disminuirla.

Por este motivo, se desarrolló un montaje en el que la muestra con las fibras adsorbidas se sitúa en un sistema acoplado a un tubo piezoeléctrico que se encuentra conectado a una electrónica de AFM. A su vez, sobre el tubo se localiza un soporte donde se ubica la máscara, de forma que el piezoeléctrico desplazará la máscara sobre la muestra durante el proceso de evaporación del metal hasta conseguir la distancia deseada (véase apéndice B.2 para detalles experimentales).



**Figura 3.20.** Esquema del sistema desarrollado para la evaporación de los electrodos macroscópicos necesarios para la caracterización eléctrica de las fibras de  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  mediante FET.



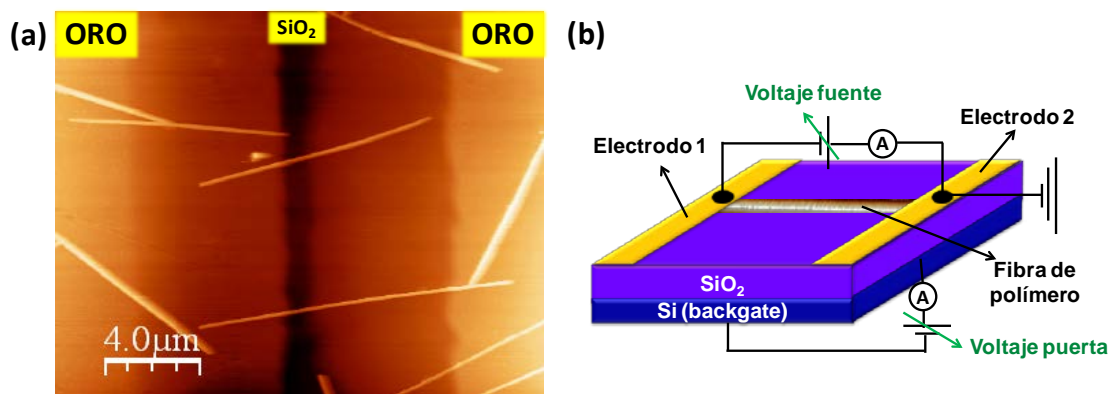
En este caso, para conseguir la adecuada conexión de las fibras adsorbidas a los electrodos sublimados, fue necesario calibrar previamente distintos parámetros que afectan al procedimiento, entre los que cabe destacar:

(i) La *distancia de desplazamiento* de la máscara sobre la muestra que nos permitiese estrechar el canal entre electrodos (ya que, debido a la deriva térmica que se produce en el piezoeléctrico al aplicar la elevada temperatura requerida para la evaporación del metal que forma los electrodos, ésta varía respecto a la fijada para las medidas realizadas a temperatura ambiente)

(ii) La *fuerza aplicada* por la máscara sobre el sustrato de  $SiO_2$  con las fibras adsorbidas (la presión ejercida debe ser la mínima como para no dañar la muestra debido al rozamiento que se produce durante el desplazamiento, pero suficiente como para que no se infiltre el metal sublimado por debajo de ella. Para ello la altura del soporte que sostiene la superficie puede ser regulada mediante un tornillo).

(iii) la *velocidad de desplazamiento* de la máscara sobre la muestra (ésta debe ser lo suficientemente rápida como para resbalar sobre el sustrato y no arrastrar las fibras adsorbidas)

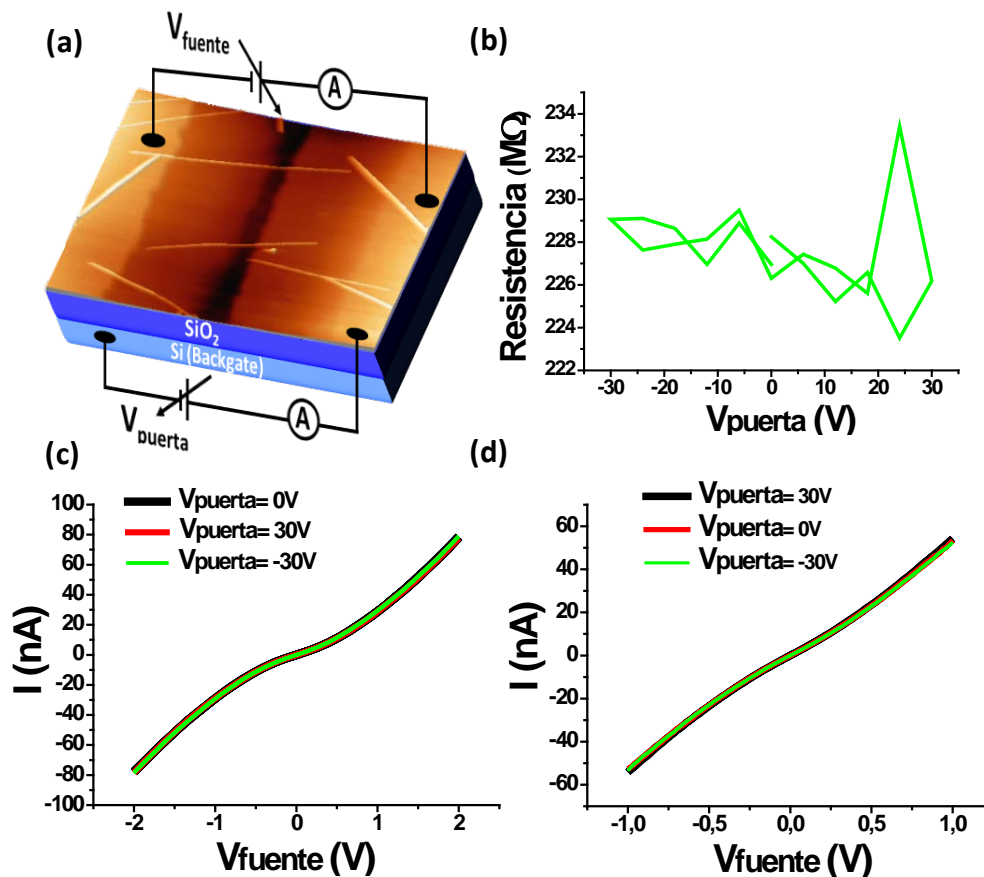
La optimización de dichos parámetros proporcionó muestras adecuadas para su posterior caracterización eléctrica, obteniendo sustratos con fibras conectadas a los dos electrodos macroscópicos separados distancias que varían entre 0.4-1.5  $\mu m$ , siendo éstas identificadas mediante un microscopio óptico y posteriormente caracterizadas por AFM.



**Figura 3.21. Caracterización eléctrica de fibras MMX por FET.** (a) Topografía de AFM donde puede observarse dos fibras de polímero MMX conectadas a los dos electrodos macroscópicos de oro sublimados separados una distancia de 1  $\mu m$  (b) Esquema del montaje experimental realizado para la caracterización eléctrica de las nanoestructuras 1D de  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  en configuración de transistor de efecto de campo. El dibujo muestra una fibra de polímero conectada a dos electrodos metálicos macroscópicos y el circuito eléctrico utilizado.

Por último, para realizar el estudio eléctrico de la nanoestructura organizada en superficie en configuración de transistor, se contactan ambos electrodos metálicos separados la distancia requerida en una estación de dos sondas, lo que nos permite aplicar una rampa de voltaje a las fibras (voltaje fuente) al mismo tiempo que aplicamos un barrido de voltajes a la superficie de  $\text{SiO}_2$  (voltaje puerta), registrándose así simultáneamente la corriente que fluye a través de las mismas en función del campo eléctrico variable generado en el sustrato, el cual se encuentra situado sobre una placa metálica (puede observarse una fotografía del sistema utilizado en la imagen B.2.3 del apéndice B).

Los resultados obtenidos mediante esta técnica pueden observarse en la figura 3.22, junto con una topografía de AFM que muestra dos fibras de polímero conectadas a los electrodos fijos y un esquema del circuito eléctrico usado para su caracterización (figura 3.22.a).



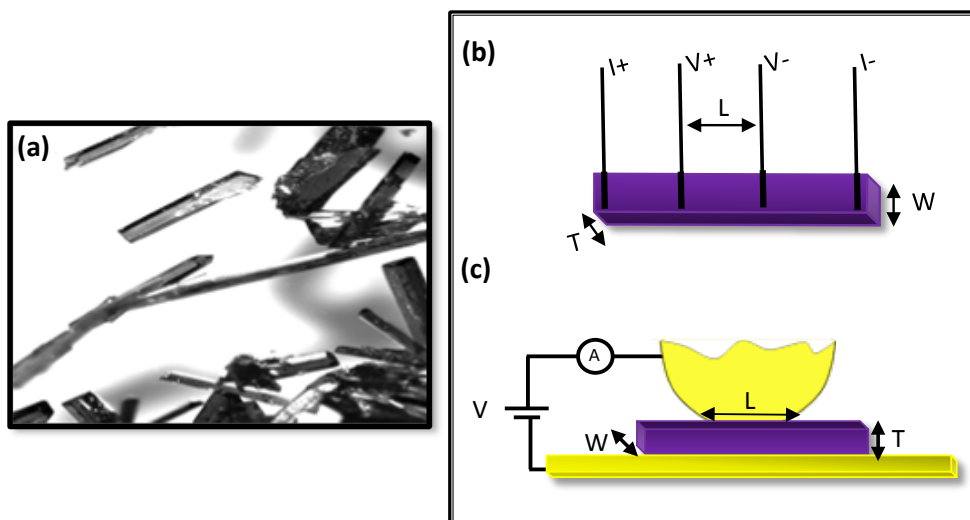
**Figura 3.22. Caracterización eléctrica de fibras MMX por FET.** (a) Topografía de AFM junto con una representación esquemática del circuito eléctrico utilizado para desarrollar la caracterización eléctrica en configuración de transistor de efecto de campo (b) Representación de la resistencia de las fibras MMX en función del voltaje puerta aplicado al sustrato obtenida para el caso mostrado en (c). (c) y (d) son curvas  $I/V$  de las fibras de polímero medidas para diferentes voltajes puerta aplicados, reflejando la independencia de sus características eléctricas con el voltaje aplicado. (c) curva adquirida usando electrodos de oro separados  $1\ \mu\text{m}$  y (d) electrodos de titanio con una distancia de canal de  $500\ \text{nm}$ .

El experimento desarrollado ha revelado que las características eléctricas ( $I/V$ ) de las fibras aisladas no se ven modificadas al ser sometidas al campo eléctrico externo aplicado, ya que no se observan cambios en el transporte de corriente a lo largo de las mismas (figura 3.22.c/d). La ausencia de dependencia obtenida para la resistencia de las fibras con el voltaje puerta aplicado (figura 3.22.b) confirma por primera vez que su estructura de bandas no presenta GAP (su nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda de conducción), respaldando así el carácter metálico de la nanoestructura producida.

Adicionalmente, se examinó la influencia que tenía el metal con el que se generan los electrodos en los resultados eléctricos obtenidos. Para ello, se realizó el mismo experimento variando el material sublimado, comparándose dos metales con distinta función de trabajo  $\phi$  (energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido a un punto inmediatamente fuera de su superficie o desde el nivel de Fermi al nivel de vacío), como son el oro  $\phi=5.1$  eV y el titanio  $\phi=4.3$  eV. Las medidas experimentales desarrolladas proporcionaron resultados similares con ambos metales de alta (electrodos de oro, figura 3.22.c) y baja (electrodos de titanio, figura 3.22.d) función de trabajo. De este modo, el estudio realizado nos permitió descartar posibles efectos de transferencia electrónica en los contactos con los electrodos.

### 3.3.3.2 Estudio eléctrico de microcristales de polímero.

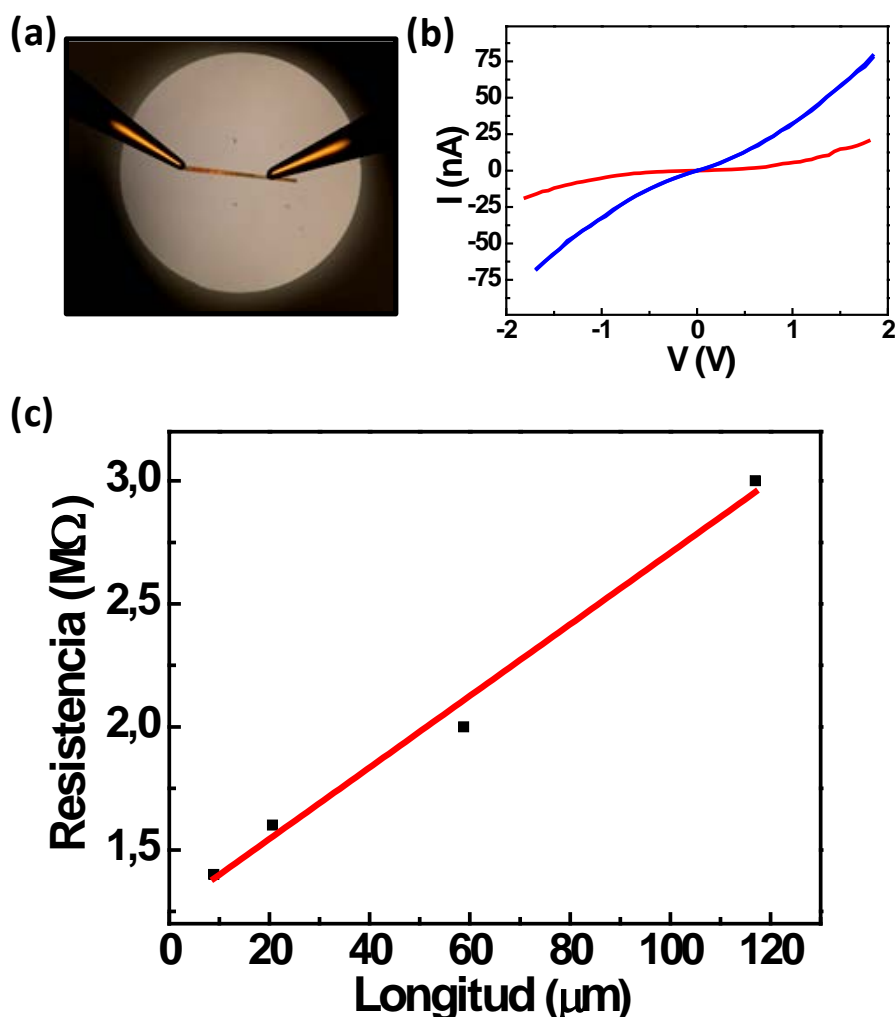
En vista de los resultados de transporte eléctrico obtenidos a escala nanométrica para las fibras de polímero MMX, y con el propósito de realizar una caracterización completa del material, se extendió el estudio eléctrico a monocristales del mismo compuesto, los cuales presentan morfología de aguja y dimensiones típicas de  $(350 \times 10 \times 10) \mu\text{m}^3$  (figura 3.23.a).



**Figura 3.23.** (a) Imagen óptica de los cristales de polímero MMX estudiados junto con un esquema del circuito eléctrico utilizado para medir su conductividad longitudinal (b) y transversal (c), donde las dimensiones  $L$ ,  $W$  y  $T$  son la longitud de contacto, espesor y altura del cristal respectivamente.

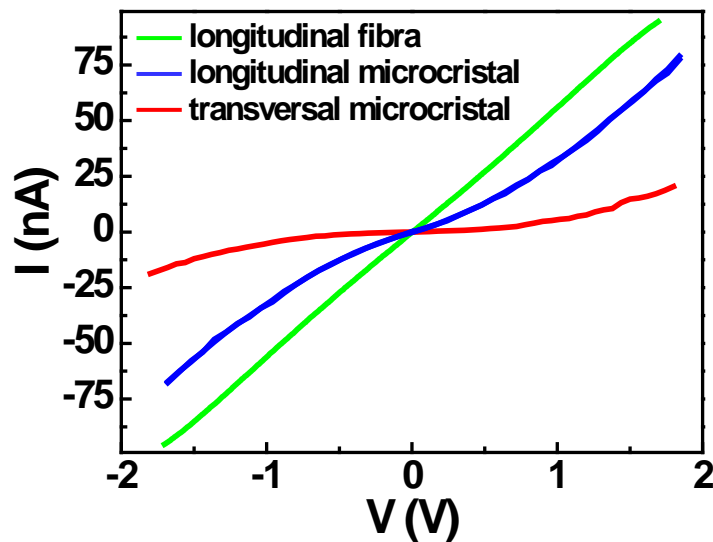
Para ello, los cristales fueron contactados en configuración de cuatro contactos con pintura de grafito, registrando su transporte eléctrico longitudinal (figura 3.23.b). La medidas realizadas en varios cristales proporcionaron valores de conductividad entre 10-80 S/m ( $\sigma_L = L/WTR$ ), siendo tres ó cuatro órdenes de magnitud menores que aquellos obtenidos para la conductividad intrínseca de las cadenas poliméricas.

A su vez, las medidas de conductividad transversal (perpendicular al eje de las cadenas poliméricas) realizadas en una estación de dos contactos en la que el cristal se sitúa sobre un sustrato de oro (figura 3.23.c) resultaron en valores entre  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  S/m ( $\sigma_T = T/LWR$ ), confirmando la elevada anisotropía en las propiedades eléctricas que presenta este sistema<sup>40a</sup>, lo que provoca una gran diferencia entre las conductividades longitudinal y transversal (de tres a cuatro órdenes de magnitud menor) obtenidas para este sistema.



**Figura 3.24. Caracterización eléctrica de cristales MMX.** (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal contactado con dos sondas de oro. (b) Ejemplo de curvas  $I/V$  obtenidas para el transporte longitudinal (azul) y transversal (rojo) de los monocristales, mostrando su hábito no lineal y reflejando la elevada anisotropía eléctrica del material. (c) Representación de resistencia frente a longitud adquirida para un cristal de dimensiones  $(350 \times 10 \times 10) \mu m^3$ .

Más importante, el estudio de las características eléctricas desarrollado para los cristales de polímero (figura 3.24) ha revelado que, en contraste con la dependencia exponencial  $R(L)$  encontrada en las fibras, la resistencia eléctrica de los cristales en función de su longitud muestra una dependencia lineal (figura 3.24.c). A ello se suma que las curvas  $I/V$  obtenidas exhiben un marcado comportamiento no lineal (figura 3.24.b), indicando claramente un cambio en el mecanismo de transporte eléctrico observado desde las fibras a los cristales de polímero (figura 3.25).



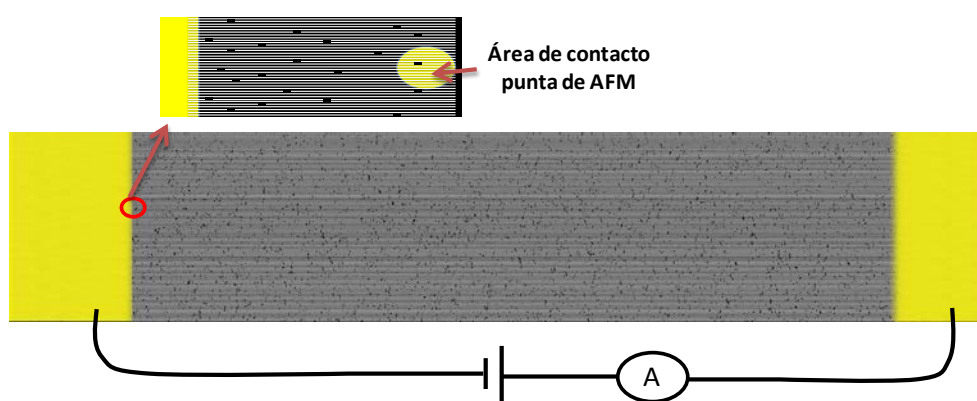
**Figura 3.25. Caracterización eléctrica de cristales vs fibras de MMX.** Comparación de las curvas  $I/V$  experimentales obtenidas para fibras (verde) y cristales (azul) de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ , ambas para transporte longitudinal y para transporte transversal (rojo), reflejando el cambio de comportamiento eléctrico observado dependiendo de la escala estudiada.

### 3.3.3.3. Racionalización de resultados eléctricos obtenidos para el polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ dependiendo de la escala estudiada

Debido a que la única diferencia entre las fibras de polímero obtenidas y los cristales de los que derivan es su dimensionalidad, las diferencias de transporte eléctrico observadas parecen ser debidas a efectos de tamaño.

Así, los cristales de polímero presentan longitudes mucho mayores que las fibras, de forma que para las distancias estudiadas, todas las cadenas poliméricas tienen al menos un defecto ( $L \gg \lambda$ ) y, por tanto, el transporte transversal (perpendicular al eje de las cadenas) se vuelve determinante, contribuyendo a la resistencia eléctrica total. Este régimen parece dominar en las muestras microscópicas, debido a su mayor tamaño y a que los contactos necesarios para

llevar a cabo su caracterización se realizan cubriendo prácticamente la sección completa del cristal. En contraste, el caso de las fibras es drásticamente diferente, ya que se caracterizan longitudes mucho menores para las cuales todavía existen cadenas sin defectos ( $L \leq \Lambda$ ), de modo que en este límite de longitudes el transporte transversal no está permitido. Esto es debido a que los contactos superficiales realizados con la punta de AFM y la elevada anisotropía eléctrica del sistema estudiado sólo permiten que las cadenas situadas en la superficie contribuyan a la corriente eléctrica, provocando que la conductividad total sea un promedio del transporte longitudinal (paralelo al eje de la cadena) de todas las cadenas sin cortar (libres de defectos) que se encuentran en contacto con el área de la sonda (figura 3.26).



**Figura 3.26. Vistas nanoscópica y macroscópica de la caracterización eléctrica realizada.** Ilustración de un cristal de MMX visto desde arriba que se encuentra contactado mediante dos electrodos, donde los puntos negros representan cadenas interrumpidas o cortadas por defectos. La figura de arriba muestra un zoom de la zona indicada dentro del cristal, representando el caso de las fibras, donde el área de contacto de la punta de AFM se ha simbolizado en amarillo.

Para estudiar la transición entre los regímenes  $L \leq \Lambda$  (fibras) y  $L \gg \Lambda$  (cristales) se desarrollaron simulaciones numéricas usando un modelo de resistencias 3D anisótropo, el cual considera a las cadenas de polímero como un conjunto de resistencias conectadas en serie, y asume una concentración de defectos ( $c$ ) distribuida aleatoriamente que interrumpe la conducción a lo largo de la/s cadena/s cortada/s. A su vez, para las resistencias en paralelo que generan el empaquetamiento de cadenas se estima un valor mucho mayor que en el caso longitudinal (para una visión simplificada, la figura 3.27 muestra una versión 2D del modelo). Las conductancia longitudinal y transversal en este caso pueden ser escritas como:  $G_L = \sigma_{||int} b^2/a_0$  (donde  $a_0=8.66 \text{ \AA}$  es la constante de celda y  $b = 9.0 \text{ \AA}$  es la distancia entre cadenas) y  $G_T = \sigma_{\perp int} a_0$ , respectivamente.

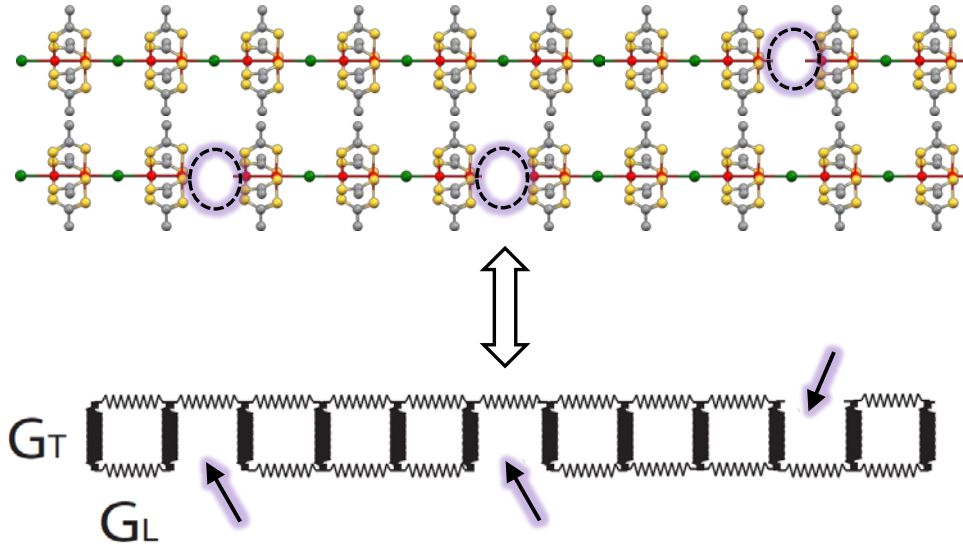


Figura 3.27. Representación 2D del modelo de resistencias anisótropo utilizado.

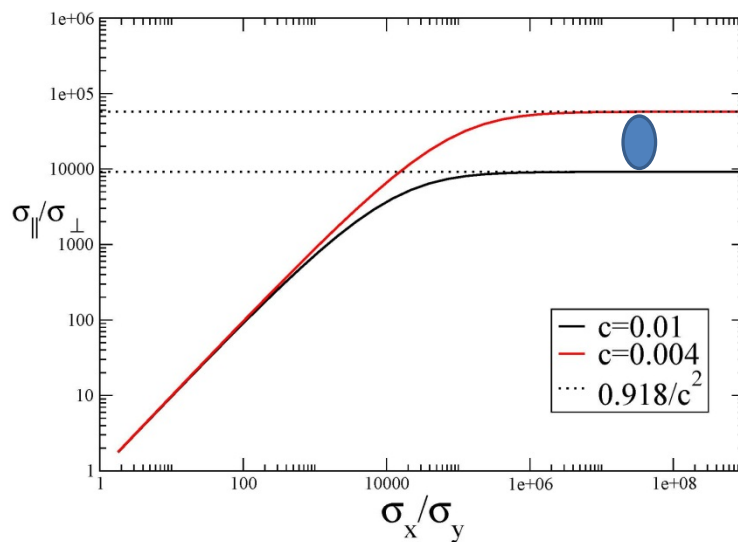
En las fibras de MMX no se da el transporte transversal ( $G_T=0$ ) y la conductancia paralela  $G_L$  dependerá de la probabilidad de tener cadenas sin defectos en función de la longitud  $(1-c)^{L_x}$ , siendo su valor promedio  $G(L_x) = (G_L/L_x)N_T(1-c)^{L_x}$  (donde  $L_x = L/a_0$  es el número de conductancias elementales en una longitud  $L$  y  $N_T$  es el número total de cadenas en las fibras). Por tanto, la conductividad longitudinal de acuerdo con este modelo proporciona la dependencia exponencial observada experimentalmente:

$$\sigma_{//eff} = G_L/(N_T b^2) \exp(-L/\lambda) = \sigma_{//intr} \exp(-L/\Lambda) \quad (2)$$

Donde  $\Lambda = a_0\lambda$  y  $\lambda = 1/\log(1/(1-c))$ . Esta expresión, escrita en términos de conductividad, es completamente equivalente a la ecuación (1) del texto, la cual está escrita en términos de resistividad. Más importante, la conductancia está ahora expresada en términos de densidad de defectos en las fibras, de modo que comparando ambas expresiones ajustadas a los datos experimentales es posible estimar el desorden en nuestras fibras, obteniendo valores que oscilan entre  $0.4\% < c < 1\%$  (es decir, un defecto cada  $\Lambda = 80-210$  nm en cada cadena individual de polímero).

Las simulaciones numéricas realizadas para los cristales de MMX, donde  $G_T \neq 0$ , confirman que el régimen microscópico de este modelo puede ser entendido utilizando la teoría de medio efectivo (EMT) aplicada a sistemas anisótropos. Esta teoría relaciona las conductividades efectivas  $\sigma_{//eff}$   $\sigma_{\perp eff}$  medidas en los cristales macroscópicos con las conductividades intrínsecas (libres de defectos)  $\sigma_{//intr}$   $\sigma_{\perp intr}$  medidas en las fibras mediante C-AFM, donde  $//$  and  $\perp$  indican respectivamente las direcciones paralela y perpendicular a las cadenas poliméricas. Considerando que la única fuente de desorden son los defectos que interrumpen las cadenas

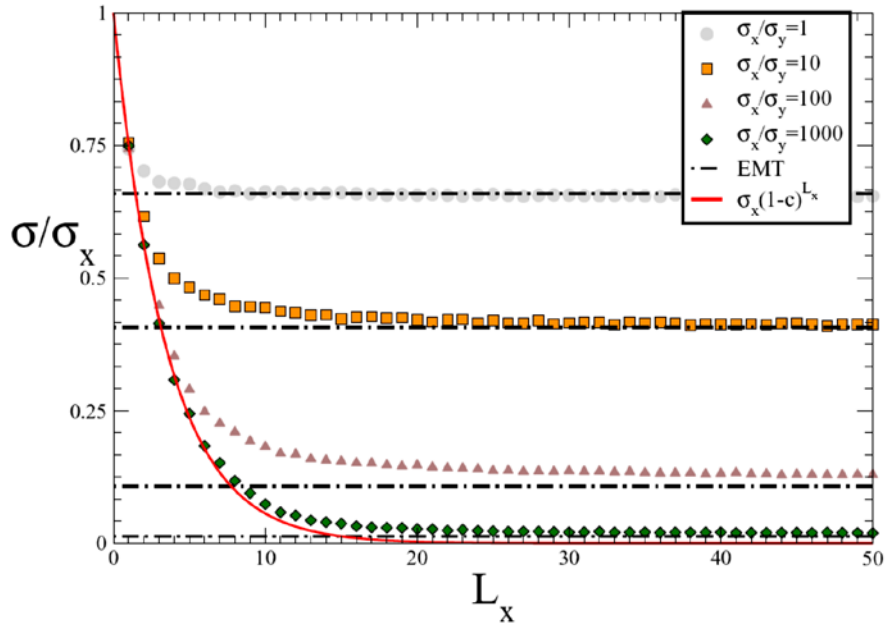
(c), se puede asumir que  $\sigma_{\perp\text{eff}} = \sigma_{\perp\text{int}}$ . Usando esta información es posible calcular la conductividad paralela efectiva del cristal ( $\sigma_{\parallel\text{eff}}$ ), la cual está de acuerdo con los valores experimentales obtenidos e indica que la densidad de defectos para los microcristales es muy similar a la obtenida en el caso de las fibras de polímero  $c = 0.4\text{-}1\%$  (figura 3.28). En este límite de baja concentración de desorden y elevada anisotropía, la conductividad efectiva se reduce a la expresión  $\sigma_{\parallel\text{eff}} = \sigma_{\perp\text{eff}} 0.918/c^2$ , proporcionando un valor de conductividad constante en las muestras microscópicas consistente con la dependencia lineal de la resistencia con la longitud observada experimentalmente en los cristales de polímero, y una diferencia entre los valores de conductividades longitudinal y transversal de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud que está de acuerdo con los resultados obtenidos.



**Figura 3.28.** Anisotropía efectiva (medible) frente a la anisotropía intrínseca para la concentración de defectos encontrada experimentalmente en las fibras (líneas sólidas). Las líneas punteadas muestran el valor asintótico para elevadas anisotropías. La elipse muestra la región donde se sitúan los valores experimentales. Esto implica que la concentración de defectos en fibras y cristales es prácticamente la misma, y corrobora que todos los valores experimentales son consistentes con las suposiciones del modelo

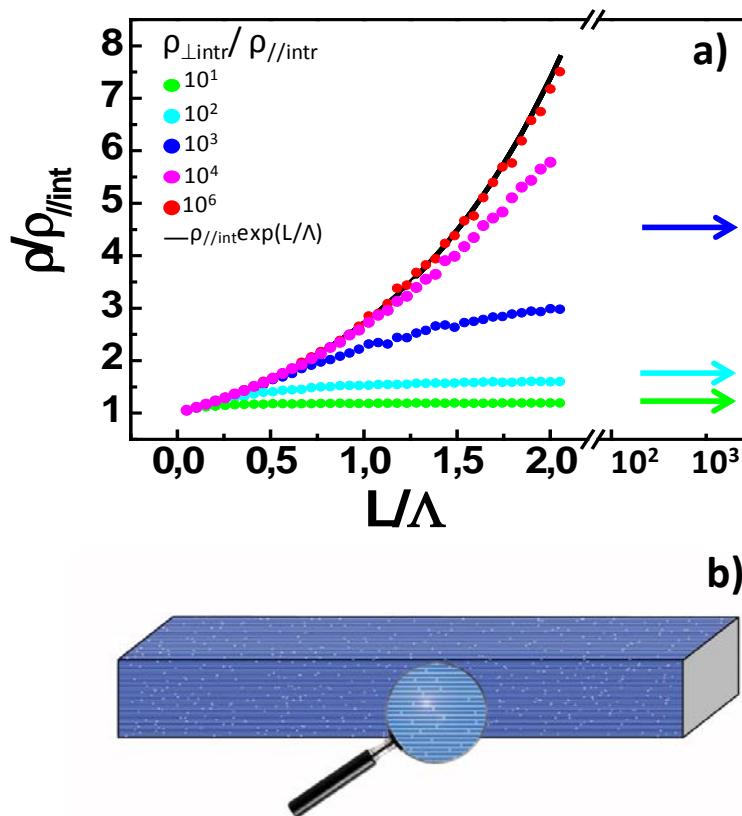
Adicionalmente, las simulaciones ajustadas a los datos experimentales también revelan un régimen de transición ( $L \approx \Lambda$ ) que empareja los regímenes nanoscópico y microscópico (figura 3.29).





**Figura 3.29.** Conductividad normalizada a la conductividad intrínseca longitudinal en función de la longitud (en unidades de celda) para  $c = 0.25$ . Los símbolos representan las simulaciones numéricas para distintos grados de anisotropía. Las líneas punteadas muestran el límite macroscópico según predice la teoría de medio efectivo (EMT). La línea roja refleja el límite nanoscópico. Según aumenta la anisotropía el régimen exponencial es más visible y el valor macroscópico de la conductividad se vuelve menor, según lo observado experimentalmente.

Por tanto, la modelización teórica realizada apoya las dependencias  $R(L)$  observadas experimentalmente para las fibras y cristales, tal y como resume la figura 3.30, la cual muestra todos los regímenes de transporte descritos. Así, puede observarse como para longitudes pequeñas la resistividad (y resistencia) depende exponencialmente de la longitud de la muestra, mientras que para mayores longitudes satura al valor predicho por la teoría del medio efectivo (indicado por la flechas). La figura también ilustra la importancia de una elevada anisotropía para la observación de distintos regímenes dependiendo de la escala de longitud medida. De este modo, para el caso de las muestras más anisótropas la dependencia exponencial se puede observar para mayores longitudes.



**Figura 3.30. Modelo teórico de anisotropía y medio desordenado. (a)** Resistividad normalizada frente a longitud de la muestra (en unidades de distancia media entre defectos  $\Lambda$ ) para diferentes valores de anisotropía eléctrica según las simulaciones realizadas mediante el modelo de resistencias 3D. Las flechas indican el resultado por la teoría del medio efectivo. (EMT) **(b)** Vista esquemática de la estructura de un cristal de MMX mostrando las cadenas poliméricas y una distribución aleatoria de defectos (regiones más claras).

Los resultados obtenidos nos han permitido aprender que las diferentes propiedades eléctricas observadas dependiendo de la escala medida son consecuencia de pequeñas cantidades de desorden unido a la elevada anisotropía eléctrica del material. Esto provoca que las fibras de polímero presenten un mecanismo de conducción longitudinal a lo largo de las cadenas condicionado por la presencia de defectos, mientras que para un mismo grado de desorden, en los cristales de MMX el proceso de transporte está limitado por una conducción transversal entre cadenas, como consecuencia de su mayor dimensionalidad.

### 3.3.4. CONCLUSIONES

Los polímeros altamente conductores han sido propuestos como candidatos ideales para jugar un papel muy importante en los futuros nanodispositivos electrónicos. Tras años de investigación en la macro y nanoescala, el desorden estructural ha representado el mayor obstáculo para conseguir elevadas conductividades así como para determinar los procesos que gobiernan su transporte de carga en las distintas escalas. Por tanto, para aclarar dichos mecanismos y sus contribuciones, el desorden debe ser reducido hasta que las dimensiones estudiadas estén en el rango para el cual éste pueda ser ignorado. Esta situación ha sido históricamente muy difícil de alcanzar debido a la dificultad de estudiar estructuras altamente ordenadas a escala nanométrica, lo que ha impedido el completo entendimiento de sus propiedades eléctricas, las cuales son muy diferentes a aquellas observadas para los semiconductores y metales convencionales.

En nuestros experimentos hemos sido capaces de superar estos retos consiguiendo simultáneamente (a) obtener nanoestructuras que presentan un elevado orden estructural y (b) caracterizarlas eléctricamente para longitudes en las cuales el desorden no juega un papel relevante en nuestras muestras. Además, se han determinado las diferencias en los mecanismos de transporte que gobiernan la conducción eléctrica del polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  en la nano y macroescala, proporcionando así una aproximación comprensiva sobre las propiedades eléctricas de estos sistemas MMX que ha puesto de manifiesto la tremenda influencia que ejerce una pequeña densidad de defectos en los procesos que rigen el transporte en sistemas metal-orgánicos que presentan una elevada anisotropía eléctrica. Debido a que este trabajo constituye el único ejemplo de estudio eléctrico integral de este tipo de complejos, las ideas y metodologías presentadas en él son extensibles a otros compuestos poliméricos similares, pudiendo ser aplicadas a la investigación de la emergente familia de polímeros metal-orgánicos nanoestructurados.

En resumen, tomando como ventaja la capacidad de despolimerización/repolimerización reversible del compuesto  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$  durante su sublimación, se han preparado, mediante al apropiado ajuste de los parámetros que afectan a su proceso de auto-ensamblado en superficie, nanoestructuras 1D con un bajo contenido en defectos ( $0.4\% < c < 1\%$ ). Esto nos ha permitido obtener un destacado valor de conductividad intrínseca de  $10^4 S/m$  que se mantiene para distancias mayores de 200nm, y confirmar la estructura de bandas metálica predicha para este nanomaterial. Asimismo, gracias a la calidad de la nanoestructura generada, también se ha comprobado la conexión eléctrica que se produce entre las fibras aisladas en superficie. En contraste, se ha determinado que para la misma densidad de defectos, los microcristales de polímero exhiben conductividades tres órdenes de magnitud menores que aquellas obtenidas para la nanoestructura, debido a los diferentes mecanismos de transporte de carga observados dependiendo de la escala medida, que resultan ser consecuencia de la elevada anisotropía eléctrica del material combinada con la pequeña cantidad de desorden encontrada. De este modo, se ha observado que en las fibras el transporte longitudinal a lo largo de las cadenas individuales domina la conducción eléctrica, mientras que en las muestras microscópicas el transporte transversal entre cadenas es el proceso limitante de su conducción, debido a su mayor dimensionalidad.

Finalmente, en esta investigación se ha mostrado que las estructuras monodimensionales altamente ordenadas de MMX basadas en platino son capaces de transportar cargas eléctricas más eficientemente que los polímeros monodimensionales orgánicos conjugados. En ese sentido, los resultados obtenidos postulan a este compuesto como un atractivo candidato para su uso como componente en dispositivos moleculares que demanden una elevada conductividad así como un buen interconector metálico en nanodispositivos.

**BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3**

- <sup>1</sup> (a) A. N. Cleland, M. L. Roukes, *Nature* **1998**,392,160. (b) T. Ito, S. Okazaki, *Nature* **2000**,406,1027. (c) B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1171.
- <sup>2</sup> (a) L. Samuelson, *Mater.Today* **2003**,6,22. (b) A. Parviz, D. Ryan, G. M. Whitesides, *IEE Trans.Adv.Packag.* **2003**,26,1521-3323. (c) W. Lu, C. M. Lieber, *Nat.Mater.* **2007**,6,841. (d) G. A. Ozin, K. Hou, B. V. Lotsch, L. Cademartiri, D. P. Puzzo, F. Scotognella, A. Ghadimi, J. Thomson, *Mater.Today* **2009**,12,12.
- <sup>3</sup> (a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312. (b) G. A. Ozin, *Adv.Mater.* **1992**,4,612. (c) G. A. Ozin, L. Cademartiri, *Small* **2009**,5,1240. (d) C. Bai, M. Liu, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2013**,52,2678.
- <sup>4</sup> (a) J-M. Lehn, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**,27,89. (b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**,35,1154. (c) J-M. Lehn, *Adv.Mat.* **1996**,8,886.
- <sup>5</sup> (a) N. C. Seeman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 357. (b) N. C. Seeman, , *Angew Chem. Int. Ed.***1998**,37,3220. (c) N. C. Seeman *Nature* **2003**,421,427. (d) P. W. K. Rothemund, *Nature* **2006**,440,297. (e) D. Han, S. Pal, J. Nangreave, Z. Deng, Y. Liu, H. Yan, *Science* **2011**,332,342.
- <sup>6</sup> (a) D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, C. Dekker, *Nature* **2000**,403,635. (b) P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez Herrero, P. Herrero, A. M. Baró, P. Ordejón, J. M. Soler, E. Artacho, *Phys.Rev.Let.* **2000**,85,4992. (c) D. Porath, G. Cuniberti, R Di Felice, *Top.Curr.Chem.* **2004**,237,183.
- <sup>7</sup> (a) C. Gómez-Navarro, F. Moreno-Herrero, P. J. de Pablo, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *PNAS* **2002**,99,8484. (b) Y. A. Berlin, I. V. Kurnikov, D. Beratan, M. A. Ratner, A. L. Burin, *Top.Curr.Chem.* **2004**,237,1.
- <sup>8</sup> (a) G.Y.Tseng, J.C. Ellenbogen, *Science* **2001**,294,1293.(b) T. Tsutsui, K. Fujita, *Adv.Mater.* **2002**,14,949 (c) A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, J. R. Heath, *Science* **2004**,306,2055.
- <sup>9</sup> (a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**,408,541 (b) R. L. Carroll, C.B. Gorman, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2002**,41,4378. (c) M. R. Stan, P. D. Franzon, S. C. Goldstein, J. C. Lach, M. M. Ziegler, *Proc.IEE* **2003**,91, 0018-9219.
- <sup>10</sup> (a) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**,40,2591. (b) P. J. Low, *Dalton Trans.* **2005**,2821. (c) G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem.Soc.Rev.* **2012**, 41, 115.
- <sup>11</sup> (a) G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi, *J.Mater.Chem.* **2004**,14,542. (b) R. D. Miller, E. A. Chandross, *Chem.Rev.* **2010**,110,1.
- <sup>12</sup> H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heege, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1977**,578.
- <sup>13</sup> J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**,347,539.
- <sup>14</sup> Y. M. Lin, A. Valdes-García, S-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, K. A. Jenkins, *Science* **2011**,332,1294.
- <sup>15</sup> R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**,297,787.
- <sup>16</sup> A. K. Geim, K. S. Novoselov *Nat. Mater.* **2007**,6,183.
- <sup>17</sup> J-M. Lehn, *Science* **2002**,295,2400.

- <sup>18</sup> V. Faramarzi, F. Niess, E. Moulin, M. Maaloum, J-F. Dayen, J-B. Beaufrand, S. Zanettini, B. Doudin, N. Giuseppone, *Nat. Chem.* **2012**,4, 485.
- <sup>19</sup> V Lloveras, J. Vidal-Gancedo, T. M. Figueira-Duarte, J-F. Nierengarten, J. J. Novoa, F. Mota, N. Ventosa, C. Rovira, J. Veciana, *J.Am.Chem.Soc.* **2011**,133,5818.
- <sup>20</sup> E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, *Top.Curr.Chem.* **2005**,257,103.
- <sup>21</sup> R. Mas-Balleste, J. Gomez-Herrero, F Zamora, *Chem.Soc.Rev.* **2010**,39,4220.
- <sup>22</sup> <http://www.elp.uji.es/nano2003/contenidos.htm>
- <sup>23</sup> <http://grafeno.com/conozca-el-telefono-celular-de-papel/>
- <sup>24</sup> (a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**,295,2418. (b) J-M. Lehn, *PNAS* **2002**,99,4763. (c) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**,40,2022.
- <sup>25</sup> (a) Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv.Mater.* **2003**,15,353. (b) T. Zhai, J. Yao, *One-dimensional nanostructures. Principles and Applications*, Wiley, New Jersey **2013**.
- <sup>26</sup> (a) N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem.Soc.Rev.* **2003**,32,96. (b) S. S. Alexandre, J. M. Soler, P. J. Sanz Miguel, R. W. Nunes, F. Yndurain, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Appl.Phys.Lett.* **2007**,90, 193107. (c) R. Mas-Ballesté, O. Castillo, P. J. Sanz Miguel, D. Olea, J. Gómez-Herre, F. Zamora, *Eur.J.Inorg.Chem.* **2009**,2885.
- <sup>27</sup> (a) G. Gruner, *J.Mater.Chem.* **2006**,16,3533. (b) S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T. J. Marks, D. B. Janes, *Nat.Nanotech.* **2007**,2,378.
- <sup>28</sup> (a) T. A.Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers* 2nd Edn, Marcel Dekker Inc., New York **1997** (b) S. R. Forrest, *Nature* **2004**,428, 911. (c) P Prins, F. C.Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, L. D .A. Siebbeles, *Phys.Rev.Lett.* **2006**,96,146601.
- <sup>29</sup> (a) H. D. Tran, D. Li, R. B. Kaner, *Adv.Mater.* **2009**,21,1487. (b) E. Moulin, F. Niess, M. Maaloum, E. Buhler, I. Nyrkova, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**,49,6974. (c) Y-Z. Longa, M-M. Li, C. Gub, M. Wanc, J-L. Duvaill, Z. Lieue, Z. Fanf, *Prog.Polym.Sci.* **2011**, 36,1415.
- <sup>30</sup> (a) A. N. Aleshin, *Adv.Mater.* **2006**,18, 17. (b)S. H. Choi, B. Kim, C. D. Frisbie, *Science* **2008**, 320,1482.
- <sup>31</sup> A.B. Kaiser, *Adv.Mater.* **2001**,13,927.
- <sup>32</sup> S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- <sup>33</sup> (a) S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science* **1998**, 280, 1744.(b) A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **2001**, 294, 1317.
- <sup>34</sup> C. Gomez-Navarro, P. J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. J. García-Vidal, A. Rubio, F. Flores, *Nat.Mater.* **2005**,4, 534.
- <sup>35</sup> H. Dai, *Acc.Chem.Res.* **2002**,35,1035.
- <sup>36</sup> (a) J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv.Mater.* **2011**,23,5311.(b) D. Gentili, G. Givaja, R. Mas-Ballesté, M-R. Azani, A. Shehu, F. Leonardi, E. Mateo-Martí, P. Greco, F. Zamora, M. Cavallini, *Chem.Sci.* **2012**,3,2047.
- <sup>37</sup> (a) S-S. Li, B. H. Northrop, Q-H. Yuang, L-J. Wan, P. J. Stang, *Acc.Chem.Res.* **2008**,42,249. (b) N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, J. V. Barth, *Top.Curr.Chem.* **2009**,287,1.
- <sup>38</sup> N. Tuccitto, V. Ferri, M. Cavazzini, S. Quici, G. Zhavnerko, A. Licciardello, M. A. Rampi, *Nat.Mater.* **2009**,8,41.
- <sup>39</sup> C. Bellito, A. Flamini, L. Gastaldi, L. Scaramuzza, *Inorg. Chem.* **1983**,22,444.
- <sup>40</sup> (a) H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto, Y. Maeda, *J.Am.Chem.Soc.* **1999**,121,10068. (b) H. Kitagawa, T. Yamashita, *Coord.Chem.Rev.*

1999,192,1169. (c) M. Yamashita, S. Takaishi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, H. Matsuzaki, H. Okamoto, *Coord.Chem.Rev.* **2006**,250,2335. (d) M. Mitsumi, *Crystal Structures and Properties of MMX-Chain Compounds Based on Dithiocarboxylato-Bridged Dinuclear Complexes*, Springer-Verlag, Wien **2013**.

<sup>41</sup> (a) M. Kuwabara, K. Yonemitsu, *J.Mater.Chem.* **2001**,11,2163. (b) S. Yamamoto, *Phys.Rev.B* **2002**,66,165113. (c) J. Ohara, S.Yamamoto, *Phys.Rev.B* **2006**,73,045122.

<sup>42</sup> A.Calzolari, S. S. Alexandre, F. Zamora, R. Di Felice, *J.Am.Chem.Soc.* **2008**,130,5552.

<sup>43</sup> L. Welte, A. Calzolari, R. Di Felice, F. Zamora, J. Gómez-Herrero, *Nat. Nanotech.* **2010**, 5, 110.

<sup>44</sup> (a) T. Kawamura, T. Ogawa, T. Yamabe, H. Masuda, T. Taga, *Inorg. Chem.* **1987**,26, 3547. (b) R. Mas-Ballesté, R. González-Prieto, A. Guijarro, M.A. Fernández-Vindel, F. Zamora, *Dalton Trans.* **2009**, 7341. (c) A. Pérez Paz, L. A. Espinosa Leal, M.-R. Azani, A. Guijarro, P. J. Sanz Miguel, G. Givaja, O. Castillo, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, A. Rubio, *Chem.Eur. J.* **2012**,18,13787.

<sup>45</sup> (a) T. Classen, G. Fratesi, G. Costantini, S. Fabris, F. L. Stadler, C. Kim, S. de Gironcoli, S. Baroni, K. Kern, *Angew. Chem.* **2005**,117,6298. (b) N. Lin, S. Stepanow, F. Vidal, K. Kern, M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, A. Landa, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2006**, 2794. (c) D. Olea, R. González-Prieto, J. L. Priego, M. C. Barral, P. J. de Pablo, M. R. Torres, J. Gómez-Herrero, R. Jiménez-Aparicio, F. Zamora, *Chem. Commun.* **2007**, 1591.

<sup>46</sup> U. García-Couceiro, D. Olea, O. Castillo, A. Luque, P. Román, P. J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2005**,44,8343.

<sup>47</sup> (a) H. Roder, E. Hahn, H. Brune, J-P. Bucher, K. Kern, *Nature* **1993**,366,141.(b) J. V. Barth, G. Constantini, K.Kern, *Nature* **2005**,437,671.

<sup>48</sup> (a) S. Novokmet, M. S. Alam, V. Dremov, F. W. Heinemann, P.Muller, R. Alsfasser, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**,44,803. (b) M.Surin, P. Samori, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**,46,245.

<sup>49</sup> A. Guijarro, O. Castillo, L. Welte, A. Calzolari, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, D. Olea, R. di Felice, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Funct. Mater.* **2010**,20,1451.

<sup>50</sup> L. Welte, U. García-Couceiro, O. Castillo, D. Olea, C. Polop, A. Guijarro, A. Luque, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* **2009**,21,2025.

<sup>51</sup> M.Springborg, Y.Dong, *Metallic chains/ chains of metals*, Elsevier, Amsterdam **2007**.

<sup>52</sup> P. J. de Pablo, C. Gómez-Navarro, J. Colchero, P. A. Serena, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Phys.Rev.Lett.***2002**,88,036804-1.

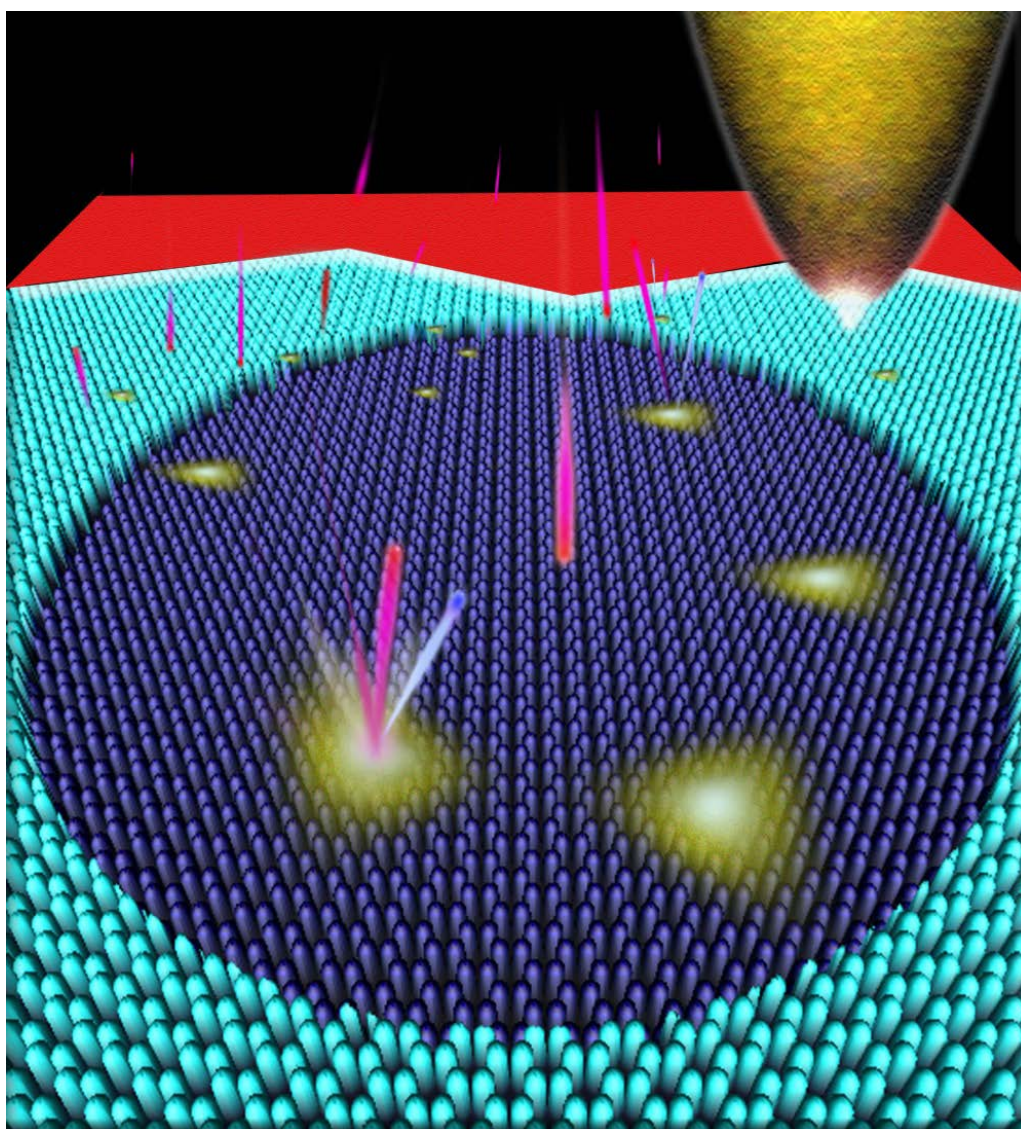
<sup>53</sup> C Gómez-Navarro, A Gil, M Álvarez, P J De Pablo, F Moreno-Herrero, I Horcas, R Fernández-Sánchez, J Colchero, J Gómez-Herrero, A M Baró, *Nanotechnology* **2002**,13,314.





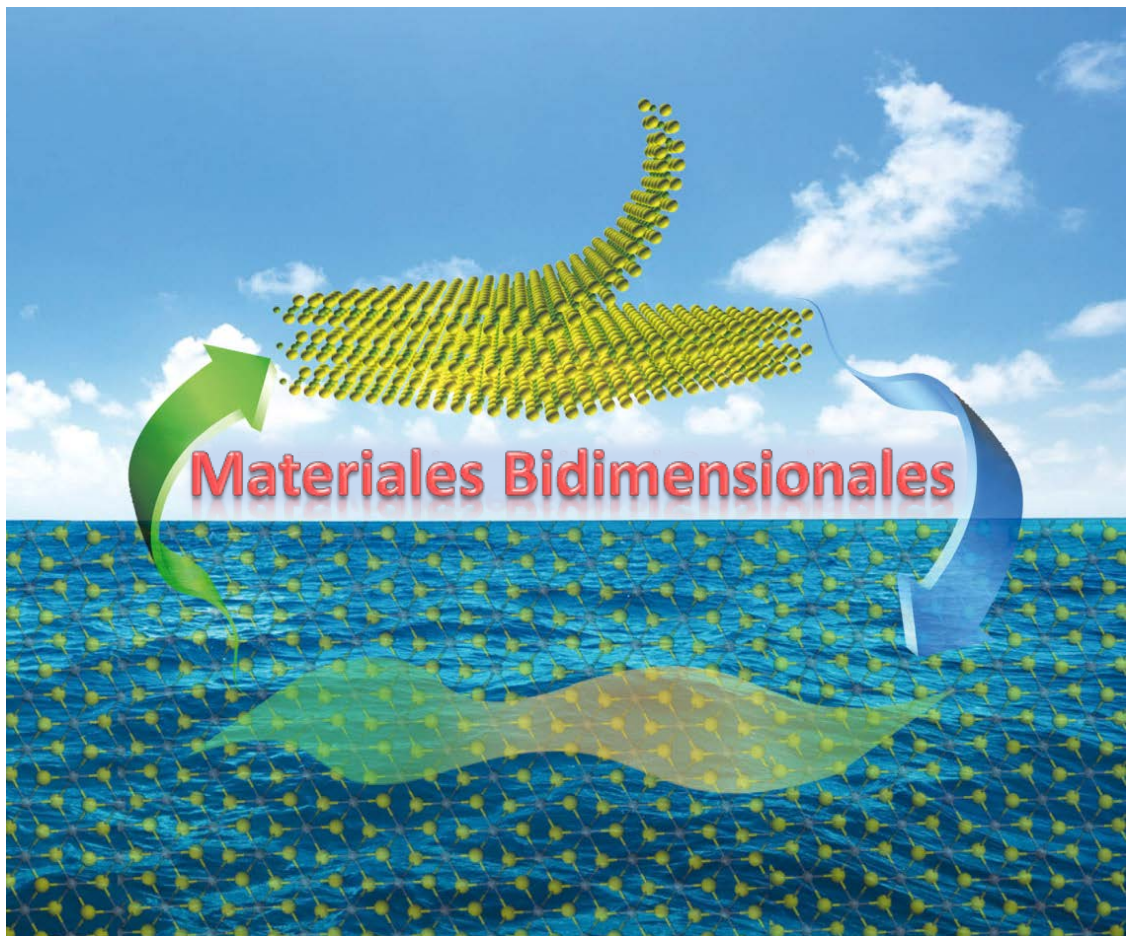
## Capítulo 4

# NANO-ORGANIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS BIDIMENSIONALES EN SUPERFICIE



**Representación que muestra una estructura 2D suspendida en una superficie con agujeros y una punta de AFM usada para su caracterización morfológica y medida de propiedades.**

## 4.1. INTRODUCCIÓN

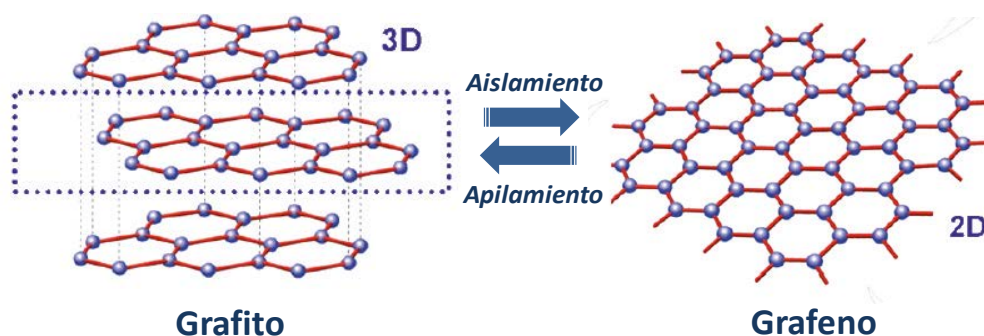


**Representación del aislamiento de una capa 2D de un compuesto laminar como entidad autónoma estable dando lugar a un material 2D (imagen modificada de ref.34.c)**

#### 4.1.1. MATERIALES 2D: GRAFENO COMO MODELO

En la naturaleza existen un gran número de materiales laminares formados por el apilamiento de múltiples capas de láminas que se empaquetan mediante interacciones débiles tipo Van der Waals para formar la estructura 3D final. Sin embargo, sólo recientemente se ha demostrado que estas láminas pueden ser aisladas de forma independientemente, constituyendo una fuente diversa de nuevos nanomateriales con propiedades exóticas que surgen al variar la dimensionalidad del material de partida, y en particular su espesor.

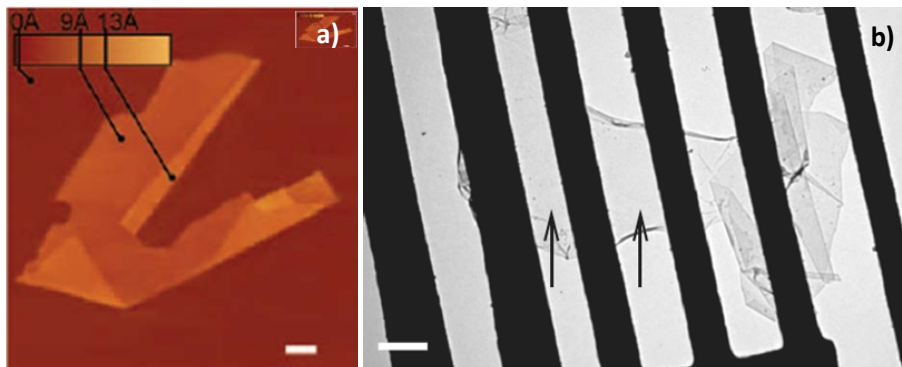
En este sentido, el aislamiento y caracterización del *grafeno*<sup>1</sup>, lámina bidimensional aromática derivada del grafito (figura 4.1), ha permitido a la comunidad científica iniciar una rápida investigación acerca de las fascinantes propiedades físicas que presenta este nanomaterial como consecuencia de su estructura bidimensional<sup>2</sup>, destacando su elevada conductividad térmica<sup>3</sup> y eléctrica<sup>4</sup>, transparencia óptica<sup>5</sup>, así como su elevada dureza y elasticidad<sup>6</sup>. Estas excepcionales características le han proporcionado un amplio rango de potenciales aplicaciones tecnológicas en áreas muy diversas, que van desde la nanoelectrónica hasta la biomedicina<sup>7</sup>. Los distintos ejemplos muestran su utilidad para la fabricación de transistores<sup>8</sup>, diodos emisores de luz<sup>9</sup>, células solares<sup>10</sup>, pantallas táctiles flexibles<sup>11</sup> y de cristal líquido<sup>12</sup>, baterías de litio<sup>13</sup>, condensadores<sup>14</sup>, fotodetectores<sup>15</sup>, e incluyen su uso como sensor químico<sup>16</sup> y biológico<sup>17</sup>, así como su posible empleo para la regeneración de tejidos, detección de potenciales de célula, dispensación de fármacos<sup>18</sup> etc, reflejando el inmenso potencial de este material.



**Figura 4.1. Representación esquemática del proceso de conversión grafito-grafeno.** El aislamiento de una capa de grafito da lugar a grafeno (lámina monoatómica de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  ordenados formando una red cristalina hexagonal). A su vez, el apilamiento de varias de láminas de grafeno (>10) por interacciones débiles tipo Van der Waals da lugar al grafito (imagen modificada de la ref.7.c).

Los experimentos pioneros que dieron lugar al descubrimiento y caracterización de este material fueron reconocidos con el premio Nobel de Física en el año 2010, por haber aportado conocimientos innovadores sobre una nueva clase de nanomateriales con potencial suficiente como para transformar la actual nanotecnología: los **materiales 2D**. Con el grafeno como prototipo, el término material 2D se aplica a aquellas láminas que presenten las características encontradas para esta arquitectura molecular<sup>19</sup>:

- i. Estructuras enlazadas exclusivamente en dos direcciones y empaquetadas mediante interacciones débiles tipo Van der Waals, lo que permite su aislamiento en forma de láminas 2D.
- ii. Espesor nanométrico uniforme igual o inferior a 10 láminas individuales.
- iii. Mantenimiento de la estructura cristalina en las láminas aisladas.
- iv. Elevadas dimensiones laterales (varios cientos de nm si no micras o incluso centímetros).
- v. Existencia de forma estable como una entidad autónoma, independientemente del sustrato. En otras palabras, pueden ser aisladas como láminas libremente suspendidas.



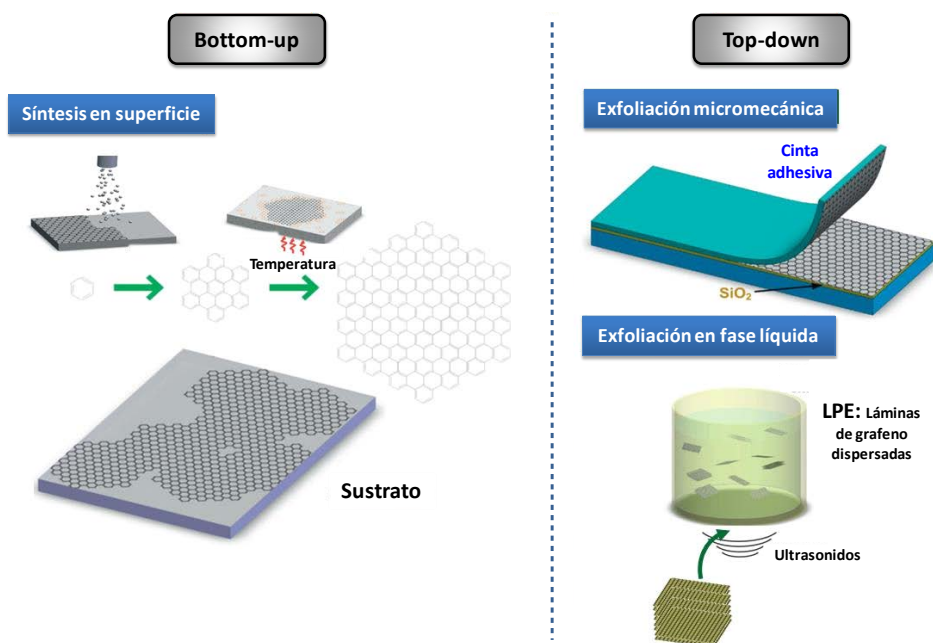
**Figura 4.2.** (a) Topografía de AFM de una lámina monoatómica de grafeno aislada sobre un sustrato de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (obtenida) por exfoliación micromecánica de grafito, donde pueden observarse pliegues en su estructura (escala  $1 \mu\text{m}$ )<sup>33a</sup>. (b) Imagen de TEM que muestra una membrana individual de grafeno suspendida entre pilares presentando una región lisa y uniforme (parte central indicada por las flechas negras) y una región plegada en sus bordes (parte derecha de la imagen) (escala  $500 \text{ nm}$ )<sup>19a</sup>.

A pesar de las inmensas posibilidades tecnológicas que ofrece el grafeno, su desarrollo comercial se está viendo frenado por la falta de técnicas fácilmente escalables y económicas para su obtención<sup>20</sup>. Aunque la ruta de producción pionera (exfoliación micromecánica del grafito con cinta adhesiva<sup>1</sup>) ha sido muy útil para llevar a cabo los estudios fundamentales de este nanomaterial así como para demostrar la existencia de los materiales 2D como entidades autónomas estables en condiciones ambientales, el bajo rendimiento de láminas monoatómicas resultante descarta su producción masiva y limita su escalado. Por este motivo, en la última década se ha realizado un tremendo esfuerzo en explorar métodos alternativos para generar láminas de grafeno, existiendo en la actualidad distintos procedimientos que pueden ser divididos en dos categorías según el tipo de estrategia seguida para su obtención<sup>21</sup>:

(a) Las técnicas *bottom-up* (crecimiento de grafeno a partir de bloques de construcción moleculares) más destacadas consisten en su crecimiento epitaxial por descomposición térmica de hidrocarburos sobre superficies metálicas<sup>22</sup> (CVD o deposición química en fase vapor) y por grafitización del sustrato aislante de carburo de silicio<sup>23</sup>. Sin embargo, la aplicabilidad de estos métodos todavía está limitada entre otras razones por los altos costes derivados de su fabricación, al requerir elevadas temperaturas y, en muchos casos,

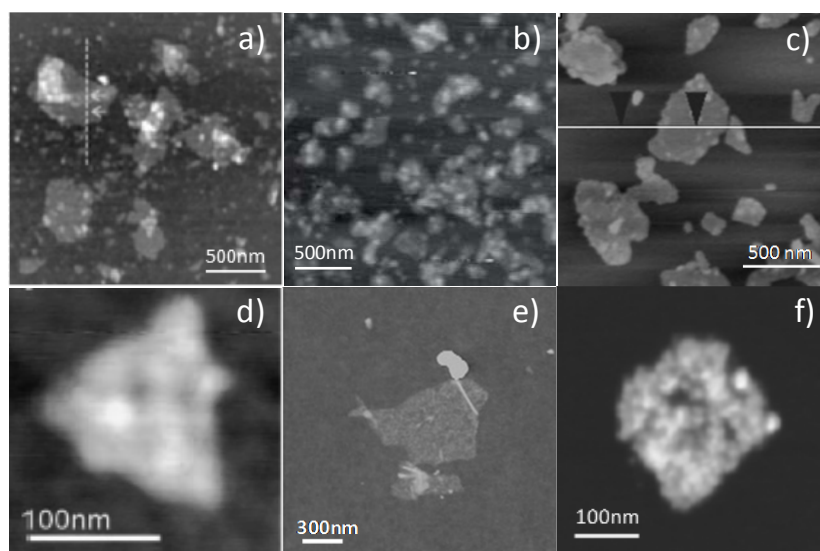
condiciones de alto vacío para su obtención, estando condicionadas además por la necesidad de sustratos de alta calidad. Asimismo, también se ha mostrado la posibilidad de sintetizar grafeno mediante el ensamblado de moléculas orgánicas precursoras<sup>24</sup>, siendo la mayor desventaja de este procedimiento la generación de grafeno de dimensiones reducidas o *nanografeno* (menores de 100 nm<sup>2</sup>), lo que parece limitar las funcionalidades derivadas de su estructura 2D<sup>25</sup>.

(b) Debido a los inconvenientes mencionados para estas aproximaciones, las técnicas *top-down* basadas en la obtención de grafeno desde disolución parecen ofrecer mayores posibilidades para una producción fácilmente escalable y económica<sup>26</sup>. A este respecto, se está realizando una intensa investigación en la exfoliación en fase líquida de grafito<sup>27</sup>. Debido al difícil procesamiento del material de partida (grafito), se han producido otros materiales muy relacionados tales como el óxido de grafito (y posterior reducción del óxido de grafeno resultante)<sup>28</sup> y compuestos de intercalación de grafito<sup>29</sup> que resultan útiles para la obtención de suspensiones coloidales de láminas de grafeno químicamente modificado. Desafortunadamente, el grado de láminas exfoliadas es todavía demasiado bajo para una producción industrial, con el problema adicional de su posible agregación<sup>30</sup>. Además, el habitual tratamiento de ultrasonidos necesario para asistir su delaminación y dispersión hace que el tamaño de las láminas se vea reducido, pudiendo generar desorden estructural<sup>31</sup>. Asimismo, la modificación de la estructura en el caso de los derivados grafiticos parece introducir defectos que afectan a las propiedades físicas del material obtenido<sup>32</sup>.



**Figura 4.3.** Metodologías utilizadas para la obtención de láminas de grafeno (imagen modificada de la ref.21.f).

A pesar de las dificultades encontradas para su producción masiva, los prometedores resultados alcanzados en el estudio del grafeno han motivado un creciente interés científico hacia la búsqueda de nuevos materiales 2D. Así, el grafeno ha sido el primer ejemplo de una familia de materiales laminares de espesor molecular y/o nanométrico que por ejemplo se pueden generar a partir de otros cristales inorgánicos naturales o sintéticos<sup>33</sup>, y para cuya obtención han sido aplicadas las ideas y metodologías aprendidas para el aislamiento del grafeno<sup>21f,34</sup>. Cabe señalar el éxito conseguido en la obtención y caracterización de láminas monoatómicas de nitruro de boro<sup>33a,35</sup>, óxidos e hidróxidos metálicos de Co, Fe, Mn, Mo, W, Ru, Ti, Nb...así como aquellos con estructura tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ ...) <sup>33a,36</sup> y diversos calcogenuros ( $\text{MX}_2$ : M= Mo, W, Nb, Ga, In, Ti, V...; X= S, Se, Te) <sup>33a,37</sup>, que muestran interesantes propiedades útiles para su potencial uso como transistores, catalizadores, sensores y baterías, entre otras<sup>38</sup>.

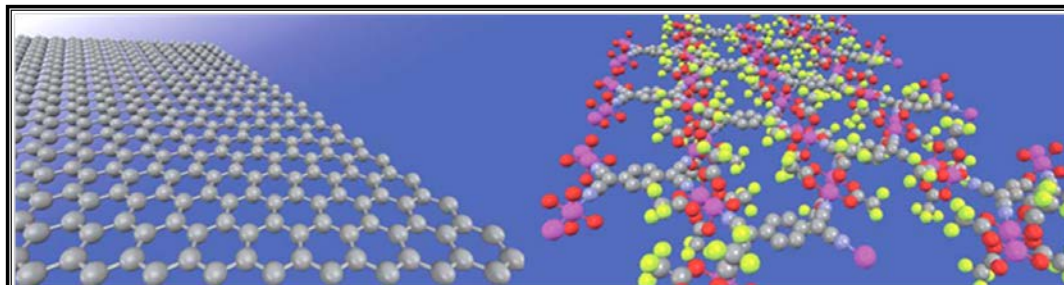


**Figura 4.4.** Imágenes de AFM que muestran ejemplos de láminas de espesor monomolecular obtenidas por exfoliación en fase líquida de distintos materiales laminares inorgánicos: **a)** hidróxidos ( $\text{Co(OH)}_2$  sobre silicio)<sup>36d</sup> y **b)** óxidos metálicos ( $\text{CoO}_2$  en mica)<sup>36c</sup>, **c)** estructuras tipo perovskita ( $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$  depositado en mica)<sup>36a</sup>, **d)** y **e)** calcogenuros ( $\text{MoS}_2$ <sup>34b</sup> y  $\text{WS}_2$ <sup>39b</sup> sobre  $\text{SiO}_2$ , respectivamente), así como **f)** láminas de nitruro de boro (BN) adsorbidas en mica<sup>35c</sup>. Las estructuras mostradas en los paneles b, c, e y f han sido obtenidas por exfoliación química, mientras que aquellas correspondientes a los paneles a y d han sido generadas por delaminación mecánica del sólido inicial.

Sin embargo, las funcionalidades de estos materiales se encuentran determinadas por su estructura, la cual básicamente es invariable, lo que limita su mercado tecnológico. Del mismo modo que ocurre en el caso del grafeno, este tipo de materiales ofrecen escasas oportunidades para un diseño preciso de estructuras que presenten propiedades específicas para una aplicación deseada<sup>39</sup>. En este sentido, los polímeros laminares sintéticos procedentes de la unión selectiva de moléculas permiten generar una gran variedad de complejas arquitecturas con diversas propiedades físico-químicas que pueden ser previamente diseñadas, situándose como una alternativa prometedora para la producción de nuevos



materiales 2D con distintas estructuras y funcionalidades<sup>40</sup>. El objetivo que se persigue es repetir el éxito alcanzado en el siglo XX por los polímeros covalentes, con estructuras esencialmente 1D, pero ahora en el siglo XXI con polímeros 2D.



**Figura 4.5.** Comparación entre la sencillez estructural que presenta una lámina monoatómica de grafeno (izquierda) respecto a una estructura 2D de mayor complejidad basada en un polímero metal-orgánico poroso de rutenio<sup>19d</sup> (derecha).

Este escenario nos ha motivado a considerar a los polímeros de coordinación laminares como potencial fuente de materiales 2D alternativos. Estos compuestos son materiales multifuncionales que permiten un control preciso de su funcionalidad mediante el diseño de estructuras a nivel molecular, abriendo nuevas posibilidades para la obtención de un amplio rango de láminas 2D cuyas propiedades pueden ser moduladas.

Con el objetivo de preparar y caracterizar materiales de espesor monoatómico basados en polímeros de coordinación, en esta tesis se ha investigado un compuesto metal-orgánico laminar poroso, estudiado como candidato a material 2D alternativo de diseño.

#### 4.1.2. BÚSQUEDA DE MATERIALES 2D ALTERNATIVOS: ESTADO DEL ARTE

Los polímeros laminares sintéticos formados mediante la unión de moléculas se han situado como unos candidatos interesantes para ampliar el número de materiales 2D conocidos, pero proporcionando un nuevo marco dentro de este campo. Sus capacidades estructurales y versatilidad funcional ofrecen un gran potencial para producir distintas láminas 2D multifuncionales, por lo que se espera que tengan un significativo impacto en un gran número de aplicaciones tecnológicas<sup>40,41</sup>.

Buenos ejemplos de esta tendencia se encuentran en los materiales cristalinos basados en redes metal-orgánicas (MOFs)<sup>42</sup> y orgánicas covalentes (COFs)<sup>43</sup>. Estas estructuras están siendo actualmente estudiadas hacia la posible generación de materiales 2D “a la carta”, con una gran variedad de arquitecturas, cavidades prediseñadas y funcionalidades químicas determinadas mediante la adecuada selección de sus bloques de construcción iniciales<sup>44</sup>.

Así, estos compuestos forman organizaciones moleculares periódicas muy diversas mediante la combinación de fragmentos metálicos con moléculas orgánicas (MOFs) o a partir de la unión de moléculas puramente orgánicas (COFs), permitiendo preparar materiales ordenados y multifuncionales con distintas propiedades creadas mediante diseño químico. A pesar de la similitud estructural de estos polímeros, el tipo de enlace que se establece entre sus precursores determina la diferencia entre ambos tipos de materiales. Mientras que en los COFs todos los átomos están covalentemente enlazados, en los MOFs los iones metálicos se encuentran conectados con los fragmentos orgánicos mediante enlaces de coordinación más débiles, lo que *a priori* puede suponer una desventaja de cara al posterior aislamiento de láminas 2D mecánicamente estables en comparación con sus análogos covalentes.

Esto hace que todavía existan muy pocos estudios sobre la producción y caracterización de láminas moleculares basadas en redes metal-orgánicas porosas<sup>19d</sup>, si bien justamente la debilidad de sus enlaces podría facilitar la auto-reparación de las estructuras a temperatura ambiente (la interacción reversible de enlace permite la re-organización de las unidades moleculares) y el uso de fragmentos metálicos puede proporcionar funcionalidades adicionales.

Concretamente, los MOFs exhiben interesantes propiedades físicas en fase cristal tales como magnetismo<sup>45</sup>, conductividad<sup>46</sup> y luminiscencia<sup>47</sup>, lo que unido a su elevada superficie específica y porosidad modulable<sup>48</sup> aporta a estos materiales un amplio panel de potenciales aplicaciones como membranas ultrasensibles (vía reconocimiento molecular en las cavidades), en el almacenamiento y separación de gases, como tamices moleculares, catalizadores, sensores, así como dispensadores de fármacos y componentes en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y electroquímicos<sup>49</sup>.

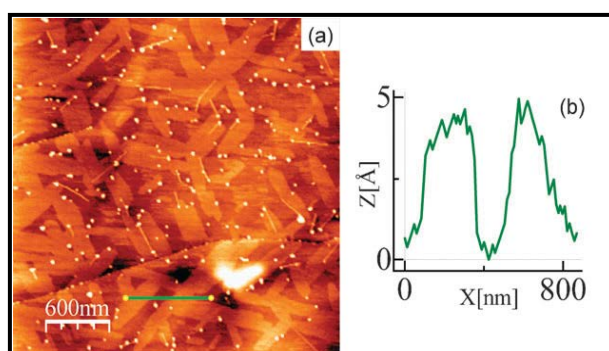
Sin embargo, las oportunidades que ofrecen estos sistemas para proporcionar materiales 2D de diseño precisan el desarrollo de *métodos que permitan aislar láminas en forma de entidades autónomas de elevadas dimensiones laterales, que mantengan la periodicidad 2D del cristal de partida y con un control preciso de su espesor a escala nanométrica*. Más allá, aspectos importantes que deben ser considerados hacia su futura implementación nanotecnológica como material 2D incluyen la *caracterización de las propiedades físicas y la demostración de la estabilidad mecánica de las láminas aisladas como membranas libremente suspendidas*.

De este modo, el esperado potencial de los polímeros sintéticos como fuente de nuevos materiales 2D ha suscitado un gran interés científico<sup>19d,40,41</sup>, desencadenando distintos experimentos para la obtención de láminas metal-orgánicas y puramente orgánicas de espesor nanométrico o incluso monomolecular, que han aportado interesantes procedimientos para este fin. Las distintas estrategias empleadas incluyen tanto el ensamblado de los bloques de construcción iniciales (*bottom-up*) como la delaminación de los materiales preparados en volumen (*top-down*):

Los procedimientos *bottom-up* basados en la síntesis en superficie por deposición de los precursores en condiciones de alto vacío han sido utilizados para producir láminas de MOFs<sup>50</sup> y COFs<sup>51</sup>. Aunque el nivel de orden conseguido es impresionante, lamentablemente las dimensiones laterales de los materiales son demasiado pequeñas como para esperar propiedades relevantes derivadas de su estructura bidimensional. Además, no pueden ser

aislados y manipulados independientemente del sustrato, lo que limita sus aplicaciones tecnológicas e impide analizar su estabilidad como entidades autónomas en condiciones ambientales. Algunas de esta síntesis indican la sensibilidad de los MOF a la formación de defectos. La formación de láminas en la interfaz aire-agua y posterior transferencia a una superficie ha sido probada como una alternativa para la generación de arquitecturas 2D orgánicas<sup>52</sup> y metal-orgánicas<sup>53</sup> de grandes dimensiones laterales (superando las micras). Sin embargo, aunque se ha mostrado su suspensión en rejillas de TEM, la caracterización mecánica así como la estructura interna de las entidades obtenidas no han podido ser demostradas, y sus propiedades físicas no han sido determinadas. Recientemente, la fotopolimerización en fase cristal y posterior exfoliación del material laminar resultante ha sido un método investigado para el aislamiento y suspensión (en rejillas de TEM) de láminas 2D orgánicas cristalinas<sup>54</sup>. A pesar de que esta técnica permite analizar el orden estructural del material obtenido, desafortunadamente de nuevo los ejemplos publicados no reflejan ningún estudio físico ni mecánico de las arquitecturas aisladas, con el inconveniente de la falta de control en el espesor de las láminas generadas.

Alternativamente, las aproximaciones *top-down* basadas en la exfoliación en fase líquida (LPE) asistida por ultrasonidos están siendo desarrolladas con éxito para la delaminación de estos materiales. En este sentido, el grupo del Dr. Zamora mostró los primeros ejemplos de producción y organización en superficie de láminas de espesor molecular/nanométrico de MOFs<sup>55</sup> y COFs<sup>56</sup> siguiendo este procedimiento. Varios trabajos han sido recientemente publicados aplicando esta metodología<sup>57</sup>, pero en todos los casos las reducidas dimensiones laterales de las estructuras obtenidas han impedido su aislamiento como entidades autónomas libremente suspendidas, no siendo posible realizar la caracterización física ni mecánica de las láminas aisladas.



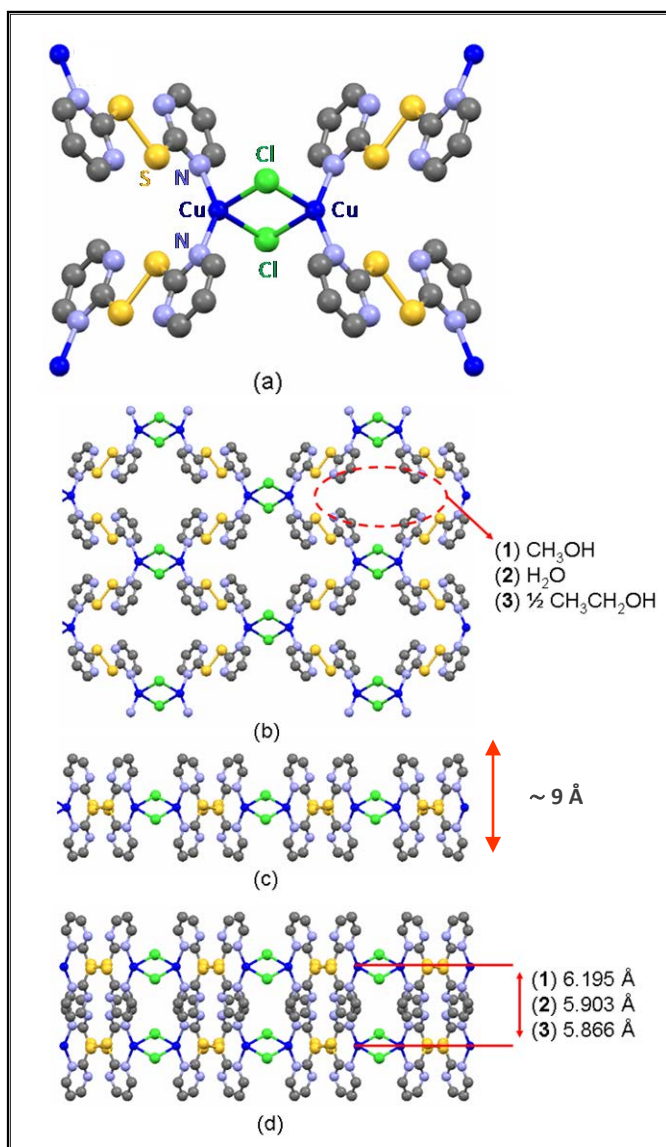
**Figura 4.6.** Topografía de AFM y perfil de altura de láminas monomoleculares adsorbidas en un sustrato de grafito obtenidas por exfoliación en fase líquida del polímero de coordinación bidimensional  $[Cu_2Br(IN)_2]_n$ <sup>55</sup>.

Por tanto, el desarrollo de estos compuestos como material en nanotecnología requiere *investigar métodos alternativos* para generar láminas cuyas dimensiones y calidad cristalina permitan explorar las *propiedades y estabilidad* de las arquitecturas moleculares generadas, las cuales determinarán sus futuras aplicaciones.

Con este objetivo, el presente trabajo se ha centrado en el estudio del polímero metal-orgánico laminar poroso  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ . En esta investigación se han establecido estrategias adecuadas para producir y aislar láminas moleculares de compuesto (apartado 4.2) y caracterizar las propiedades físicas y estabilidad mecánica de las entidades generadas (apartado 4.3), siendo capaces de determinar estas importantes cuestiones hacia su potencial uso como material 2D alternativo.

### 4.1.3. POLÍMERO $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ : ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

El polímero de coordinación laminar  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  fue diseñado en el laboratorio del Dr. Zamora dentro de la línea de investigación del grupo de preparación de sistemas de espesor molecular que presenten propiedades físico-químicas de interés para su potencial aplicación como materiales 2D de diseño.

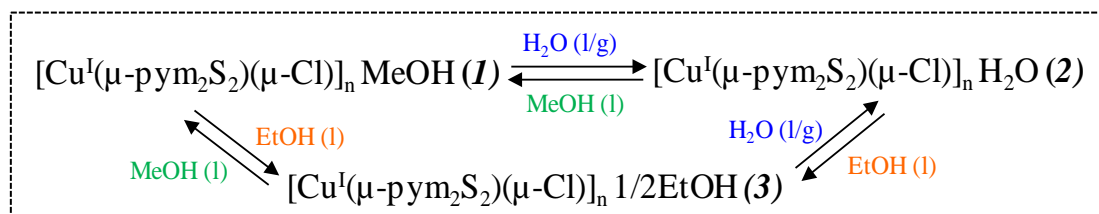


**Figura 4.7.** (a) Fragmento de la estructura cristalina del polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot nY$  ( $Y = \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}, n/2 \text{ EtOH}$ ). (b) Vista perpendicular (plano  $ab$ ) y (c) lateral (plano  $bc$ ) de una lámina, donde las cavidades se ocupan por las distintas moléculas de disolvente. (d) Apilamiento de láminas con distinta separación interlamina en función del disolvente ocluido.

De este modo, en un trabajo común perteneciente a la tesis de la Dra. Almudena Gallego se sintetizó y caracterizó este compuesto bidimensional cuya estructura cristalina se describe como subunidades poliméricas cerradas  $[\text{Cu}_6\text{Cl}_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$  enlazadas en forma de rombos planos fusionados que contienen en los vértices unidades  $\text{CuCl}_2\text{Cu}$  y cuyos bordes consisten en ligandos  $\text{pym}_2\text{S}_2$  (2-2'-dipirimidindisulfuro) enlazados a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno pirimidínicos. La extensión de los mismos, en los cuales los vértices de cobre se comparten con las unidades adyacentes, da lugar a una lámina plana extendida en el plano  $ab$ . Cada átomo de cobre se encuentra pseudo-tetraédricamente coordinado a dos cloruros puente ( $d(\text{Cu}-\text{Cl})=2,466 \text{ \AA}$ ) y dos átomos de nitrógeno de dos ligandos  $\text{pym}_2\text{S}_2$  puente ( $d(\text{Cu}-\text{N})=1,966 \text{ \AA}$ ), con ángulos enlace entre  $95$  y  $142^\circ$ . El ligando adopta una conformación antiperiplanar, donde los anillos pirimidínicos se orientan hacia fuera del plano de la lámina.

Esta disposición conduce al apilamiento de láminas adyacentes mediante el establecimiento de contactos aromáticos paralelos entre los anillos de pirimidina, proporcionando la estructura 3D final. Dicho empaquetamiento genera canales a lo largo del eje cristalográfico *c* que son ocupados por moléculas desordenadas de disolvente (MeOH), las cuales establecen interacciones débiles mediante enlaces de hidrógeno con los cloruro puente.

Los cristales de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  (1) experimentan un intercambio del disolvente ocluido en las cavidades, conduciendo a la formación del compuesto  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2)<sup>58</sup> por exposición de los cristales en este disolvente (tanto en fase líquida como gas), sin afectar a la cristalinidad del sistema. Esta transformación en fase cristal es totalmente reversible, produciéndose el reemplazo de agua por metanol mediante la inmersión de los cristales en dicho disolvente. A su vez, la sustitución de las moléculas de disolvente de ambos compuestos (1) y (2) por moléculas de etanol proporciona cristales de  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n/2\text{EtOH}$  (3) que se convierten de nuevo en (1) o (2) por inmersión en MeOH o H<sub>2</sub>O, respectivamente (figura 4.8). Los tres compuestos son isoestructurales, si bien el diferente tamaño y cantidad de las moléculas de disolvente alojadas entre las capas modula la separación interlaminar, con 6.195, 5.903 y 5.866 Å para el polímero con moléculas de MeOH, H<sub>2</sub>O y EtOH, respectivamente. De los datos de difracción de RX se estima que el espesor de una lámina individual es de aproximadamente 9 Å.



**Figura 4.8.** Representación esquemática de las transformaciones reversibles en fase cristal que tienen lugar para el polímero descrito.

La estructura y composición de los compuestos descritos (ligandos aromáticos organoazufrados unidos a centros metálicos de configuración electrónica  $d^{10}$ ) resultan apropiadas para favorecer la presencia de propiedades eléctricas y luminiscentes en el sistema<sup>59</sup>. En este sentido, las medidas físicas realizadas en los cristales de polímero mostraron valores de conductividad a temperatura ambiente de *ca.*  $\sigma=4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  y  $\sigma=2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  para el compuesto con moléculas de MeOH (1) y H<sub>2</sub>O (2) respectivamente, mientras que aquel con las cavidades ocupadas por EtOH (3) resultó ser aislante. La variación térmica de la resistividad con la temperatura indicó un comportamiento semiconductor para ambos compuestos, si bien la mayor estabilidad al aire del complejo hidratado frente a las transformaciones cristalinas proporcionó un mayor valor de conductividad y un comportamiento eléctrico mucho más estable y regular.

A su vez, el análisis espectroscópico de los polímeros en estado sólido reveló una intensa emisión roja, cuando se excita las muestras a  $\lambda=395 \text{ nm}$  a temperatura ambiente. Los tres

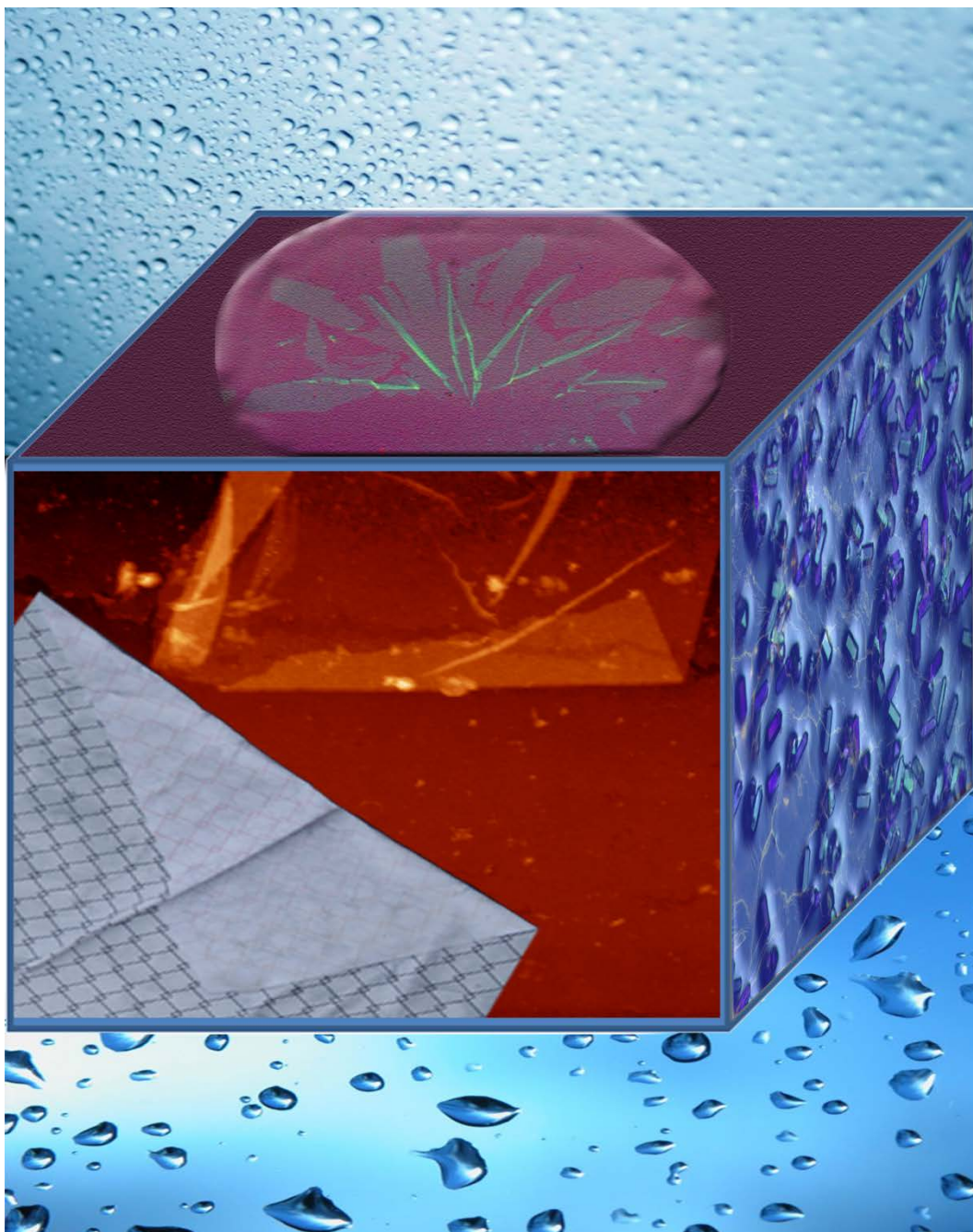
complejos tienen una estructura análoga, mostrando unos picos de emisión muy similares (centrados a *ca.*  $\lambda=590, 618, 646, 685$  y  $711$  nm), con diferencia en la intensidad de la señal en función del compuesto analizado. La emisión de baja energía observada en estos sistemas es bastante inusual, comparada con la emisión azul de alta energía que generalmente se observa en los polímeros de coordinación de cobre<sup>59a</sup>, pudiendo ser útil para aplicaciones prácticas en dispositivos ópticos rojos.

Las características encontradas para este sistema le convierten en un interesante candidato para extender su investigación a escala nanométrica. Por ello, en esta memoria se ha realizado un estudio de la delaminación del polímero que nos ha permitido abordar la exfoliación de los cristales hasta láminas individuales, desarrollando distintos métodos de procesamiento y deposición que nos han conducido a organizar y aislar en distintas superficies (mica, HOPG y SiO<sub>2</sub>) láminas de espesor atómico o molecular y elevadas dimensiones laterales, que mantienen la integridad estructural del material de partida. Además, se ha conseguido examinar las propiedades del nanomaterial obtenido en función de su espesor, y compararlas con aquellas observadas para el material en volumen, siendo capaces de determinar la estabilidad mecánica y cualidades físico-químicas de las láminas de polímero obtenidas como entidades 2D libremente suspendidas, realizando de este modo una caracterización completa del material en la nanoescala que nos ha permitido mostrar la capacidad de los polímeros de coordinación laminares para producir nuevos materiales 2D funcionales.





## 4.2. ESTUDIO DE DELAMINACIÓN Y ORGANIZACIÓN EN SUPERFICIE DEL POLÍMERO $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$



**Portada interior del trabajo publicado en Advanced Materials, representando la exfoliación del polímero mediante su interacción con moléculas de agua como disolvente.**

#### 4.2.1. RESUMEN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Las láminas de espesor atómico o molecular pero gran extensión lateral en las otras dos direcciones espaciales se han situado como un tipo de material emergente con perspectivas para un amplio rango de aplicaciones.

El desarrollo de métodos eficientes y reproducibles que permitan generar estas arquitecturas moleculares con estructuras extendidas en dos direcciones es un aspecto esencial para la exploración de sus propiedades y futura implementación como material en nanotecnología, siendo una de las mayores problemáticas asociadas a la investigación del grafeno (modelo de este tipo de materiales) y el resto de polímeros laminares naturales y sintéticos.

A este respecto, el procesado de los materiales en volumen desde disolución ha sido probado como una ruta útil, versátil y potencialmente escalable para la producción de láminas derivadas de una gran variedad de cristales laminares. La delaminación de estos sistemas normalmente implica la aplicación de fuerzas mecánicas a la muestra 3D para vencer las interacciones interlaminares y obtener las estructuras 2D finales, lo que puede reducir el tamaño de las láminas obtenidas y limitar su caracterización a escala nanométrica. Sin embargo, la exfoliación de compuestos laminares sin el empleo de fuerzas externas puede suponer una ventaja para superar estos inconvenientes, aunque hasta ahora no había sido demostrada.

Con el objetivo de considerar procedimientos alternativos adecuados para la generación y aislamiento de láminas 2D de espesor molecular basadas en MOFs, en este trabajo se ha realizado un estudio comprensivo del proceso de delaminación asistida por disolvente que experimenta el polímero  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ , examinando el efecto que ejerce su tiempo de interacción con las moléculas de agua sobre el espesor de las nanoestructuras 2D organizadas en superficie mediante adsorción *drop-casting* de las suspensiones coloidales formadas por el tratamiento de los cristales de compuesto a diferentes periodos de exposición en dicho disolvente.

De este modo, la investigación realizada nos ha permitido producir y aislar láminas individuales de compuesto bajo condiciones muy suaves (sin aplicar ningún tipo de energía adicional), mediante un control adecuado de los experimentos de exfoliación y deposición.

La caracterización morfológica del nanomaterial exfoliado y organizado en el sustrato se ha realizado mediante AFM en condiciones ambientales, permitiéndonos comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. A su vez, la composición química de las muestras en superficie ha sido analizada por XPS, confirmando la delaminación y aislamiento del polímero a escala nanométrica.

Los resultados de exfoliación obtenidos para el polímero  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  han sido interpretados mediante cálculos teóricos realizados en colaboración con el grupo del profesor Fernando Flores.

#### 4.2.2. EXFOLIACIÓN ASISTIDA POR DISOLVENTE DEL POLÍMERO $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ . AISLAMIENTO DE LÁMINAS INDIVIDUALES

Las características estructurales descritas para el polímero objeto de estudio indican que el disolvente incluido en la red cristalina proporciona una débil interacción interlaminar  $\pi\text{-}\pi$  entre las capas apiladas, y que las cavidades donde se sitúan las moléculas de disolvente presentan la habilidad de intercambiar de forma reversible distintas especies moleculares ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ) manteniéndose la integridad laminar del polímero.

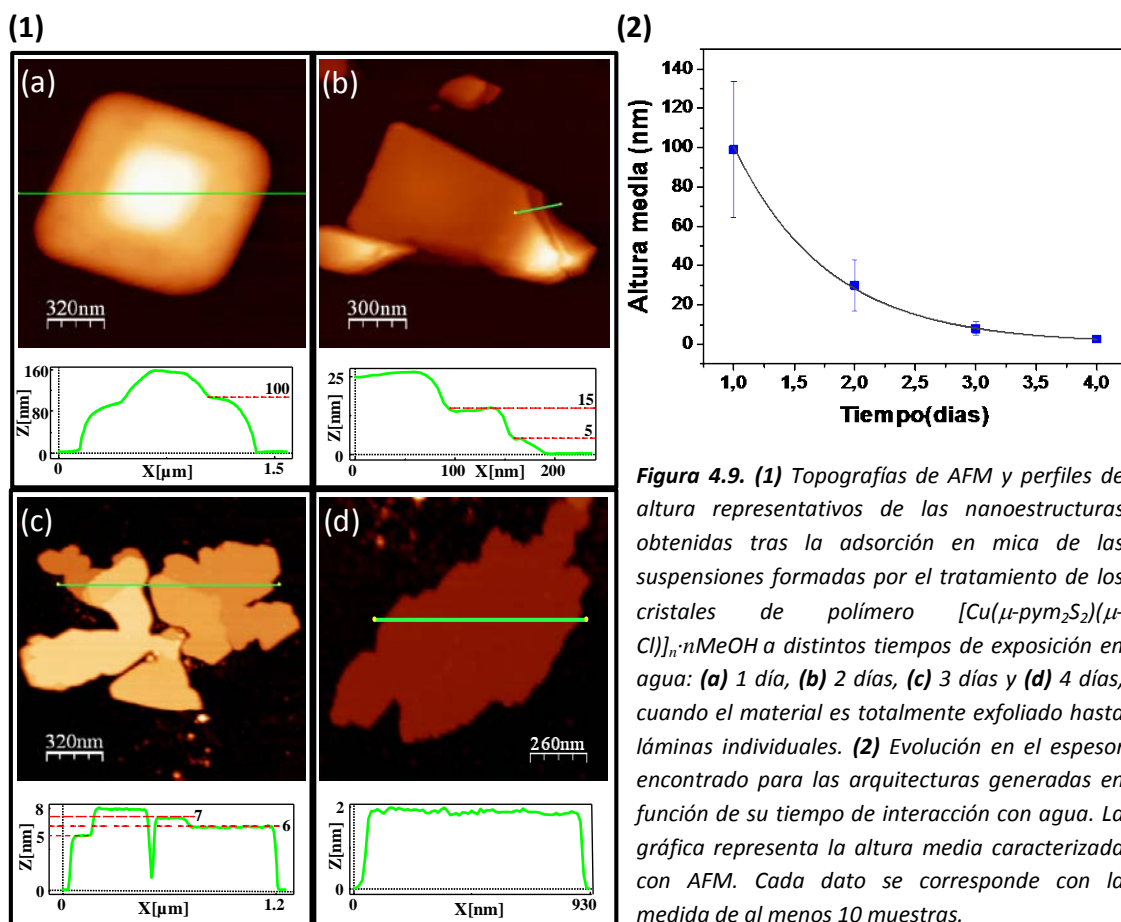
Concretamente, la facilidad con que el polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  reemplaza las moléculas de metanol por agua obteniéndose el compuesto  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  estable en condiciones ambientales, nos hizo plantearnos la posibilidad de inducir su exfoliación por interacción con dicho disolvente.

Por ello, decidimos exponer a los cristales de polímero a un gran exceso de agua, con el objetivo de incorporar en la estructura más moléculas de disolvente de las observadas cristalográficamente y comprobar si esto, unido al flujo molecular generado durante el desplazamiento del disolvente, podía asistir la separación de las láminas.

El experimento desarrollado consistió en el tratamiento de una concentración inicial optimizada de los cristales de polímero (1 mg/mL) durante diferentes periodos de exposición en agua, obteniendo suspensiones coloidales de compuesto que presentan distinto grado de exfoliación en función de su tiempo de inmersión en el disolvente. El seguimiento del material incorporado a la suspensión acuosa y organizado en superficie se realizó mediante microscopia de fuerzas atómicas (AFM), siendo estudiados diferentes etapas de evolución en agua a intervalos de un día, hasta un periodo total de cuatro días.

El aislamiento en superficie del material exfoliado durante las distintas etapas del proceso se llevó a cabo por deposición *drop-casting* de las suspensiones acuosas obtenidas sobre un sustrato de mica, estableciendo las condiciones de deposición (grado de dilución, volumen depositado y tiempo de adsorción) necesarias para conseguir la adsorción adecuada del material transferido a la suspensión (véase apéndice A.3 para detalles experimentales).

Siguiendo esta metodología, se ha evaluado la capacidad del disolvente para inducir la delaminación del polímero, aislándose estructuras de distinto espesor en función del tiempo de interacción de los cristales con las moléculas de agua, hasta llegar a organizar láminas individuales de compuesto tras cuatro días de tratamiento, tal y como muestran las imágenes topográficas de AFM adquiridas (figura 4.9, figura 4.12 y figura 4.13).



**Figura 4.9. (1)** Topografías de AFM y perfiles de altura representativos de las nanoestructuras obtenidas tras la adsorción en mica de las suspensiones formadas por el tratamiento de los cristales de polímero  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  a distintos tiempos de exposición en agua: **(a)** 1 día, **(b)** 2 días, **(c)** 3 días y **(d)** 4 días, cuando el material es totalmente exfoliado hasta láminas individuales. **(2)** Evolución en el espesor encontrado para las arquitecturas generadas en función de su tiempo de interacción con agua. La gráfica representa la altura media caracterizada con AFM. Cada dato se corresponde con la medida de al menos 10 muestras.

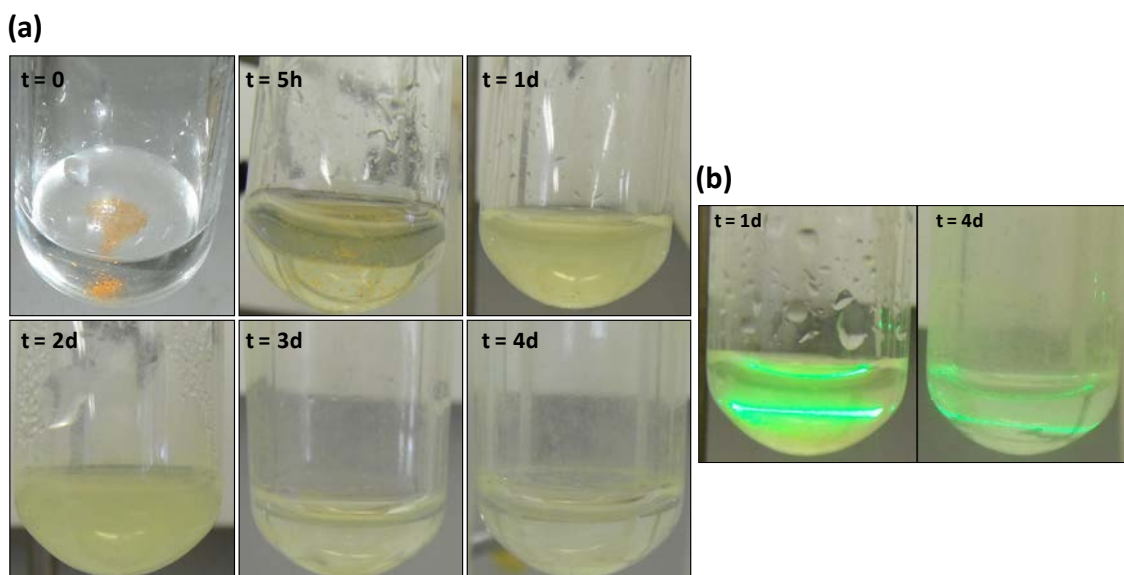
Así, la caracterización morfológica de las distintas muestras preparadas reveló una evolución desde microcristales con ángulos bien definidos y un espesor medio de 100 nm después de un día de exposición en el disolvente (figura 4.9.1.a) hasta láminas de espesor menor a 2 nm tras cuatro días de inmersión en agua (figura 4.9.1.d), momento en el que puede ser asumida la completa exfoliación del material de partida. La naturaleza laminar del polímero también se manifiesta en estas nanoestructuras, donde normalmente pueden encontrarse terrazas de diferentes alturas (figura 4.9.1.b, figura 4.9.1.c y figura 4.12).

A pesar de que se observó una clara evolución en el espesor laminar de las arquitecturas obtenidas en función del tiempo interacción con las moléculas de disolvente (figura 4.9.2), las dimensiones laterales no mostraron ninguna tendencia clara. Esto es una consecuencia de la elevada dispersión de tamaño que presentaban los cristales de partida (con dimensiones comprendidas entre 1 y 800  $\mu\text{m}$ ).

El espesor caracterizado tras cuatro días de tratamiento en agua ( $h \leq 2$  nm) apoya razonablemente la obtención de láminas individuales de polímero, siendo conocido que las medidas de AFM en condiciones ambientales tienden a sobreestimar la altura del nanomaterial en superficie, en comparación con el espesor cristalográfico determinado para nanoestructuras individuales<sup>60</sup>. Esta observación general es atribuida a la presencia de una capa de agua adsorbida en los sustratos expuestos a la humedad ambiente, lo que resulta en

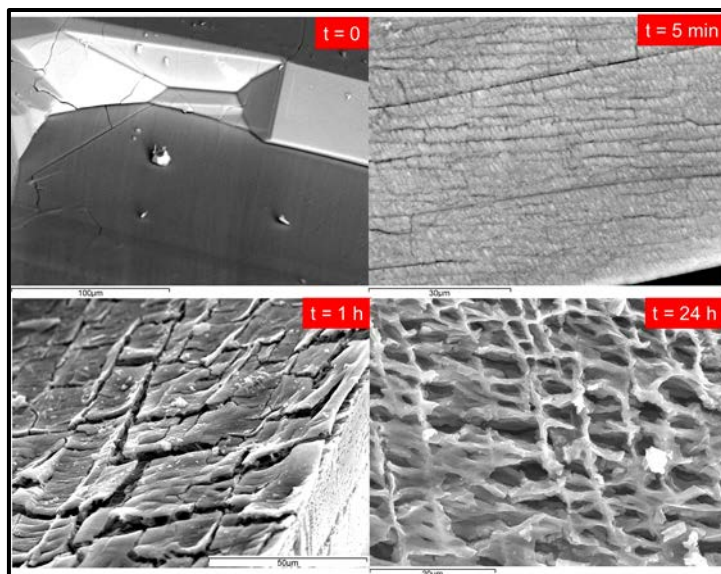
una interfaz sustrato-lámina de espesor aproximado entre 0.5-1 nm, que contribuye a la discrepancia en la altura obtenida por AFM bajo las condiciones de preparación de muestra y caracterización al aire realizadas en este experimento. Este efecto ha sido observado en otros materiales 2D, con el grafeno como caso paradigmático donde las alturas de AFM para láminas individuales se encuentran en el rango de 0.8-1.5 nm<sup>61</sup>, mucho mayor que la distancia interplanar del grafito (0.34 nm).

Aunque la exfoliación del compuesto no se completa hasta los cuatro días en el disolvente, la inmersión de los cristales de polímero en agua genera, de forma casi inmediata, una suspensión policristalina de  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , tal y como muestran las fotografías tomadas durante el proceso (figura 4.10.a), donde el distinto grado de delaminación producido también puede ser inferido de las diferencias observadas en el efecto Tyndall (figura 4.10.b) que exhiben las suspensiones con distinto tamaño de material coloidal obtenidas para las distintas etapas de tratamiento.



**Figura 4.10.** Fotografías que muestran **(a)** la evolución con el tiempo de los monocristales de polímero en agua y **(b)** el efecto Tyndall observado en las suspensiones formadas al comienzo ( $t=1$  día) y final ( $t=4$  días) del proceso de exfoliación, evidenciando las diferencias en el tamaño del material coloidal obtenido en función del tiempo de exposición en el disolvente.

Adicionalmente, con el fin de observar cómo la exposición de los cristales a un gran exceso de agua afecta a su morfología, se evaluó el efecto macroscópico del disolvente directamente sobre la superficie del cristal mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 4.11 muestra varias micrografías adquiridas para diferentes tiempos de inmersión en agua, pudiendo observarse la evolución morfológica de la superficie del material no incorporado a la suspensión acuosa.



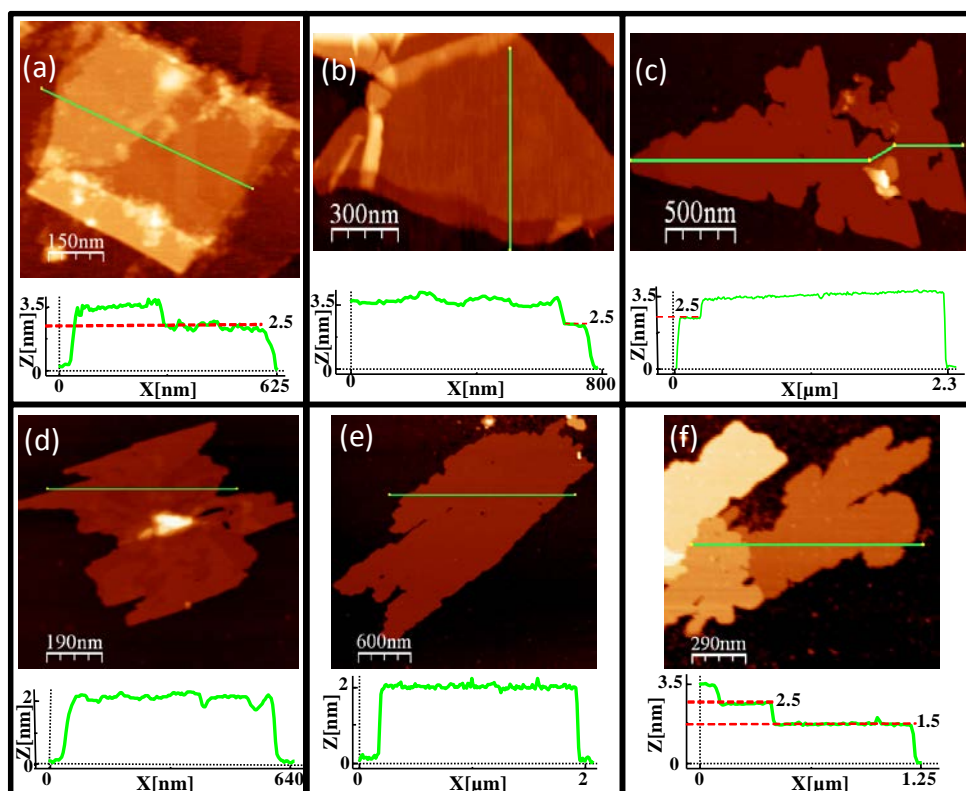
**Figura 4.11.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que muestran la evolución morfológica observada en la superficie de los cristales de polímero en función de su tiempo de inmersión en agua.

La imagen del cristal antes de su introducción en el disolvente se caracteriza por una superficie plana, aunque tras 5 minutos de inmersión ya se observan evidencias de la formación de prominentes microfracturas. Tras 1-5 horas en agua, la morfología del cristal experimenta una evolución más significativa, presentando una superficie rugosa en forma de escamas de delaminación. Finalmente, después de 24 horas de tratamiento la micrografía refleja la generación de una estructura tipo esponja. Mayores tiempos de exposición de los cristales en agua producen un material totalmente desagregado, inadecuado para continuar su caracterización por SEM. Los análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS) registrados durante el experimento fueron consistentes con la composición inicial del material, indicando que los cristales de polímero no experimentan una descomposición química durante su inmersión en el disolvente (figura C.3.1 del apéndice C3).

#### 4.2.3 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LÁMINAS MOLECULARES DE POLÍMERO AISLADAS EN SUPERFICIE

Basándonos en el fenómeno de exfoliación observado, decidimos extender el estudio de adsorción a diluciones obtenidas en la última etapa de delaminación (4 días en agua) sobre un sustrato de HOPG (grafito pirolítico altamente orientado), con el fin de desarrollar la caracterización espectroscópica de las láminas aisladas mediante XPS (espectroscopia de fotoemisión de rayos X).

De este modo, la deposición controlada por adsorción *drop-casting* del material coloidal generado proporcionó resultados similares para ambos sustratos (figura 4.12 y figura 4.13), organizándose láminas monoatómicas en las distintas superficies analizadas cuando los parámetros experimentales son ajustados adecuadamente (apéndice A.3).



**Figura 4.12.** Topografías de AFM de láminas individuales de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})_n]$ , obtenidas por inmersión de los cristales de polímero durante cuatro días en agua. El panel (a) corresponde a un sustrato de HOPG y el resto de paneles son estructuras adsorbidas en sustratos de mica. Nótese que la diferencia de altura entre las láminas es siempre de  $(1 \pm 0.1)$  nm excepto para la primera lámina en contacto con el sustrato, donde las alturas medidas por AFM varían entre 1.5-2.5 nm. Las imágenes están ordenadas siguiendo la evolución desde estructuras con ángulos bien definidos hasta aquellas que presentan bordes más irregulares.

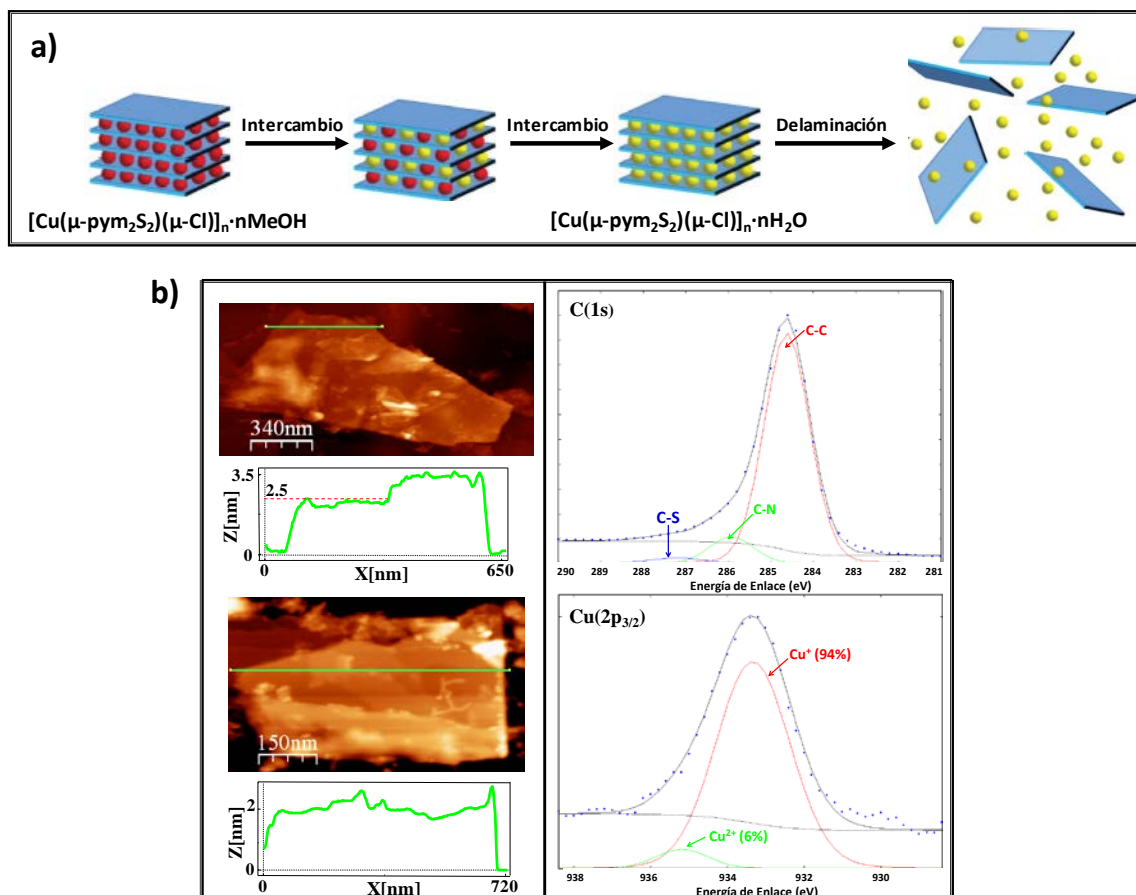
La caracterización morfológica realizada se representa en la figura 4.12, la cual se compone de varias topografías representativas adquiridas mediante AFM para las distintas muestras preparadas. La observación de terrazas con diferencias de altura correspondientes al espesor de una lámina individual de polímero ( $ca. 0.9 \pm 0.1$  nm) proporciona evidencias de la completa exfoliación del compuesto. La altura de la primera capa adsorbida en los sustratos varía entre 1.5-2.5 nm, pudiendo ser atribuido este aumento de espesor a débiles interacciones sustrato-lámina y/o a diferencias de hidrofobicidad entre el polímero y los sustratos de mica y HOPG estudiados, lo que genera un distinto espesor de la capa de agua adsorbida en las superficies expuestas al aire.

En este set de imágenes también puede apreciarse la amplia variedad de morfologías encontradas para las láminas aisladas en esta etapa de delaminación. Mientras que algunas estructuras presentan bordes bien definidos, con ángulos que se corresponden con las direcciones cristalinas ( $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta \sim 116^\circ$ ) del polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})_n]$  (figura 4.12.a y figura 4.12.b), otras manifiestan bordes más irregulares (figura 4.12.f). Estados intermedios del



proceso pueden observarse en la figura 4.12.c-e, donde algunos ángulos son todavía visibles aunque los bordes irregulares comienzan a aparecer en menor proporción.

Con el objetivo de realizar un análisis químico del nanomaterial obtenido tras el tratamiento de los cristales de polímero durante cuatro días en agua, se desarrolló la caracterización espectroscópica mediante XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) de las láminas moleculares adsorbidas en superficie (HOPG) en colaboración con la Dra. Eva Mateo-Martí (figura 4.13.b).



**Figura 4.13. (a)** Representación esquemática del método de delaminación asistida por disolvente desarrollado para la producción de láminas individuales de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ . **(b)** Imágenes de AFM y perfiles de altura (panel izquierdo) de láminas monoatómicas adsorbidas sobre HOPG junto con el espectro XPS (panel derecho) obtenido para las estructuras en superficie, mostrando las regiones de energía correspondientes a los átomos de C y Cu identificados.

El estudio llevado a cabo mostró tres contribuciones para el nivel 1s del carbono C(1s) a energías de enlace de 284.6, 285.9 y 287.2 eV, que pueden ser asignadas a las componentes C-C, C-N y C-S, respectivamente. Estos picos C(1s) son consistentes con aquellos obtenidos para material en volumen (figuras C.3.2 y C.3.3 del apéndice C3). A su vez, la energía de enlace del nivel  $2p_{3/2}$  del cobre Cu( $2p_{3/2}$ ) mostró dos componentes: una mayoritaria (94%) a 933.3 eV asignada a  $\text{Cu}^+$  y otra de menor magnitud (6%) a 935.2 eV correspondiente a  $\text{Cu}^{2+}$  que es

consecuencia de una oxidación parcial aunque minoritaria del cobre, observada en mayor proporción en el espectro de los cristales de polímero (86% Cu<sup>+</sup>/14% Cu<sup>2+</sup>).

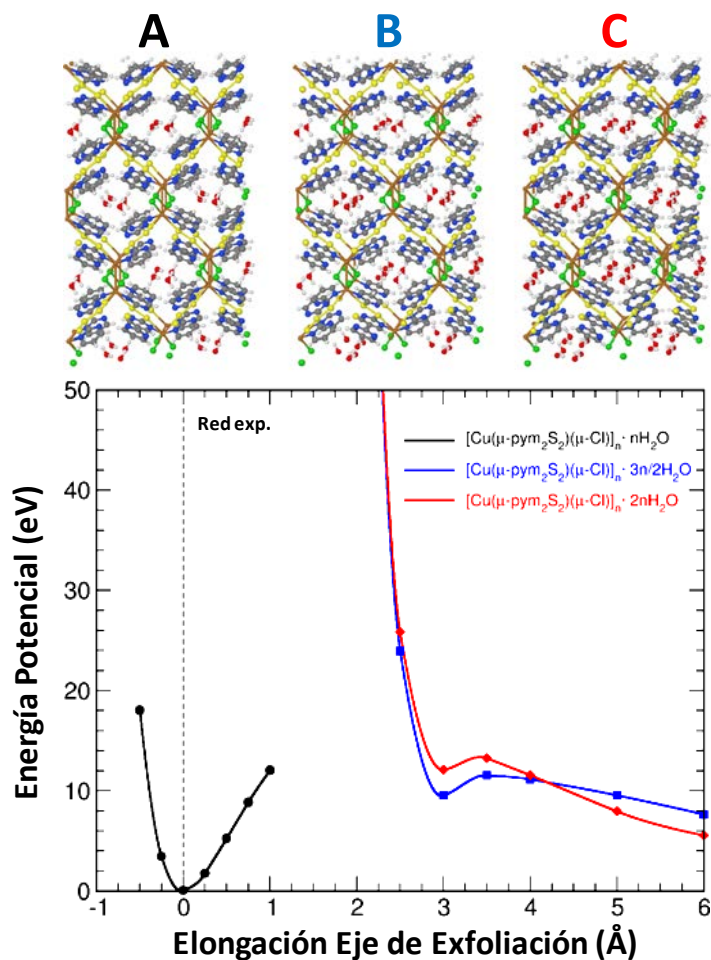
Estos resultados confirman que la composición química de las láminas individuales de polímero obtenidas se conserva tras su exfoliación y aislamiento en superficie y que el metal mantiene, sin cambios significativos, el mismo entorno de coordinación que aquel observado para los cristales de compuesto, demostrando la integridad estructural del nanomaterial producido.

#### **4.2.4 RACIONALIZACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA EXFOLIACIÓN ASISTIDA POR DISOLVENTE DEL POLÍMERO LAMINAR [Cu(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> nMeOH**

Con el propósito de analizar el modelo de delaminación observado experimentalmente para el compuesto en disolución acuosa debido a la inserción de moléculas de agua adicionales en las cavidades de la estructura, se diseñó un procedimiento teórico que nos permitiese evaluar este efecto.

Para ello, se tomaron las geometrías y redes experimentales de la estructura estable de polímero [Cu(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O, y para el mismo sistema con una y dos moléculas de agua adicionales (por celda unidad) en las cavidades. Las geometrías experimentales observadas en los dos últimos casos muestran un mismo incremento de 3 Å a lo largo del eje z con respecto a [Cu(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O, con el fin de acomodar las moléculas de agua adicionales en la estructura.

Para examinar el comportamiento energético del sistema a lo largo del eje de exfoliación (eje z) según aumenta el número de moléculas de agua dentro de las cavidades, una vez establecido el estado fundamental para estos tres sistemas, se realizaron cálculos teóricos de energía total DFT (teoría funcional de densidad) reduciendo y aumentando el parámetro de red a lo largo del eje de exfoliación mientras se mantienen constantes los otros dos parámetros cristalográficos.



**Figura 4.14.** El panel superior muestra el empaquetamiento cristalino de **(A)**  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , **(B)**  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 3/2n\text{H}_2\text{O}$  y **(C)**  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , visto a lo largo del eje de exfoliación (eje z). En el panel inferior se representa la energía potencial de elongación (en eV) a lo largo del eje de exfoliación, referida a la energía (total) de equilibrio de  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A), según aumenta el número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  dentro de las cavidades para  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 3/2n\text{H}_2\text{O}$  (B) y  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (C).

La elongación a lo largo del eje de exfoliación para el polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  reveló una posición de equilibrio muy estable con un profundo pozo de energía potencial alrededor del mínimo de energía, mostrando la elevada estabilidad del sistema (figura 4.14). Sin embargo, cuando se lleva a cabo el mismo procedimiento para los sistemas extra-hidratados  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 3/2n\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , el comportamiento energético cambia dramáticamente revelando una estabilidad local muy débil que inmediatamente se rompe debido a la presencia de moléculas de agua adicionales dentro de las cavidades. Así, para una elongación mayor de 1 Å, el modelo de energía empieza a manifestar la gran inestabilidad de estos sistemas, tendiendo en ambos casos a delaminarse. Puede apreciarse cómo la tendencia a la exfoliación es más pronunciada cuando el número de moléculas de agua dentro de las cavidades alcanza el máximo admitido para la estructura  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ .

Por tanto, se puede concluir que los cálculos DFT apoyan la evidencia experimental y el mecanismo propuesto de exfoliación espontánea del polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  dentro de un ambiente acuoso.

#### 4.2.5. CONCLUSIONES

La producción de láminas de espesor molecular basadas en MOFs puede suponer una oportunidad para generar nuevos materiales 2D con distintas funcionalidades que son creados por diseño químico.

En este sentido, aunque la exfoliación de polímeros de coordinación laminares mediante la aplicación de ultrasonidos había sido demostrada previamente, este trabajo representa el primer ejemplo de material laminar que puede ser completamente exfoliado mediante un suave proceso de interacción con las moléculas de disolvente. Este hecho resulta particularmente atractivo, pues genera láminas de espesor molecular y grandes dimensiones laterales con la ventaja estructural que puede representar la ausencia de energía adicional (como microondas o ultrasonidos) aplicada durante el proceso de exfoliación que pueda inducir defectos en el sistema.

Esta observación sin precedentes es consecuencia de la estructura del material de partida, caracterizada por débiles interacciones interlaminares y cavidades que presentan una amplia versatilidad hacia la captura de distintas especies, donde las moléculas de disolvente (MeOH) pueden ser intercambiadas por moléculas de agua manteniendo la cristalinidad del sistema.

El estudio realizado para el polímero  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  ha mostrado la capacidad del disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) para inducir su delaminación de un modo sencillo y reproducible, siendo investigada en detalle la dependencia que ejerce el tiempo de exposición de los cristales con las moléculas de agua en el procesado del material. Esto nos ha permitido abordar de forma racional la completa exfoliación del compuesto hasta láminas de espesor molecular mediante la inmersión de los cristales en agua durante un tiempo optimizado (cuatro días).

La caracterización morfológica del nanomaterial aislado de la suspensión y organizado en superficie ha demostrado que la exfoliación conduce a la obtención de láminas individuales de polímero. Asimismo, de acuerdo con el análisis espectroscópico realizado para las muestras en superficie, las láminas aisladas poseen una estructura consistente con el cristal de partida, confirmando la integridad del material obtenido tras su procesado y deposición.

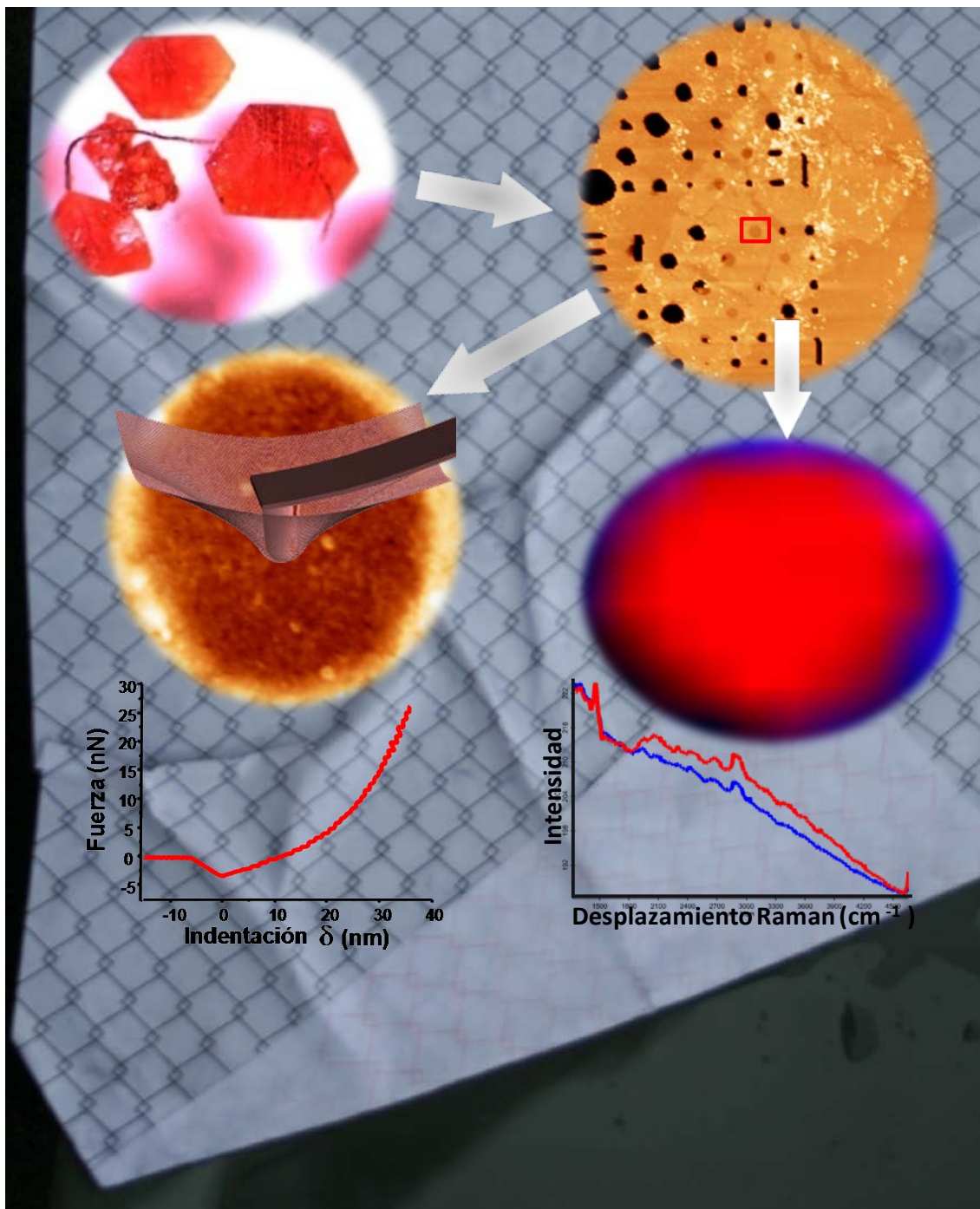
Los resultados alcanzados nos han permitido comprobar la efectividad y reproducibilidad del procedimiento desarrollado para la producción y aislamiento de láminas 2D de espesor desde varias a una única molécula y dimensiones laterales en el rango de las micras, que mantienen la integridad estructural del material inicial. Esta aproximación *top-down* proporciona una ruta alternativa basada en un proceso de bajo coste, eficiente, sencillo y suave en términos energéticos para futuras aplicaciones, que evita las potenciales complicaciones asociadas a las metodologías existentes.

A su vez, los cálculos teóricos realizados han confirmado la tendencia del disolvente para inducir la delaminación de este compuesto.

De este modo, este trabajo propone un nuevo método para la generación de láminas moleculares derivadas de MOFs, contribuyendo a la producción de potenciales materiales 2D alternativos estructuralmente diseñados.



### 4.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA DEL POLÍMERO $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ COMO MATERIAL 2D



**Representación que muestra el procesado, aislamiento y caracterización como material 2D del polímero metal-orgánico de cobre investigado.**



### 4.3.1 RESUMEN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Un aspecto fundamental que define a los materiales 2D es su existencia de forma estable en condiciones ambientales como entidades autónomas<sup>19</sup>. De este modo, para que las estructuras 2D de espesor nanométrico derivadas de cristales laminares puedan ser consideradas como "verdaderos" materiales 2D, debe ser demostrada su estabilidad mecánica mediante su aislamiento como membranas libremente suspendidas, independientemente del sustrato. La posibilidad de obtener una membrana de espesor molecular libremente suspendida ha suscitado un gran debate entre la comunidad de físicos, pues existían resultados termodinámicos que predecían un comportamiento inestable para estos materiales bidimensionales<sup>62</sup>

El grafeno ha representado el primer ejemplo de este tipo de sistemas<sup>1,2</sup>, y ha puesto fin al debate teórico. Lo que la termodinámica realmente prohíbe es la existencia de láminas bidimensionales infinitas pero no dice nada acerca de la existencia de membranas de tamaño finito. Para el caso particular del grafeno, su robusta estructura basada en fuertes enlaces covalentes facilita su existencia como "verdadero" material 2D. Más recientemente, se han mostrado distintos ejemplos de compuestos puramente inorgánicos aislados como materiales 2D incluyendo el óxido de grafeno<sup>63</sup>, BN<sup>64</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>65</sup> y distintas arcillas<sup>66</sup>, aunque todos ellos también presentan una notable fortaleza de enlace que proporciona una gran estabilidad a los sistemas.

En este punto la cuestión sin resolver trata acerca de la posibilidad de producir láminas libremente suspendidas de materiales basados en estructuras que están formadas por átomos conectados con enlaces más débiles, como por ejemplo los enlaces de coordinación de las redes laminares metal-orgánicas, ya que la menor fortaleza de enlace que presentan los MOFs puede suponer *a priori* una mayor inestabilidad mecánica para mantener la estructura 2D como una entidad autónoma. Sin embargo, en caso afirmativo, podría representar una alternativa prometedora hacia la generación de una gran variedad de materiales 2D bajo demanda, con distintas funcionalidades y arquitecturas que pueden ser diseñadas para una aplicación específica, en lugar de restringir el trabajo a los compuestos existentes.

Por tanto, el desafío de demostrar la capacidad de los MOFs para producir nuevos materiales 2D de diseño se basa en conseguir explorar la estabilidad y propiedades de las láminas aisladas como entidades autónomas libremente suspendidas. Para ello, debemos ser capaces de producir láminas de alta calidad cristalina y cuyas dimensiones permitan caracterizar inequívocamente estos aspectos. Este es un asunto de particular interés, no sólo desde un punto de vista científico sino también hacia sus potenciales aplicaciones como material en nanotecnología.

Con el objetivo de estudiar las propiedades mecánicas y otras propiedades físicas de las láminas derivadas del polímero de coordinación laminar poroso  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ , en esta investigación se han modificado las condiciones del experimento, realizando distintos avances que nos han llevado a producir, mediante exfoliación mecánica de los cristales de compuesto, láminas de enormes dimensiones laterales con un control sobre su espesor, que mantienen la estructura 2D del material de partida. Esto nos ha permitido, configurando

distintas variantes en el método de deposición, organizar por adsorción *dip-coating* las láminas de polímero obtenidas sobre un (nuevo) sustrato de SiO<sub>2</sub> en el que previamente se han definido mediante litografía óptica una variedad de motivos que nos permiten aislarlas en forma de membranas libremente suspendidas, siendo analizadas su estabilidad mecánica y propiedades físico-químicas como material 2D.

La caracterización morfológica de las láminas aisladas se ha llevado a cabo haciendo uso del AFM, permitiéndonos seleccionar las muestras más adecuadas para la investigación de sus propiedades.

El estudio mecánico de las láminas suspendidas se ha desarrollado mediante indentaciones con una punta de AFM en el centro del área suspendida. A su vez, las características espectroscópicas de las entidades 2D aisladas han sido evaluadas en función del espesor laminar usando la técnica de Microscopia Raman Confocal, siendo comparadas con aquellas obtenidas para el material en volumen. El análisis de las capacidades eléctricas locales del nanomaterial producido se ha realizado mediante EFM.

Todos los experimentos se han llevado a cabo en condiciones ambientales.

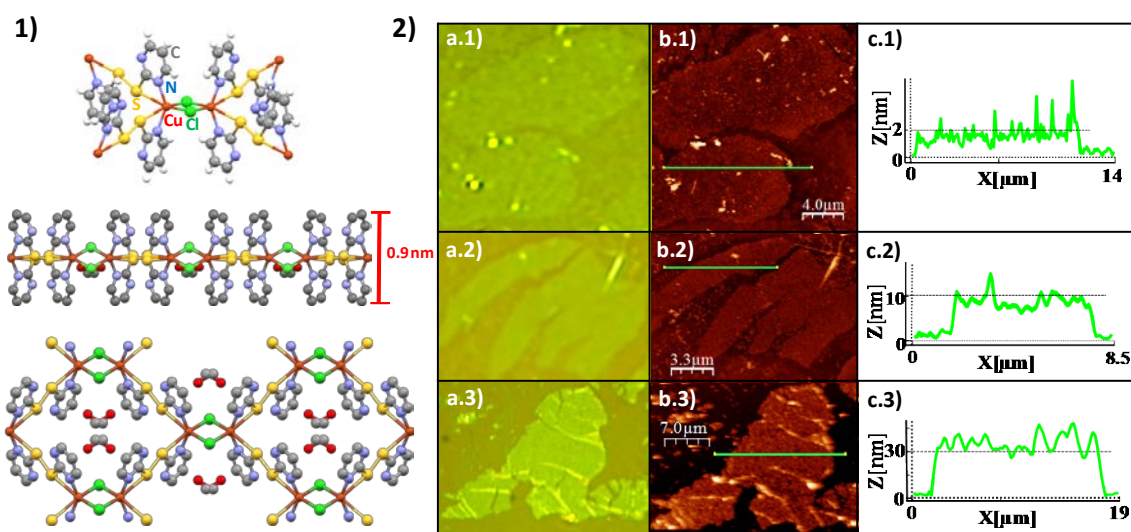
La caracterización integral realizada para el polímero objeto de estudio ha proporcionado evidencias experimentales del gran potencial de los polímeros metal-orgánicos laminares químicamente diseñados para generar materiales 2D alternativos.

### 4.3.2 PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE POLÍMERO DE ELEVADAS DIMENSIONES LATERALES. AISLAMIENTO EN SUPERFICIE Y COMO ENTIDADES LIBREMENTE SUSPENDIDAS

La obtención de láminas de polímero adecuadas para su posterior caracterización física y mecánica se ha llevado a cabo mediante la suspensión de los cristales de  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  en agua, seguida de un posterior tratamiento mediante ultrasonidos y centrifugación para conseguir una suspensión homogénea de estructuras 2D de dimensiones laterales mucho mayores que aquellas obtenidas con el método de simple disolución. La integridad del nanomaterial obtenido tras el proceso de sonicación fue confirmada mediante análisis de difracción de rayos X (figura C.4.1 del apéndice C4).

La producción de estas elevadas áreas guarda relación con el tamaño de los cristales de partida utilizados, cuya síntesis fue optimizada para aumentar sus dimensiones (*ca.* 125-60 X 45-80 X 35-70  $\mu\text{m}^3$ ) (apéndice C.5). Las mejoras realizadas en el tamaño de los cristales laminares combinadas con un control adecuado de los parámetros de exfoliación y centrifugación (concentración inicial de polímero, tiempo y potencia de ultrasonidos, velocidad, tiempo y temperatura de centrifugación), nos ha permitido preparar láminas de polímero de grandes dimensiones laterales, consiguiéndose un control sobre su espesor mediante el apropiado ajuste del tiempo de ultrasonidos aplicado durante el proceso de delaminación. El análisis estadístico de la distribución en el espesor caracterizado para los distintos tiempos de sonicación reflejó el control sobre la exfoliación y la obtención de nanomateriales homogéneos (figura A5 del apéndice A). A su vez, el aislamiento de las láminas producidas se realizó mediante una adsorción *dip-coating* de las suspensiones coloidales de polímero a temperatura ambiente sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> (300 nm), estableciendo las condiciones de deposición apropiadas (temperatura, grado de dilución, tiempo adsorción, velocidad de entrada y salida de la superficie en la disolución) para su organización en superficie (véase apéndice A.4 para detalles experimentales de exfoliación y deposición).

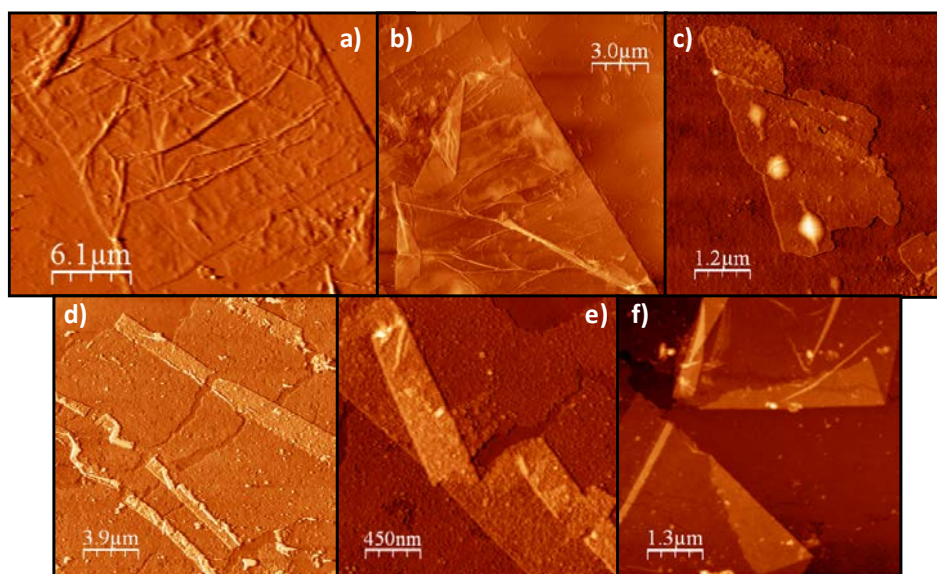
Una primera inspección de las superficies con un microscopio óptico permitió identificar láminas de elevadas dimensiones para las distintas muestras preparadas, que más tarde fueron examinadas mediante AFM para determinar el área y espesor de las mismas. La figura 4.15 muestra un ejemplo representativo de la relación entre las imágenes ópticas y las medidas de AFM adquiridas para láminas de polímero de distinto espesor, oscilando entre 2 y 30 nm de altura (de una a *ca.* 40 láminas), y dimensiones que superan los cientos de  $\mu\text{m}^2$ .



**Figura 4.15.** (1) Representación de los componentes básicos y estructura de una lámina de polímero  $[Cu(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  obtenida por difracción de rayos X. (2) Caracterización morfológica de láminas de compuesto organizadas sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Imágenes ópticas (a.1-a.3) y topografías de AFM (b.1-b.3) con sus perfiles de altura (c.1-c.3) que muestran el aislamiento de estructuras con distinto espesor, comprendiendo desde láminas individuales (2 nm, arriba), 14 láminas (10 nm, medio) hasta 48 láminas (30 nm, abajo).

El análisis por XPS de estas estructuras 2D depositadas en HOPG (figura 4.16.a/b) coincidió con los datos previamente obtenidos (figura C.3.2 y figura C.3.3 del apéndice C), confirmando que la composición del nanomaterial aislado se mantiene tras su exfoliación y organización en superficie.

A su vez, las características morfológicas observadas para las láminas aisladas por este método, como son arrugas, pliegues y burbujas (figura 4.16), proporcionaron señales indicativas de su naturaleza como entidad 2D, al ser similares a las que presenta el grafeno, donde la gran flexibilidad y bajo módulo de rigidez que le otorga su condición de material 2D le permite doblarse fácilmente sin producirse su ruptura<sup>19a,67</sup>.

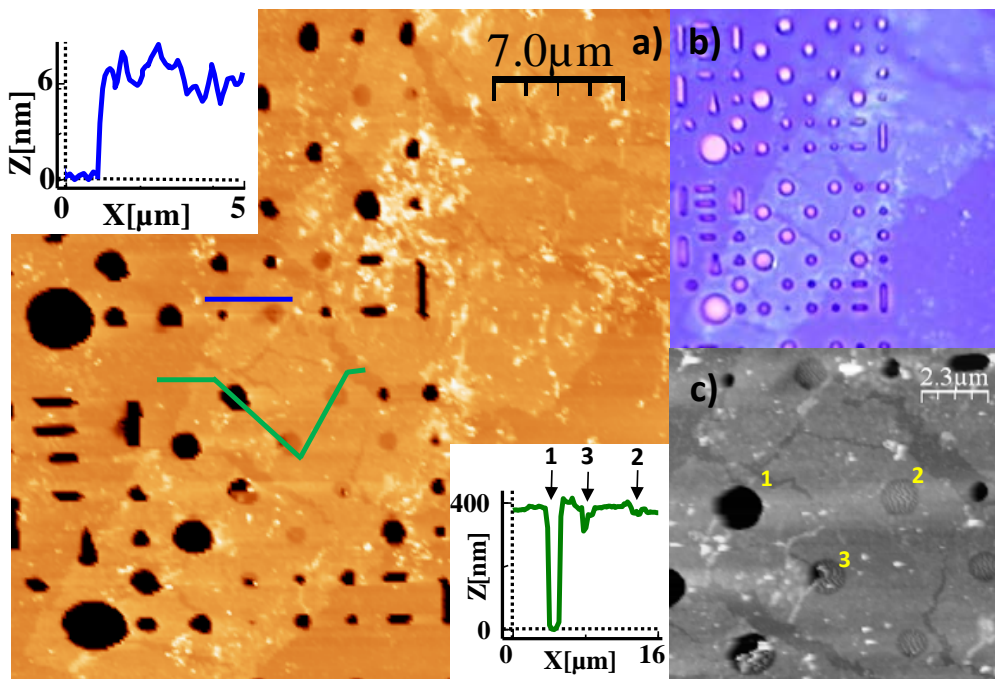


**Figura 4.16.** Topografías de AFM que muestran las típicas arrugas, pliegues, y burbujas encontradas en materiales 2D tales como grafeno y observadas para las láminas aisladas sobre HOPG (a,b) y SiO<sub>2</sub> (c-f), indicativas de su naturaleza bidimensional.

Estas indicaciones iniciales de material 2D encontradas para las láminas de polímero fueron confirmadas mediante la obtención de entidades 2D libremente suspendidas sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> (300 nm) que contienen agujeros litografiados de diámetros entre 0.5 y 3 μm y 400 nm de profundidad (imagen A.6 del apéndice A). Para ello se llevó a cabo una deposición *dip-coating* de las suspensiones acuosas de polímero a 55 °C. El aumento de la temperatura ayudó a reducir la tensión superficial del agua, minimizando la formación de meniscos en los agujeros y haciendo a la disolución ligeramente más volátil, lo que aumenta el porcentaje de láminas de polímero libremente suspendidas en los pozos. Asimismo, los sustratos fueron sometidos a un tratamiento con plasma de oxígeno para favorecer la adhesión de las nanoestructuras obtenidas. El adecuado ajuste de la velocidad de salida de los sustratos así como de la concentración de la disolución resultaron ser otros parámetros críticos para la suspensión de las láminas durante el proceso de deposición (véase apéndice A.4 para detalles experimentales).

De este modo, la inspección de los sustratos mediante microscopía óptica reveló la obtención de láminas de compuesto cubriendo varios agujeros (figura 4.17.b). Lo que es más importante, la existencia de láminas suspendidas implica que no se está produciendo la deposición aleatoria de un material desordenado ni ningún otro tipo de proceso de precipitación, sino que realmente se están delaminando los cristales de polímero. Otras evidencias del orden cristalino que presentan las láminas aisladas como entidades autónomas se obtuvieron desarrollando medidas de difracción de rayos X con incidencia rasante para las muestras en superficie (GIXRD por sus siglas en inglés, *Grazing Incidence X-ray Diffraction*), en colaboración con la Dra. Fabiola Liscio (figura C.4.2.b del apéndice C).

Las imágenes de AFM adquiridas (figura 4.17.a y 4.17.c) confirmaron esta observación, proporcionando una distribución de alturas para las láminas de polímero de entre 4-8 nm (de 5 a 10 capas) con dimensiones laterales de *ca.* 300-3600  $\mu\text{m}^2$ .



**Figura 4.17. Caracterización morfológica de láminas de polímero suspendidas en un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> con agujeros litografiados.** (a) Topografía de AFM donde puede observarse una entidad 2D autónoma de elevadas dimensiones suspendida en diversos pozos (400 nm de profundidad). La imagen muestra la lámina cubriendo varios agujeros y los perfiles de altura tomados a lo largo de la misma sobre el sustrato de SiO<sub>2</sub> (línea azul) y sobre los pozos (línea verde), enseñando las áreas donde la estructura se encuentra suspendida (2,3) y no suspendida (3). Nótese cómo en este último caso la lámina colapsa por completo. El porcentaje de agujeros cubiertos es aproximadamente del 46%. (b) Imagen de microscopía óptica adquirida para la misma zona que la mostrada en (a). (c) Zoom de la imagen de AFM que exhibe en detalle un agujero no cubierto (1), totalmente cubierto (2) y parcialmente cubierto (3) por la lámina de polímero.

Adicionalmente, las topografías de AFM mostraron agujeros donde las láminas se encuentran perfectamente suspendidas y otros donde colapsan totalmente, probablemente como consecuencia de las fuerzas capilares generadas durante el proceso de secado del disolvente durante su evaporación. El elevado porcentaje de agujeros con entidades 2D suspendidas indica la gran tendencia que presentan estas grandes láminas de polímero para resistir dichas fuerzas (*ca.* 50 %). De hecho, si una suspensión acuosa de óxido de grafeno se deposita en una superficie agujereada mediante adsorción *drop-casting*, las láminas también exhiben una tendencia similar a colapsar debido a las fuerzas capilares introducidas por el método de deposición desde disolución<sup>63b</sup>. Este es un hecho bastante sorprendente, pues es de esperar una mayor resistencia mecánica para el caso del óxido de grafeno que para el del polímero de coordinación. Tentativamente relacionamos esta observación con diferencias de hidrofiliidad de ambos materiales.

Estos resultados reflejan que las láminas aisladas son mecánicamente estables para extenderse sobre los agujeros, proporcionando información cualitativa sobre la robustez del sistema que más adelante será examinada mediante su caracterización mecánica.

### 4.3.3 ESTUDIO MECÁNICO DE LÁMINAS DE POLÍMERO SUSPENDIDAS

La estabilidad mecánica es una característica fundamental de los materiales 2D. Debido a que las propiedades mecánicas son sensibles a los defectos del nanomaterial, éstas pueden ser usadas como un indicador de la integridad estructural y estabilidad de las entidades producidas en condiciones ambientales hacia sus potenciales aplicaciones como material 2D y fabricación de dispositivos<sup>52</sup>.

La caracterización mecánica de las láminas suspendidas se desarrolló llevando a cabo experimentos de nanoindentación con una punta de AFM en el centro del área suspendida<sup>6</sup>, obteniéndose curvas de fuerza aplicada frente a la deformación del material usando como referencia indentaciones sobre el sustrato rígido (véase apéndice C.6). Para realizar las medidas se seleccionaron sólo aquellas membranas que mostraban una superficie plana y homogénea (sin arrugas, pliegues o burbujas).

La figura 4.18.a muestra una representación esquemática del experimento realizado. La carga aplicada por la punta de AFM puede ser considerada como una fuerza puntual que produce una indentación  $\delta$  dada por:

$$F(\delta) = \pi T \delta + \frac{E h q^3}{a^2} \delta^3 \quad (1)$$

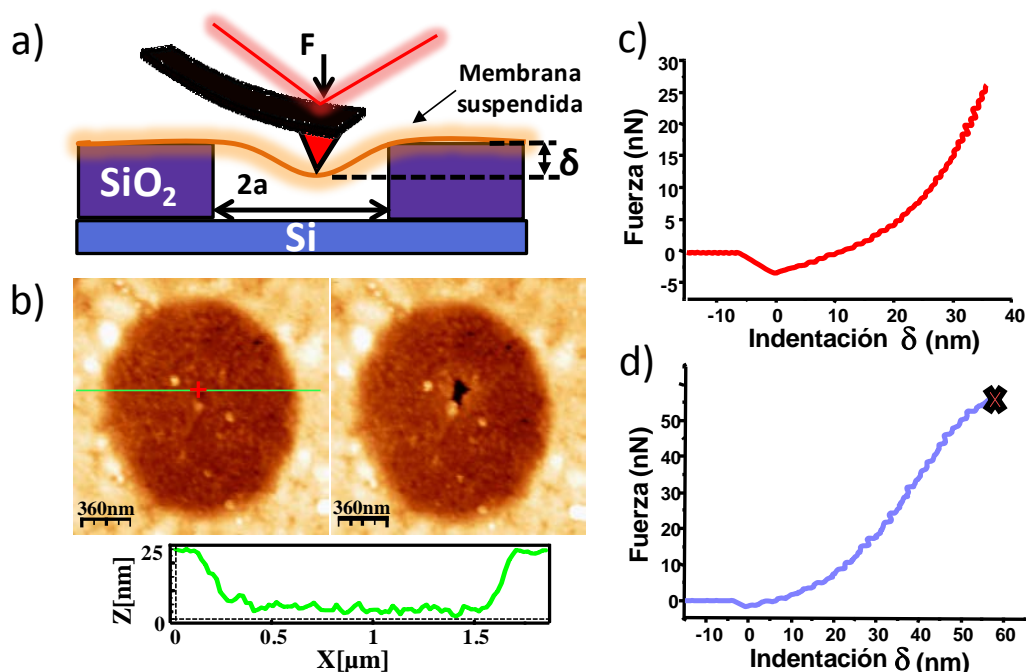
Donde  $F$  es la fuerza aplicada,  $\delta$  es la indentación en el punto central,  $T$  es la pretensión acumulada en la lámina durante el procedimiento de preparación,  $q$  es una constante adimensional  $\cong 1$ ,  $h$  es el espesor laminar (caracterizado mediante AFM) y  $a$  es el radio del agujero.  $E$  es el módulo de Young, un parámetro fundamental que caracteriza la elasticidad de un material.

Con el fin de determinar las propiedades elásticas de las láminas de polímero, se adquirieron curvas de carga/descarga aplicando pequeñas indentaciones (bajas fuerzas) con la punta de AFM. Antes de llevar a cabo las medidas, las membranas fueron escaneadas mediante AFM confirmando la presencia de estructuras suspendidas adheridas a los agujeros verticales aproximadamente a 25 nm de profundidad (figura 4.18.b izquierda), siendo posteriormente posicionada la sonda en el centro del área suspendida.

Para cada membrana estudiada se repitieron varios ciclos de carga/descarga, observándose el solapamiento de ambas curvas para todas las medidas realizadas. La ausencia de histéresis en las distintas curvas obtenidas indica que se está produciendo una deformación totalmente elástica del material y demuestra un comportamiento completamente reversible bajo las

condiciones estudiadas. La pendiente de las curvas no cambió tras varias deformaciones, probando la ausencia de daño permanente en la estructura, cuyo estado fue examinado analizando su topografía tras cada indentación mediante AFM. La figura 4.18.c muestra una curva  $F(\delta)$  representativa de la deformación del material.

La colección de datos registrados a partir de las curvas obtenidas para las distintas membranas caracterizadas fueron ajustados a la ecuación (1), proporcionando valores de  $E_{2D} = 5 \pm 0.5$  GPa y  $T = 0.12 \pm 0.09$  N m<sup>-1</sup>. La ecuación utilizada ofrece una buena aproximación para determinar la respuesta elástica de las láminas de polímero, ya que el radio de la punta (~25 nm) es mucho menor que el radio del agujero (~1000 nm) usado para suspender las estructuras en los experimentos.



**Figura 4.18. Caracterización mecánica de láminas de polímero suspendidas.** (a) Representación esquemática del experimento de nanoindentación llevado a cabo en una membrana de MOF suspendida. (b) Imágenes de AFM de un agujero del sustrato cubierto por la lámina de polímero (1  $\mu\text{m}$  de diámetro) y la misma membrana fracturada tras la indentación. La gráfica se corresponde con el perfil topográfico tomado a lo largo de la línea verde de la imagen, confirmando la presencia de una estructura suspendida a 25 nm de profundidad. (c) Resultados del análisis de respuesta elástica para una lámina de MOF suspendida, mostrando una curva representativa de fuerza aplicada frente a la deformación del material. (d) Resultados de las pruebas de fractura de la lámina de MOF suspendida donde puede observarse una curva típica de la fuerza de ruptura del nanomaterial (la carga de fractura se indica mediante la marca "X").

A su vez, la fortaleza de las láminas fue evaluada aplicando elevadas cargas sobre las membranas para producir su ruptura (figura. 4.18.d). Para ello, se realizó el mismo procedimiento experimental descrito pero configurando dos variantes para determinar la fuerza de ruptura o estrés máximo en el punto central del área suspendida:



- i. una vez registrados los datos de las propiedades elásticas de la membrana, se realiza una nueva indentación a mayor fuerza.
- ii. sólo se realiza una única indentación de elevada carga sobre la membrana.

Las imágenes de AFM adquiridas tras el proceso confirmaron la fractura de las membranas estudiadas (figura 4.18.b derecha).

Los dos protocolos señalados proporcionaron resultados similares, mostrando que las medidas elásticas realizadas sobre la estructura no produjeron ningún tipo de daño en la misma.

Para estimar la tensión de ruptura del nanomaterial se aplicó una expresión analítica que relaciona el estrés máximo de una membrana, adherida de forma circular e indentada con un material de geometría esférica, con la fuerza aplicada:

$$\sigma^* = \sqrt{\frac{F_0 E}{\pi h R}} \quad (2)$$

Donde  $R$  es el radio de la punta de AFM. La fuerza de ruptura del material es básicamente función del radio de la punta de AFM usada en el experimento e independiente del tamaño del agujero, debido a la elevada concentración de estrés acumulada bajo la punta. Por ello, para examinar la fractura del material se utilizaron dos puntas de distinto material y radio (25 y 15 nm), obteniéndose tensiones de ruptura similares para ambos casos (véase figura C.6.3 del apéndice C.6).

De este modo, analizando los distintos datos registrados mediante la ecuación (2) se midieron fuerzas de ruptura de *ca.*  $F_0 = 40\text{-}50$  nN, proporcionando valores para la tensión de ruptura de las láminas de polímero de  $\sigma^* = 1 \pm 0.4$  GPa. Debido a que el modelo utilizado asume una elasticidad lineal del material, este valor tiende a sobreestimar la fortaleza medida en el polímero estudiado.

Los cálculos teóricos DFT (Teoría Funcional de Densidad) realizados en colaboración con el Dr. José I. Martínez para el sistema analizado, resultaron en valores de módulo de Young que oscilan entre  $E = 3.4$  GPa para una lámina individual de polímero sin moléculas de disolvente, hasta  $E = 4.1$  GPa cuando éstas son consideradas<sup>68</sup> (tabla C7 del apéndice C), siendo bastante consistentes con los  $\sim 5$  GPa encontrados en los resultados experimentales.

La tabla 1 pone en perspectiva los resultados obtenidos, comparando los valores de  $E$  que exhiben distintos materiales 2D. Así, el módulo de Young medido para el MOF estudiado es el más bajo publicado, siendo aproximadamente 200 veces menor que aquel medido para el grafeno pristino. La tensión de ruptura sigue una tendencia similar, siendo 150 veces menor que aquella obtenida para grafeno. Aún así, ha sido posible suspender láminas de polímero de espesor nanométrico desde disolución, donde las fuerzas capilares tienden a colapsar las membranas.

Material	Valor $E$ (GPa)	Referencia
Grafeno	800-1000	6,69
MoS <sub>2</sub>	350-450	65
Nitruro de Boro	250	64
Óxido de grafeno	200	63
Nanoláminas de carbono	10-50	70
Arcillas	20	66
[Cu( $\mu$ -pym <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )( $\mu$ -Cl)] <sub>n</sub>	5	Este trabajo

**Tabla 1.** Módulos de Young de diferentes materiales 2D.

Por tanto, en contra de lo que se podría esperar, la fortaleza de enlace que presenta este sistema es suficiente como para mantener la estructura 2D de las láminas como entidades autónomas mecánicamente estables, representando el primer ejemplo de MOF aislado y caracterizado como material 2D.

#### 4.3.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LÁMINAS DE POLÍMERO COMO MATERIAL 2D

Una vez conseguido el aislamiento de entidades de polímero de elevadas dimensiones como material 2D, el estudio de propiedades físicas adicionales es un asunto de gran interés y nunca ha sido demostrado para láminas de materiales laminares metal-orgánicos de espesor molecular/nanométrico.

Por tanto, ya que los cristales de partida exhiben características fotoluminiscentes y semiconductoras, decidimos estudiar si estas propiedades se mantienen en las láminas aisladas. Las elevadas dimensiones de las entidades producidas facilitan la identificación y localización de las mismas en el sustrato mediante un microscopio óptico para su posterior análisis mediante AFM, y permitirán realizar una apropiada caracterización física del nanomaterial.

Con el fin de evaluar las *propiedades eléctricas* de las láminas aisladas, y dado que el material de partida muestra valores de conductividad muy bajos, antes de llevar a cabo medidas de conducción directa se procedió a examinar la densidad de carga presente en las nanoestructuras mediante EFM (microscopía de fuerzas electrostáticas).

Hasta ahora, la caracterización eléctrica de las estructuras moleculares obtenidas se ha llevado a cabo mediante experimentos donde la punta de AFM es un componente activo en las medidas de transporte, actuando como electrodo (C-AFM). Sin embargo, existen otros tipos de montaje donde la sonda puede ser utilizada para medir las fuerzas electrostáticas que se

generan entre una punta conductora y la muestra cuando entre ellas se aplica una diferencia de potencial, y se conoce como microscopía de fuerzas electrostáticas<sup>71</sup>. Esta diferencia de potencial crea un campo eléctrico entre ambas que está relacionado con la densidad de carga presente en la muestra. A su vez, el campo eléctrico genera una fuerza sobre la punta, midiéndose el efecto del mismo sobre la oscilación de la micropalanca.

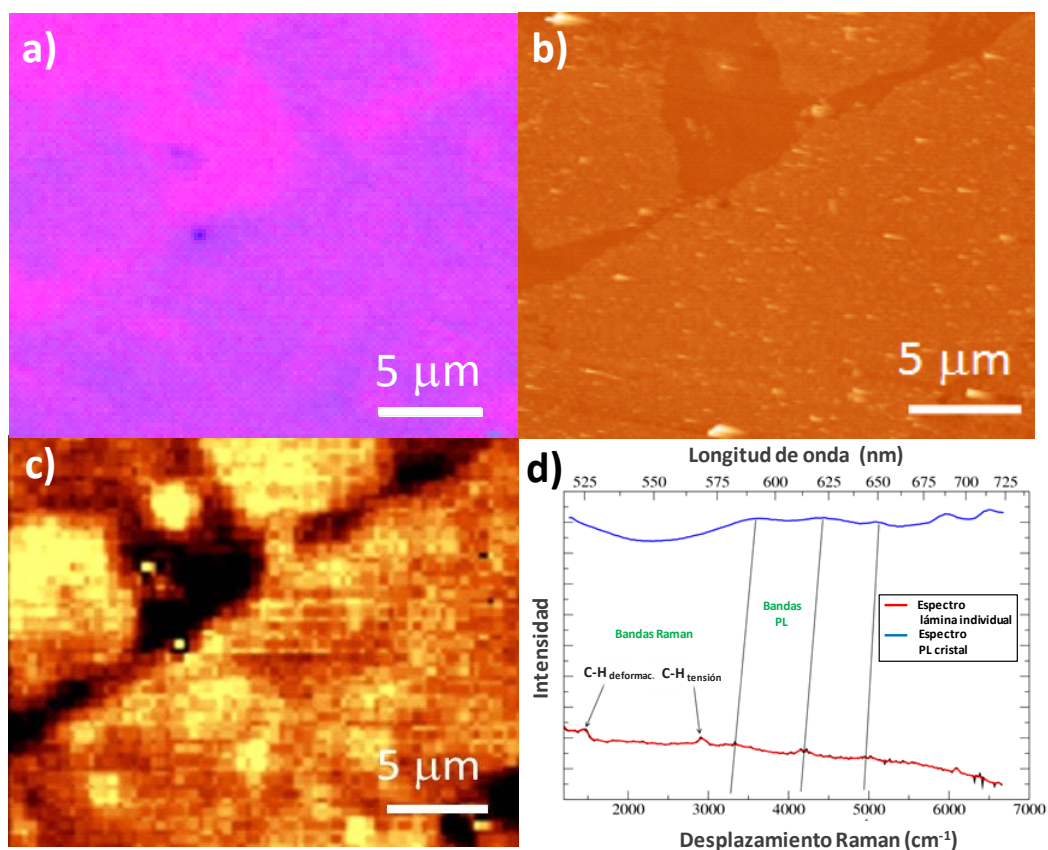
De este modo, esta técnica resulta muy útil para realizar de un modo sencillo un primer análisis de las propiedades eléctricas locales de los materiales. Debido a que las medidas de gradiente de fuerza electrostática son sensibles a la distribución de carga inicial de la muestra y a la movilización local de cargas libres inducida en la muestra por la punta de AFM cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambas, éstas pueden ser usadas como una indicación de las capacidades conductoras del material analizado.

Lamentablemente el estudio electrostático realizado (apéndice C.8) proporcionó señales de polarización de carga demasiado bajas como para esperar transporte eléctrico en el sistema a escala nanométrica, lo que restringió su posterior caracterización mediante AFM de conducción (C-AFM).

A su vez, las *propiedades ópticas* del nanomaterial fueron investigadas por microscopía Raman confocal en colaboración con el Dr. Benjamin Horrocks. Para ello, del mismo modo que en los ejemplos anteriores, con la ayuda de un microscopio óptico se seleccionaron los candidatos más adecuados para su análisis espectroscópico. Posteriormente, las láminas fueron caracterizadas por AFM con el fin de determinar el espesor de las mismas, y, por tanto, el número de capas del que están formadas. Una vez localizada e identificada la estructura a examinar, se obtuvieron imágenes espectrales realizando un barrido mediante el rastreo con un láser enfocado en el área seleccionada de la muestra. Cada imagen se corresponde con  $10^4$  espectros individuales y la escala de color se determina por integración del espectro promedio obtenido a partir de los píxeles de la imagen confocal a un cierto rango de desplazamiento Raman.

De este modo, se registraron datos espectrales con una resolución espacial de las láminas de polímero aisladas, permitiendo realizar una comparación directa de las imágenes Raman confocales con las topografías de AFM e imágenes ópticas obtenidas para la nanoestructura analizada.

La figura 4.19.c muestra una imagen de emisión de varias láminas de polímero de grandes dimensiones tras ser excitadas con un láser de iones de Argón de  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm. Las mismas estructuras 2D pueden ser claramente identificadas en las imágenes ópticas (figura 4.19.a) y de AFM (figura 4.19.b) adquiridas. El análisis de altura de las entidades caracterizadas reveló que se corresponden con láminas individuales de compuesto (altura *ca.* 2 nm). El espectro Raman de emisión medio obtenido a partir de las imágenes confocales registradas para la muestra 4.19.a/b se expone en la figura 4.19.d, siendo comparado con el espectro de luminiscencia que presentan los cristales de compuesto (obtenido utilizando una lámpara de arco de Xenon de  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm).

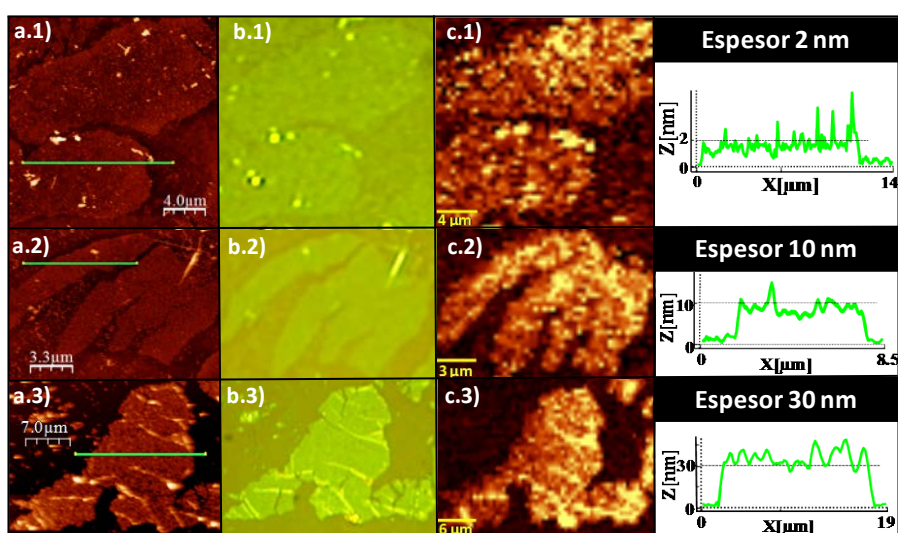


**Figura 4.19. Caracterización óptica de láminas individuales de polímero.** (a) Imagen óptica y (b) topografía de AFM de que muestra un zoom de las láminas individuales de polímero de grandes dimensiones adsorbidas sobre SiO<sub>2</sub>. (c) Imagen confocal de las mismas estructuras mostradas en (a) y (b). La imagen representa la luz reflejada para un desplazamiento Raman de 100 cm<sup>-1</sup>. (d) Espectro Raman de emisión obtenido para las láminas individuales organizadas en el sustrato ( $\lambda_{exc} = 488$  nm) comparado con el espectro de fotoluminiscencia de los cristales de polímero ( $\lambda_{exc} = 395$  nm). El eje X se muestra como el desplazamiento Raman obtenido respecto a la luz incidente ( $\lambda_{exc} = 488$  nm) y como número de onda para señalar las características debidas a procesos Raman (desplazadas en función de la potencia del láser utilizado para su caracterización) y aquellas correspondientes a las bandas de fotoluminiscencia del material (independientes de la  $\lambda$  del láser). Los espectros individuales han sido escalados y compensados para mostrarlos en el mismo gráfico.

Los resultados obtenidos reflejaron propiedades fotoluminiscentes para las láminas individuales aisladas comparables a las encontradas para los cristales de polímero, si bien se observan similitudes así como diferencias entre ambos espectros. Particularmente, el espectro de los cristales muestra características luminiscentes a 680 nm y 720 nm que no aparecen en el espectro de las láminas de polímero, aunque pueden identificarse tres bandas a ca. 580 nm, 615 nm y 650 nm (señaladas mediante las líneas grises verticales de la figura 4.19.d) presentes en ambos espectros, que aparecen ligeramente desplazadas aproximadamente 5-10 nm hacia el azul para el caso de las entidades 2D aisladas. La identificación de una misma longitud de onda de emisión utilizando diferentes fuentes excitación ( $\lambda_{exc} = 395$  nm para el material en volumen frente a  $\lambda_{exc} = 488$  nm usada para las estructuras organizadas en el sustrato de SiO<sub>2</sub>) permite asignar estas características a transiciones asociadas a fotoluminiscencia. Algunas de estas bandas también fueron observadas con una fuente de excitación de 531 nm (figura 4.21 (iii)).

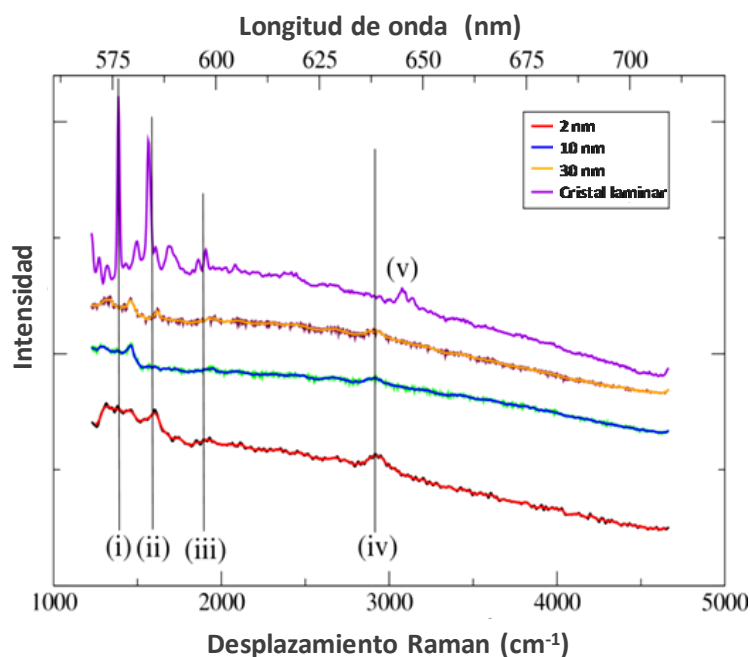
En la figura 4.19.d también pueden encontrarse bandas centradas a 526 nm ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ) y 569 nm ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) (características similares aparecen en la figura 4.21 (i) y (iv)) que pueden ser asignadas a procesos Raman descritos por los modos de deformación C-H y tensión C-H del compuesto y moléculas de disolvente asociadas. Cálculos teóricos DFT (teoría funcional de densidad) realizados para los modos de vibración del ligando de pirimidina en colaboración con el grupo del profesor Andrew Houlton (figura C7.2 del apéndice C) confirmaron que existen dos grupos de vibraciones alrededor de  $1470\text{ cm}^{-1}$  asociados a la combinación de los modos normales de deformación  $sp^2$  C-H y a los modos C-C o C-N del anillo (figura 4.21 (i) y (ii)).

Con el fin de explorar la dependencia de las propiedades ópticas observadas en función del número de capas de la nanoestructura, se extendió el estudio a las láminas aisladas de polímero de distinto espesor mostradas en la figura 4.15, con alturas comprendidas entre 2nm (lámina individual), 10 nm (ca. 14 láminas) hasta 30 nm (ca. 48 láminas), usando un láser Nd-YAG (Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:neodimio dopado con óxido de itrio y aluminio cristalino) de  $\lambda_{exc} = 531\text{ nm}$  para la obtención de las imágenes espectrales de las distintas muestras (figura 4.20).



**Figura 4.20. Caracterización óptica de estructuras 2D de polímero de distinto espesor aisladas sobre Si/SiO<sub>2</sub>.** (a1-a3) Topografías de AFM y perfil de altura adquirido a lo largo de la línea verde de la imagen que muestra espesores que comprenden: lámina individual (2 nm), 14 láminas (10 nm) y 48 láminas (30 nm). (b1-b3) Imágenes ópticas correspondientes a las entidades mostradas en (a). (c1-c3) Imágenes espectrales de emisión de las mismas laminas caracterizadas mediante la técnica de microscopía Raman confocal ( $\lambda_{exc} = 531\text{ nm}$ ).

Asimismo se realizó el análisis espectroscópico de los cristales de polímero utilizando la misma fuente de excitación, siendo comparadas las características obtenidas para los distintos casos.

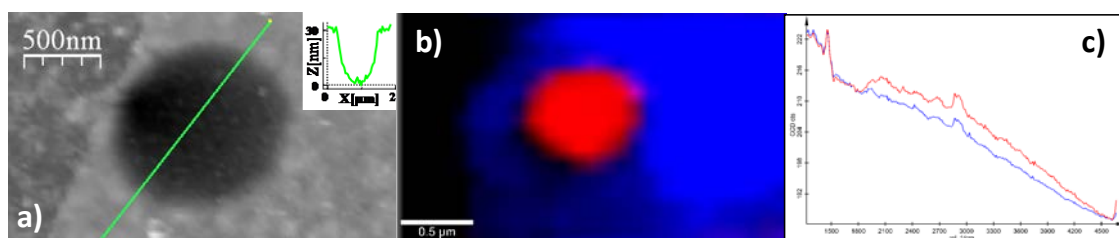


**Figura 4.21. Propiedades ópticas para láminas de distinto espesor molecular frente a los cristales de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ .** Espectro de Raman de emisión ( $\lambda_{\text{exc}} = 531 \text{ nm}$ ) del MOF 2D caracterizado en forma de cristal y como láminas aisladas de distinto espesor (2, 10 y 30 nm), mostrando la comparación de las características obtenidas en función del número de capas de la estructura. Los datos por debajo de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  están dominados por las características debidas al sustrato de Si y por tanto han sido omitidos. Los espectros de las láminas se obtuvieron a partir de las imágenes de emisión mostradas en la figura 4.20.c y su espesor fue caracterizado por AFM según reflejan las topografías de la figura 4.20.a.

Los distintos datos adquiridos se muestran en la figura 4.21. Se obtuvieron características similares a las previamente descritas para todas las muestras caracterizadas, si bien pudieron observarse más detalles Raman en los espectros registrados debido a que la mayor longitud de onda utilizada excita una menor fotoluminiscencia y a la mayor resolución del equipo empleado. Así, la combinación de los dos modos de vibración del ligando de pirimidina correspondientes a la deformación  $\text{sp}^2$  C-H y a los modos C-C o C-N del anillo se presentan aquí desdoblados en dos bandas (marcadas como (i) y (ii) respectivamente). Estas características aparecen afiladas en el espectro del cristal, manifestándose más anchas y débiles para las muestras con láminas aisladas de distinto espesor estudiadas. Esto puede ser entendido en términos de una pérdida parcial de simetría traslacional en estructuras de muy poco espesor. A su vez, la banda marcada como (iv) y su correspondiente característica de la figura 4.19.d, fue asignada a los modos Raman de tensión  $\text{sp}^3$  C-H. Dichos modos no se encuentran en el ligando pero indican la presencia de moléculas orgánicas, posiblemente metanol que permanece ocluido en las láminas, siendo conocido que la banda (ii) solapa con una característica similar del espectro Raman del metanol líquido<sup>72</sup>. A su vez, las bandas debidas a las tensiones  $\text{sp}^2$  C-H del ligando se observaron sólo en el cristal (v), pero una evaluación teórica de su intensidad relativa con respecto a las deformaciones C-H indicó que son demasiado débiles como para ser observadas en las láminas de polímero investigadas. La banda de fotoluminiscencia identificada para las muestras de distinto espesor se señala en la zona del espectro marcada como (iii). Este pico aparece ligeramente desplazado hacia el rojo

según aumenta el número de capas de las láminas, sin observarse ningún otro cambio significativo al aumentar el espesor laminar.

Finalmente, se obtuvieron más ejemplos de imágenes de fotoluminiscencia extendiendo la caracterización espectroscópica a las láminas de polímero suspendidas sobre los agujeros del sustrato.



**Figura 4.22. Caracterización óptica de entidades 2D de polímero libremente suspendidas. (a)** Topografía de AFM de una lámina de polímero suspendida adherida al agujero a 30 nm de profundidad, tal y como demuestra el perfil adquirido a lo largo de la línea verde de la imagen. **(b)** Imagen de fotoluminiscencia de la muestra suspendida mostrada en **(a)**, donde puede apreciarse tanto la emisión obtenida en la parte suspendida (rojo) como en la zona no suspendida de la estructura (azul). Estas imágenes confocales obtenidas mediante el barrido de la muestra con una  $\lambda_{exc} = 531 \text{ nm}$  resultan en los espectros mostrados en **(c)**. **(c)** Espectro Raman de emisión del área de la lámina adsorbida sobre el sustrato rígido (línea azul) y suspendida en el agujero (línea roja). El código de color está de acuerdo con la imagen espectral.

De este modo, pudo observarse que el espectro registrado en el área con las entidades suspendidas es cualitativamente el mismo, aunque con una ligera mayor intensidad, que aquel obtenido para la lámina adsorbida en la superficie de Si/SiO<sub>2</sub> y demás estructuras previamente analizadas en detalle, no siendo consecuencia de interacciones sustrato-lámina.

La investigación espectroscópica realizada ha mostrado que las propiedades ópticas de los cristales de polímero se mantienen tanto en las láminas de distinto espesor como en las entidades libremente suspendidas, en comparación con el material de partida. Esto es un aspecto que puede resultar interesante en términos de diseño de sistemas cuya relación estructura-propiedades se mantiene en la macro y nanoescala.

### 4.3.5 CONCLUSIONES

La diversidad estructural y funcional que ofrecen los polímeros de coordinación puede permitir el diseño de nuevos materiales 2D con diversas propiedades útiles para un amplio rango de aplicaciones, si bien su gran potencial como fuente de materiales 2D alternativos de diseño todavía no había sido demostrada.

En esta investigación se han producido y aislado láminas del polímero metal-orgánico  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})_n]_n$  *n*MeOH como material 2D, con áreas que superan los cientos de micras cuadradas y un excelente control sobre su espesor molecular, tal y como han confirmado las medidas de AFM realizadas para las muestras en superficie. Para ello, se ha llevado a cabo una sencilla metodología *top-down* basada en la exfoliación en fase líquida (LPE) de los cristales de partida y posterior organización del material coloidal por adsorción *dip-coating*, proporcionando la primera caracterización de las propiedades mecánicas y físicas de láminas basadas en MOFs.

Aunque la técnica de LPE es una aproximación general para la formación de láminas moleculares, no había sido probado como un procedimiento que diese acceso a obtener entidades suspendidas derivadas de compuestos metal-orgánicos, mostrándose aquí mediante la caracterización espectroscópica y por difracción de rayos X realizada sobre el nanomaterial generado la aplicabilidad del método para aislar láminas de polímero como material 2D que mantienen la estructura y composición del cristal de partida.

De este modo, las excelentes características de las láminas producidas (elevadas dimensiones y alta calidad cristalina) nos han permitido aislarlas como entidades libremente suspendidas y llevar a cabo su estudio mecánico mediante experimentos de nanoindentación con una punta de AFM. Hasta donde sabemos esta tesis refleja la primera suspensión de una membrana compuesta por un polímero de coordinación. Los resultados obtenidos han reflejado que las membranas de polímero exhiben el menor módulo de Young publicado para un material 2D (unas 200 veces menor que el del grafeno), aunque son suficientemente estables como para existir de forma autónoma en condiciones ambientales, independientemente del sustrato, lo cual es un aspecto importante para futura aplicaciones.

A su vez, la caracterización de las propiedades ópticas de las entidades aisladas ha mostrado una emisión en el rojo para el nanomaterial comparable a la del cristal de partida, que no varía significativamente con el número de capas de la estructura (si bien se ha observado un ligero desplazamiento hacia el azul según disminuye el espesor laminar), manteniéndose estas propiedades fotoluminiscentes en las membranas suspendidas. El análisis electrostático de las láminas obtenidas ha revelado señales de distribución de cargas libres muy bajas, siendo estas medidas totalmente consistentes con la limitada conductividad eléctrica que presenta el polímero en fase cristal.

Por tanto, este trabajo contribuye a probar la capacidad de los compuestos metal-orgánicos laminares para producir “verdaderos” materiales 2D alternativos, representando un ejemplo de material 2D cuyo diseño permite establecer una relación entre su estructura y propiedades de la macro a la nanoescala. Así, los resultados alcanzados nos han permitido explorar las



conocidas propiedades de los polímeros de coordinación pero en un nuevo escenario, hacia la potencial aplicación de láminas de MOFs como material en nanotecnología.

## BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4

- <sup>1</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**,306,666.
- <sup>2</sup> (a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat.Mater.* **2007**,6,183. (b) M. I. Katsnelson, *Mat.Today* **2007**,10,20. (c) A. K. Geim, *Science* **2009**,324,1530. (d) F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan,A. C. Ferrari, *Nat.Photonics* **2010**,4,611 (e) P. Avouris, *Nano Lett.* **2010**, 10,4285.
- <sup>3</sup> A. A. Balandin, *Nat.Mater.* **2011**,10,569.
- <sup>4</sup> (a) K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* **2007**,315,1379. (b) X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, *Nat.Nanotechnol.* **2008**,3,491. (c) A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, *Nano Lett.* **2011**,11,2396.
- <sup>5</sup> (a) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science* **2008**,320,1308. (b) F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y. R. Shen, *Science* **2008**,320,206.
- <sup>6</sup> C. Lee, X: Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**,321,385.
- <sup>7</sup> (a) Y. Zhu , S. Murali, W. Cai, X. Li , J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv.Mater.* **2010**,22,3906. (b) P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, *Mat.Today* **2012**,15,86. (c) X. Wan, Y. Huang, Y. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45,598. (d) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature* **2012**,490,192. (e) Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1113. (f) S. Yang, R. E. Bachman, X. FENG, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46,116. (g) C. Chung, Y-K. Kim, D. Shin, S-R. Ryoo, B. H. Hong, D-H. Min, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46,2211.
- <sup>8</sup> (a) Y-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H-Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**,327,662. (b) F. schwierz, *Nat.Nanotechnol.* **2010**,5,487. (c) Y-M. Lin, A. Valdés-García, S-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, K. A. Jenkins, *Science* **2011**,332,1294. (d) R. Cheng, J. Bai, L. Liao, H. Zhou, Y. Chen, L. Liu, Y-C Lin, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *PNAS* **2012**,109,11588.
- <sup>9</sup> (a) P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, *ACS Nano* **2010**,4,637. (b)T-H. Han, Y. Lee, M-R. Choi, S-H. Woo, S-H. Bae, B. H. Hong, J-H. Ahn, T-W. Lee, *Nat.Photonics* **2012**,6,105.
- <sup>10</sup> X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, *Nano Lett.* **2008**, 8,323.
- <sup>11</sup> S. Bae, H. Kim, Y.Lee, X. Xu, J-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Song, Y-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat.Nanotechnol.* **2010**,5,574..
- <sup>12</sup> P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, 8,1704.
- <sup>13</sup> (a) E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H-S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Lett.* **2008**, 8,2277. (b) S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Mullen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**,49,8408.
- <sup>14</sup> (a) M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, 8,3498. (b) M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R. B. Kaner, *Science* **2012**,335,1326. (c) X. Yang, C. Cheng, Y. Wang, L. Qiu, D. Li, *Science* **2013**,341,534.
- <sup>15</sup> F. Xia, T. Mueller, Y-M. Lin, A. Valdes-Garcia, P. Avouris, *Nat.Nanotechnol.* **2009**,4,839.
- <sup>16</sup> (a) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat.Mater.* **2007**,6,652. (b) Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson, *Nano*

*Lett.* **2009**,9,1472. (c) J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *ACS Nano* **2009**,3,301. (d) V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**,49,2154.

<sup>17</sup> (a) Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, K. Matsumoto, *Nano Lett.* **2009**,9,3318. (b) W. Yang, K. R. Ratinac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, F. Braet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**,49,2114. (c) T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N H Kim, J. H. Lee, *Biosens. Bioelectron.* **2011**, 26,4637.

<sup>18</sup> (a) T. R. Nayak, H. Andersen, V. S. Makam, C. Khaw, S. Bae, X. Xu, P-L. R. Ee, J.-H. Ahn, B. H. Hong, G. Pastorin, B. Ozyilmaz, *ACS Nano* **2011**,5,4670. (b) L. H. Hess, M. Jansen, V. Maybeck, M. V. Hauf, M. Seifert, M. Stutzmann, I. D. Sharp, A. Offenhäusser, J. A. Garrido, *Adv. Mater.* **2011**,23,5045. (c) V. C. Sanchez, A. Jachak, R. H. Hurt, A. B. Kane, *Chem. Res. Toxicol.* **2012**,25,15.

<sup>19</sup> (a) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**,446,60. (b) C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**,48,7752. (c) K. S. Novoselov, *Rev.Mod.Phys.* **2011**,83,837. (d) R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**,3,20. (e) Edit., *Nat.Chem.* **2014**,6,747.

<sup>20</sup> M. Peplow, *Nature* **2013**,503,327.

<sup>21</sup> (a) D. Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**,320,1170. (b) M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner *Chem. Rev.* **2010**, 110, 132 (c) S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Adv.Mater.* **2011**,23,2779. (d) S. Guo, S. Dong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**,40,2644. (e) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**,51,7640. (f) F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari, *Mat.Today* **2012**,15,564. (g) J. K. Wassei, R. B. Kaner, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46,2244

<sup>22</sup> (a) P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, *Nat.Mater.* **2008**,7,406. (b) K. Soo Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**,457,706. (c) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**,324,1312. (d) J. K. Wassei, M. Mecklenburg, J. A. Torres, J. D. Fowler, B. C. Regan, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *Small* **2012**,8,1415. (e) L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, H.-M. Cheng, *Nat.Commun.* **2012**,3,699. (f) L. Gao, G.-X. Ni, Y. Liu, B. Liu, A. H. Castro Neto, K. P. Loh, *Nature* **2014**,505,190.

<sup>23</sup> (a) C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* **2006**,312,1191. (b) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**,313,951. (c) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrli, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat.Mater.* **2009**,8,203. (d) V. Y. Aristov, G. Urbanik, K. Kummer, D. V. Vyalikh, O. V. Molodtsova, A. B. Preobrajenski, A. A. Zakharov, C. Hess, T. Hänke, B. Büchner, I. Vobornik, J. Fujii, G. Panaccione, Y. A. Ossipyan, M. Knupfer, *Nano Lett.* **2010**,10,992. (e) D. Deng, X. Pan, H. Zhang, Q. Fu, D. Tan, X. Bao, *Adv. Mater.* **2010**,22,2168.

<sup>24</sup> (a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718. (b) L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**,18,1472. (c) J. A. Martin-Gago, *Nat.Chem.* **2011**,3,11.(d) M. Treier, C. A. Pignedoli,

T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nat.Chem.* **2011**,3,61. (e) X.-H. Li, S. Kurasch, U. Kaiser, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**,51,9689.

<sup>25</sup> S. Fujii, T. Enoki, *Acc. Chem. Res.* **2013**,46,2202.

<sup>26</sup> (a) S. Park, R. S. Ruoff, *Nat.Nanotechnol.* **2009**,4,217. (b) J. M. Tour, *Nat.Mater.* **2014**,13,545.

<sup>27</sup> (a) Y Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Bligue, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat.Nanotechnol.* **2008**,3,563. (b) M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *JACS* **2009**,131,3611. (c) M. Lotya, P. J King, U. Khan, S. De, J. N Coleman, *ACS Nano* **2010**,4,3155. (d) K. R. Paton, *Nat.Mater.* **2014**,13,624.

<sup>28</sup> (a) S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2007**,7,3394. (b) D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat.Nanotechnol.* **2008**,3,101. (c) V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang<sup>1</sup>, R. B. Kaner, *Nat.Nanotechnol.* **2008**,4,25. (d) H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, *Macromolecules* **2010**,43,6515. (e) S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R. B. Kaner, *ACS Nano* **2010**,4,3845. (f) C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,43,291.

<sup>29</sup> (a) X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat.Nanotechnol.* **2008**,3,538. (b) R. Hao, W. Qian, L. Zhang, Y. Hou, *Chem. Commun.* **2008**,6576. (c) J. H. Lee, D. W. Shin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, V. E. Fedorov, Y. H. Kim, J-Y. Choi, J. M. Kim, J-B. Yoo, *Adv. Mater.* **2009**,21,1. (d) C-J. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J-H. Han, M-H. Ham, Z. Jin, S. Lin, G. L.C. Paulus, N. F. Reuel, Q. H. Wang, D. Blankschtein, M. S. Strano, *Nat.Nanotechnol.* **2011**,6,439.

<sup>30</sup> (a) J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**,19,3680. (b) J. Luo, J. KIM, J. Huang, *Acc.Chem.Res.* **2013**,46,2225.

<sup>31</sup> (a) S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *Small* **2010**,6,458. (b) U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**,6,864.

<sup>32</sup> (a) C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**,7,3499. (b) S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**,45,1558. (c) G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat.Nanotechnol.* **2008**,3,270.

<sup>33</sup> (a) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *PNAS* **2005**,102,10451. (b) Edt., *Nat.Nanotechnol.* **2012**,7,683. (c) S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J. E. Goldberger, *ACS Nano* **2013**,7,2898. (d) M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem.Rev.* **2013**,113,3766.

<sup>34</sup> (a) D. Golberg, *Nat.Nanotechnol.* **2011**,6,200. (b) J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**,331,568. (c) X. Zhang, Yi Xie, *Chem. Soc. Rev.* **2013**,42,8187. (d) F. Wang, X. Wang, *Nanoscale* **2014**,6,6398.

- <sup>35</sup> (a) J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, B. Büchner, *ACS Nano* **2010**,4,1299. (b) A. Nag, K. Raidongia, K. P. S. S. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *ACS Nano* **2010**,4,1539. (c) Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**,1,277. (d) Y. Gao, Y. Zhang, P. Chen, Y. Li, M. Liu, T. Gao, D. Ma, Y. Chen, Z. Cheng, X. Qiu, W. Duan, Z. Liu, *Nano Lett.* **2013**,13,3439.
- <sup>36</sup> (a) S. Ida, C. Ogata, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**,130,7052. (b) M. Osada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.* **2009**,19,2503. (c) T. Kim, E-J. Oh, A-Y. Jee, S. T. Lim, D. H. Park, M. Lee, S-H. Hyun, J-H. Choy, S-J. Hwang, *Chem. Eur. J.* **2009**,15,10752. (d) X. Liu, R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**,49,8253. (e) R. Ma, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2010**,22,5082. (f) M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2012**,24,210.
- <sup>37</sup> (a) Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**,50,11093. (b) Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**,7,699.
- <sup>38</sup> (a) C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, U. Maitra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**,52,2. (b) V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**,340,1420.
- <sup>39</sup> (a) K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**,20,2277. (b) M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* **2013**,5,263.
- <sup>40</sup> (a) J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. Dieter Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**,48,1030. (b) F. J. Uribe-Romo, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2012**,4,244.
- <sup>41</sup> (a) J. A. Rogers, M. G. Lagally, R. G. Nuzzo, *Nature* **2011**,477,45. (b) T. Govindaraju, M. B. Avinash, *Nanoscale* **2012**,4,6102.
- <sup>42</sup> (a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S-I Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**,43,2334. (b) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1257. (c) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**,1,695. (d) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**,112,675. (e) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**,341,1230444.
- <sup>43</sup> (a) A. P. Coté, A.I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**,310,1166. (b) S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**,47,8826. (c) E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**,2,672. (d) A. Nagai, Z. Guo, X. Feng, S. Jin, X. Chen, X. Ding, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2011**,2:536. (e) X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**,41,6010.
- <sup>44</sup> J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2013**,5,453.
- <sup>45</sup> (a) P. Rabu, M. Drillon, *Adv. Eng. Mater.* **2003**,5,189. (a) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2007**,36,770. (b) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1353.
- <sup>46</sup> (a) Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**,22,4120. (b) F. Gándara, F. J. Uribe-Romo, D. K. Britt, H. Furukawa, L. Lei, R. Cheng, X. Duan, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **2012**,18,10595. (c) M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**,52,2688. (d) S. Horike, D. Umeyama, S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2013**,46,2376. (e) P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,43,5913. (f) D. Sheberla, L. Sun, M. A. Blood-Forsythe, S. Er, C. R. Wade, C. K. Brozek, A. Aspuru-Guzik, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136,8859. (g) C. A. Fernandez, P. C. Martin, T. Schaef, M. E. Bowden, P. K. Thallapally, L. Dang, W. Xu, X. Chen, B. P. McGrail, *Sci. Rep.* **2014**,4,6114. (h) A. A.

Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Léonard, M. D. Allendorf, *Science* **2014**,343,66.

<sup>47</sup> (a) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1330. (b) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**,112,1126. (c) J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**,42,9232. (d) Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,43,5815.

<sup>48</sup> (a) J. R. Holst, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2010**,22,5212. (b) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**,329,424. (c) O. K. Farha, A. Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat.Chem.* **2010**,2,944. (d) O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J.Am.Chem.Soc.* **2012**, 134,15016.(e) H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**,336,1018.

<sup>49</sup> (a) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müllerb, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1284. (b) R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q-R. Fang, J-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**,253,3042. (c) S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**,23,249. (d) M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem. Eur. J.* **2011**,17,11372. (e) J. Della Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc.Chem.Res.* **2011**,44,957. (f) A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.* **2012**,5,9269. (g) V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,43,5994. (h) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,43,6062. (i) S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**,43,6116.

<sup>50</sup> (a) S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern, *Nat.Mater.* **2004**,3,229. (b) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**,437,671. (c) N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, J. V. Barth, *Top.Curr.Chem.* **2009**, 287,1. (d) M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, L. Porte, *J.Am.Chem.Soc.* **2011**,133,1203. (e) A. G. Slater, P. H. Beton, N. R. Champness, *Chem.Sci.*,**2011**,2,1440.

<sup>51</sup> (a) M Lackinger, W M Heckl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, 44,464011. (b) J. Méndez, M. F. López, J. A. Martín-Gago, *Chem.Soc.Rev* **2011**, 40, 4578. (c) C-Z. Guan, D. Wang, L-J Wan, *Chem. Commun.* **2012**,48,2943. (d) L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat.Chem.* **2012**,4,215.

<sup>52</sup> P. Payamyar, K. Kaja, C. Ruiz-Vargas, A. Stemmer, D. J. Murray, C. J. Johnson, B. T. King, F. Schiffmann, J. VandeVondele, A. Renn, S. Götzinger, P. Ceroni, A. Schütz, L-T. Lee, Z. Zheng, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **2014**,26,2052.

<sup>53</sup> (a) T. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2011**,50,7879. (b) Z. Zheng, C. S. Ruiz-Vargas, T. Bauer, A. Rossi, P. Payamyar, A. Schütz, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Macromol.Rapid.Commun.* **2013**,34,1670. (c) Z. Zheng, L. Opilik, F. Schiffmann, W. Liu, G. Bergamini, P. Ceroni, L-T. Lee, A. Schütz, J. Sakamoto, R. Zenobi, J. VandeVondele, A. D. Schlüter, *J.Am.Chem.Soc.* **2014**,136,6103.

<sup>54</sup> (a) P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Nat.Chem.* **2012**,4,287. (b) R. Bhola, P. Payamyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, B. T. King, *J.Am.Chem.Soc.* **2013**,135,14134. (c) P. Kissel, D. J. Murray, W. J. Wulftange, V. J.

- Catalano, B. T. King, *Nat.Chem.* **2014**,6,774. (d) M. J. Kory, M. Wörle, T. Weber, P. Payamyar, S. W. van de Poll, J. Dshemuchadse, N. Trapp, A. D. Schlüter, *Nat.Chem.* **2014**,6,779.
- <sup>55</sup> P. Amo-Ochoa, L. Welte, R. González-Prieto, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gómez-García, E. Mateo-Martí, S. Delgado, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Chem.Commun.* **2010**,46,3262.
- <sup>56</sup> I. Berlanga, M. L. Ruiz-González, J. M. González-Calbet, J. L. G. Fierro, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, *Small* **2011**,7,1207.
- <sup>57</sup> (a) P-Z. Li, Y. Maeda, Q. Xu, *Chem.Commun.* **2011**,47,8436. (b) I. Berlanga, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, , *Chem.Commun.* **2012**,48,7976. (c) J-C. Tan, P. J. Saines, E. G. Bithell, A. K. Cheetham, *ACS Nano* **2012**,6,615. (d) P. J. Saines, J-C Tan, H. H.-M. Yeung, P. T. Bartonb, A. K. Cheetham, *Dalton Trans.* **2012**,41,8585. (e) T. Araki, A. Kondo, K. Maeda, *Chem.Commun.* **2013**,49,552.
- <sup>58</sup> C. J. Simmons, M. Lundeen, K. Seff, *Inorg.Chem.* **1979**,18,3444.
- <sup>59</sup> (a) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781. (b) H. A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höppe, G. Steinfeld, C. Janiak, *Inorg.Chem.* **2009**,48,2166. (c) V. Wing-Wah Yam, K. Man-Chung Wong, *Chem.Commun.* **2011**,47,11579. (d) A. Gallego, O. Castillo, C. J. Gómez-García, F. Zamora, S. Delgado, , *Inorg.Chem.* **2012**,51,718. (d) G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem.Soc.Rev.* **2012**,41,115.
- <sup>60</sup> (a) G. Yang, J. P. Vesenska, C. J. Bustamante, *Scanning* **1996**,18,344. (b) J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, *Langmuir* **1997**,13,4699. (c) S. J. T. Van Noort, K. O. Van der Werf, B. G. De Grooth, N. F. Van Hulst, J. Greve, *Ultramicroscopy* **1997**,69, 117. (d) W. Zhuang, C. Ecker, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, P. Samorí, J. P. Rabe, *Macromolecules* **2005**,38,473. (e) B. Zhang, R. Wepf, M. Kröger, A. Halperin, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **2011**,44,6785. (f) B. Zhang, R. Wepf, K. Fischer, M. Schmidt, S. Besse, P. Lindner, B. T. King, R. Sigel, P. Schurtenberger, Y. Talmon, Y. Ding, M. Kröger, A. Halperin, A. D. Schlüter, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2011**,50,737.
- <sup>61</sup> C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2007**,7,2711.
- <sup>62</sup> N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **1968**,176,250.
- <sup>63</sup> (a) C. Gómez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2008**,8,2045. (b) J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2010**,4,6557.
- <sup>64</sup> L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2010**,10,3209.
- <sup>65</sup> A. Castellanos-Gómez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agrait, G. Rubio-Bollinger, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 772.
- <sup>66</sup> D. A. Kunz, E. Max, R. Weinkamer, T. Lunkenbein, J. Brey, A. Fery, *Small* **2009**,5,1816.
- <sup>67</sup> (a) T. Georgiou, L. Britnell, P. Blake, R. V. Gorbachev, A. Gholinia, A. K. Geim, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, *Appl. Phys. Lett.* **2011**,99, 093103. (b) K. Kim, Z. Lee, B. D. Malone, K. T. Chan, B. Alemán, W. Regan, W. Gannett, M. F. Crommie, M. L. Cohen, A. Zettl, *Phys. Rev. B* **2011**,83, 245433. (c) V. E. Calado, G. F. Schneider, A. M. M. G. Theulings, C. Dekker, L. M. K. Vandersypen, *Appl. Phys. Lett.* **2012**,101,103116.
- <sup>68</sup> E. Cadelano, L. Colombo, *Phys. Rev. B* **2012**,85,245434.
- <sup>69</sup> P. Li, Z. You, G. Haugstad, T. Cui, *Appl.Phys.Lett.* **2011**,98,253105.
- <sup>70</sup> A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. H. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Golzhauser, *Adv. Mater.* **2009**,21,1233.
- <sup>71</sup> P. Girard, *Nanotechnology* **2001**,12,485.

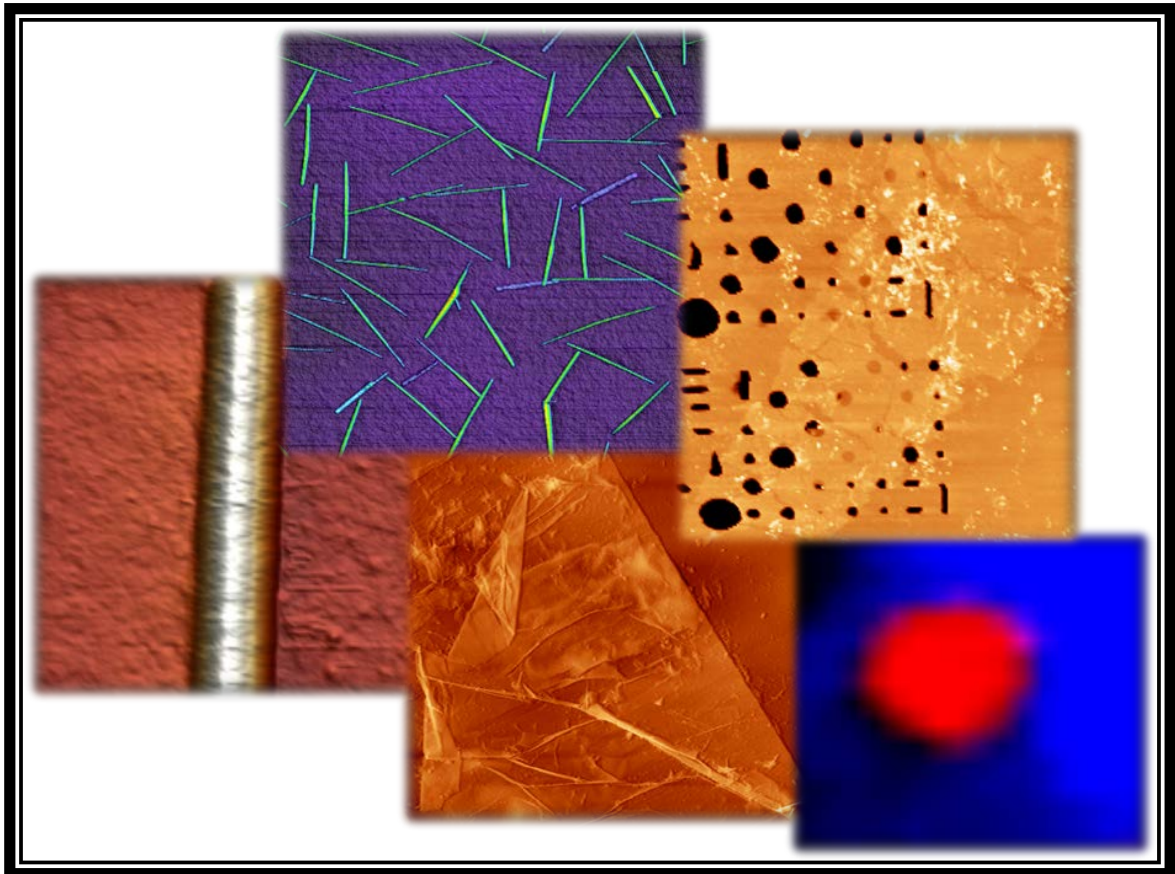
---

<sup>72</sup> <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>



## Capítulo 5

### CONCLUSIONES





La investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral incluye la producción, aislamiento organizado en superficie, caracterización morfológica y física de materiales moleculares basados en polímeros de coordinación mono y bidimensionales con propiedades de interés, con el objetivo de fabricar nanomateriales funcionales basados en estas supramoléculas. El AFM ha sido la principal herramienta utilizada para la caracterización en superficie de los nanomateriales generados, en combinación con otras técnicas que han aportado información complementaria a la obtenida con este microscopio.

Para la obtención y estudio de estos polímeros como material nanoestructurado desde la fase cristal se han desarrollado distintas metodologías dependiendo del tipo de compuesto analizado, dividiéndose la memoria en dos vertientes diferenciadas en función de la dimensionalidad del sistema investigado, cuyas principales aportaciones se resumen a continuación:

**(1) SISTEMAS 1D:** la primera vertiente del trabajo se ha centrado en el estudio del polímero MMX conductor  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ , siendo examinado como candidato a hilo o cable molecular. La organización en superficie del polímero monodimensional en la nanoescala se ha llevado a cabo siguiendo dos aproximaciones diferentes, que han aportado distinta información relevante para su potencial aplicación en electrónica molecular:

**(1.a)** La primera estrategia ha consistido en el crecimiento de nanoestructuras de polímero sobre distintos sustratos desde disolución.

Este procedimiento ha permitido establecer los factores que controlan el ensamblado molecular de estos sistemas a escala nanométrica, así como evaluar la influencia de la superficie en la organización de distintas arquitecturas de polímero.

Los resultados obtenidos han indicado que:

- Bajas temperaturas, uso de disolventes poco coordinantes y relativamente elevadas concentraciones iniciales de polímero, son parámetros adecuados para favorecer la asociación inicial en superficie de las entidades discretas (MM + XMMX) generadas por disociación de la muestra microcristalina en fase líquida a temperatura ambiente, formándose cadenas oligoméricas  $(\text{MM-XMMX})_n$  de distinta nuclearidad estables en la disolución depositada sobre el sustrato, de acuerdo con los datos espectroscópicos realizados en las disoluciones de compuesto.
- Las entidades oligoméricas formadas terminan de agregarse en el soporte formando distintos patrones de conectividad en función de la naturaleza del sustrato utilizado (mica,  $\text{SiO}_2$  y HOPG).
- El crecimiento en superficie de las especies oligoméricas contenidas en la disolución adsorbida en superficie a distintas temperaturas se encuentra determinado por su difusión en el soporte. Mientras que la deposición a *ca.* 0°C proporciona cadenas individuales y pequeños haces de fibras, menores temperaturas limitan la movilidad de las especies en el sustrato e impiden la formación de largas cadenas de polímero.
- La mayor afinidad de interacción entre el polímero y sustratos hidrofílicos (mica,  $\text{SiO}_2$ ), se refleja en el aislamiento de cadenas que presentan una mayor longitud de persistencia en comparación con las obtenidas sobre superficies hidrofóbicas (HOPG).

El estudio de deposición realizado ha proporcionado una metodología reproducible para la nanoestructuración ordenada de esta familia de complejos MMX basados en platino, permitiendo aislar por primera vez, cadenas individuales de  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  por disociación de los cristales de polímero. Sin embargo, las entidades MMX obtenidas desde disolución no pueden ser expuestas a procesos de vacío, ya que estas condiciones generan fracturas a lo largo de las nanoestructuras. Esto ha imposibilitado la medida de sus propiedades de transporte eléctrico a lo largo de esta tesis. Nuevas metodologías para la realización de contactos eléctricos están permitiendo en la actualidad la caracterización eléctrica de fibras MMX obtenidas mediante adsorción desde la fase líquida.

**(1.b)** El segundo método ha consistido en la sublimación directa de los cristales de polímero en alto vacío y crecimiento sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$  de los fragmentos generados en fase gas.

La identificación de los distintos parámetros que afectan al experimento, entre los que cabe destacar el tratamiento previo de la superficie con un plasma de oxígeno para aumentar la planaridad y homogeneidad del soporte y favorecer la difusión de las especies volátiles adsorbidas, ha permitido organizar fibras de polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  de gran longitud ( $L \sim 10 \mu\text{m}$ ) y alto grado de orden estructural (con un bajo contenido en defectos), pudiéndose examinar por primera vez, la gran influencia que los defectos ejercen sobre la conductividad del sistema.

Gracias a la calidad de la nanoestructura generada mediante este procedimiento, se ha conseguido realizar un análisis concluyente del comportamiento eléctrico del nanomaterial, siendo posible acceder a su conductividad intrínseca (libre de defectos) y determinar los diferentes mecanismos de conducción que gobiernan a estos sistemas MMX dependiendo de la escala medida, extendiendo el estudio eléctrico a los cristales microscópicos de compuesto.

Los experimentos realizados han puesto de manifiesto que:

- El nanomaterial obtenido presenta un valor muy elevado de conductividad ( $\sigma \sim 10^4 \text{ S/m}$ ), mucho mayor a la medida en otras moléculas de naturaleza orgánica y metal-orgánica, que se mantiene para distancias mayores de 200nm.
- La estructura de bandas del sistema a escala nanométrica no presenta una brecha energética o GAP, siendo este comportamiento metálico bastante inusual para polímeros 1D conductores.
- Las fibras aisladas en superficie se encuentran conectadas eléctricamente, pudiéndose transmitir la carga eléctrica transportada entre dos fibras unidas. Esta es una característica interesante hacia la posible construcción de nanocircuitos basados en este polímero.
- Las nanoestructuras de polímero presentan un régimen de transporte de carga eléctrica longitudinal, determinado por la presencia de defectos a lo largo de las cadenas individuales.
- En contraste, se ha determinado que para la misma densidad de defectos, los microcristales de polímero exhiben conductividades tres órdenes de magnitud menores que aquellas obtenidas para la nanoestructura ( $\sigma \sim 50 \text{ S/m}$ ), limitando su conducción un mecanismo de transporte de carga transversal dominado por las transiciones eléctricas entre cadenas, debido a su mayor dimensionalidad.

- La elevada anisotropía eléctrica que presenta el material combinada con la pequeña cantidad de defectos estimada para el sistema ( $0.4\% < c < 1\%$ ), provoca este cambio en las propiedades de transporte observadas desde la micro a la nanoescala.

Polímeros 1D conductores	Conductividad [ $\sigma$ (S/m)]
Oligofenileniminas (OPI)	$\sim 10^{-4}$
Polianilina dopada con ácido canforsulfónico/óxido de polietileno (PAn/HCSA/PEO)	$\sim 1$
Nanocintas de $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$	$\sim 2$
Poliacetileno dopado con yodo (PA/I)	$\sim 10$
Polietilendioxitiofeno dopado con poliestirensulfonato (PEDOT/PSS)	$\sim 10^1$
Fibras ordenadas de $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$	$\sim 10^4$

*Tabla de conductividades de diferentes materiales moleculares*

Los resultados obtenidos del estudio eléctrico realizado confirman que las fibras altamente ordenadas de MMX basadas en platino obtenidas son capaces de transportar cargas eléctricas más eficientemente que las fibras de polímeros 1D orgánicos conjugados.

Las capacidades estructurales del sistema, basadas en el auto-ensamblaje espontáneo de los precursores moleculares para generar nanoestructuras con un bajo contenido en defectos, junto con la elevada conductividad de carácter metálico que exhiben las fibras obtenidas a lo largo de grandes distancias, muestran el potencial de este nanomaterial como elemento activo en una futura electrónica molecular.

Sin embargo, la posible implementación en nanoelectrónica de los polímeros MMX requerirá aumentar la complejidad en la estructura de estos sistemas para obtener arquitecturas con distintas geometrías más sofisticadas que incluyan conectores/cables moleculares análogos en combinación con otras moléculas (por ejemplo ADN), con el objetivo de lograr construir nanocircuitos eléctricos basados en polímeros de coordinación.

**(2) SISTEMAS 2D:** la segunda vertiente de la tesis se ha centrado en el estudio del polímero de coordinación laminar  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)\mu\text{-Cl}]_n \cdot n\text{MeOH}$  con propiedades semiconductoras y luminiscentes en estado sólido, siendo examinado como candidato a material bidimensional de diseño. Para la nanoestructuración en superficie a escala nanométrica de este compuesto laminar, se han establecido procedimientos adecuados que han permitido aislar láminas monomoleculares de polímero en distintas superficies y caracterizar sus propiedades físico-químicas como material 2D.

**(2.a)** En la primera parte del trabajo se ha realizado un estudio comprensivo de la delaminación del polímero que ha mostrado la capacidad del disolvente para asistir la separación de las láminas que empaquetan el cristal, desarrollándose un método de exfoliación alternativo para generar láminas individuales de compuesto (con una molécula de espesor) sin el empleo de fuerzas o agentes externos. Las láminas aisladas en suspensión se han adsorbido por deposición *drop-casting* en distintos sustratos para su caracterización posterior.

La investigación realizada ha mostrado que:

- Las características estructurales del polímero diseñado, con láminas débilmente empaquetadas mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  y cavidades capaces de incluir distintas moléculas de disolvente, facilitan la exfoliación del material por exposición de los cristales de compuesto a un gran exceso de agua.
- El grado de delaminación del material depende del tiempo de interacción de los cristales con las moléculas de agua, obteniéndose láminas monomoleculares de polímero mediante la inmersión del sólido durante cuatro días en agua, debido a la incorporación de moléculas de disolvente adicionales en la estructura que inducen la separación laminar.
- La organización en superficie de las nanoestructuras coloidales generadas en la fase acuosa mediante esta aproximación descendente no depende críticamente de las características físico-químicas del soporte, pudiéndose aislar láminas individuales de polímero en sustratos de distinta naturaleza (mica, HOPG).
- El análisis espectroscópico llevado a cabo para las láminas aisladas en superficie mediante XPS ha confirmado que el nanomaterial generado posee una estructura y composición consistente con la del material de partida, demostrando que el tratamiento llevado a cabo para el procesado y aislamiento del compuesto a escala nanométrica no afecta a la integridad laminar del sistema.

Este trabajo representa el primer ejemplo de material laminar completamente exfoliado hasta láminas individuales con dimensiones en el rango de las micras mediante un suave proceso de interacción con el disolvente, proporcionando una estrategia efectiva y reproducible que no causa daño estructural en el nanomaterial generado al no requerir ningún tipo de energía adicional que pueda introducir defectos o modificar la estructura del sistema.

**(2.b)** La segunda parte de la investigación se ha centrado en la caracterización de las propiedades del polímero en la nanoescala, mostrándose evidencias experimentales de la capacidad de los polímeros de coordinación para producir nuevos materiales 2D alternativos de diseño.

Para ello, se ha llevado a cabo una exfoliación mecánica de los cristales de compuesto en agua que ha proporcionado una optimización en las dimensiones de las láminas producidas y un control sobre su espesor a escala nanométrica, permitiendo aislar sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$  con agujeros litografiados nanoestructuras de elevadas dimensiones laterales (cientos de  $\mu\text{m}^2$ ) y alta calidad cristalina (mantienen la estructura 2D del sólido inicial), apropiadas para su estudio físico.

Gracias a las excelentes características de la nanoestructura generada mediante este procedimiento se han conseguido realizar las primeras medidas experimentales de propiedades mecánicas y físicas de láminas basadas en materiales metal-orgánicos, representando el primer ejemplo de polímero de coordinación aislado y caracterizado como material 2D.

El estudio llevado a cabo señala que:

- El nanomaterial obtenido mantiene la integridad estructural y composición química de los cristales iniciales tras su tratamiento con ultrasonidos y aislamiento en superficie, de acuerdo con los análisis de difracción de rayos X y XPS realizados sobre las laminas generadas, confirmando que el método llevado a cabo permite aislar membranas de polímero como material 2D que presentan la cristalinidad del material de partida.
- Las láminas producidas pueden ser aisladas como entidades autónomas independientemente del sustrato, reflejando la primera suspensión de una membrana compuesta por un polímero de coordinación que ha permitido demostrar la obtención de un “verdadero” material 2D.
- Las membranas libremente suspendidas exhiben el menor módulo de Young medido para un material 2D ( $E \sim 5 \text{ GPa}$ ), siendo unas 200 veces menor que aquel medido para el grafeno pristino, y muestran una tendencia similar en su tensión de ruptura ( $\sigma^* \sim 1 \text{ GPa}$ ), siendo aproximadamente 150 veces menor que la obtenida para este material de referencia.
- Las nanoestructuras 2D de polímero muestran propiedades fotoluminiscentes comparables a las del cristal de partida, con una emisión en el rojo que se desplaza ligeramente al azul al disminuir el espesor laminar, manteniéndose estas características ópticas en las membranas suspendidas.
- Sin embargo, la reducida señal electrostática registrada para el nanomaterial indica una baja densidad de cargas libres consistente con la limitada conductividad que presentan los cristales de polímero en estado sólido.

Material 2D	Módulo de Young [E (GPa)]
Grafeno	800-1000
Disulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ )	350-450
Nitruro de Boro (BN)	250
Óxido de Grafeno (GO)	200
Nanoláminas de Carbono	10-50
Arcillas	20
$[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$	5

**Tabla de módulos de Young de diferentes materiales 2D.**

Los resultados obtenidos muestran que el polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  es el material 2D menos rígido que ha podido ser libremente suspendido hasta el momento de escritura de esta memoria.

Las propiedades mecánicas de un material están íntimamente relacionadas con la fortaleza de los enlaces presentes en su estructura microscópica, indicando que el débil enlace de coordinación que presentan estos sistemas supramoleculares (en comparación con la fortaleza de enlace que exhiben el resto de materiales 2D publicados) es suficiente como para mantener la estructura bidimensional de las láminas como una entidad autónoma estable en la nanoescala, reflejando su resistencia mecánica en condiciones ambientales para la potencial aplicación de las láminas basadas en estos polímeros como materiales 2D alternativos de diseño en la fabricación de nanodispositivos funcionales.

Por ejemplo, las propiedades fotoluminiscentes que exhibe la nanoestructura podrían ser utilizadas para su aplicación en nanodispositivos ópticos rojos, y el reconocimiento químico que presenta la cavidad podría ser utilizado para el diseño de sensores moleculares.

El trabajo realizado para los sistemas de distinta dimensionalidad estudiados contribuye a demostrar el potencial de los polímeros de coordinación para producir nuevas nanoestructuras funcionales útiles para su posible desarrollo como material en nanotecnología.



## **APÉNDICES**



## APÉNDICE A: PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN SUPERFICIE PARA AFM.

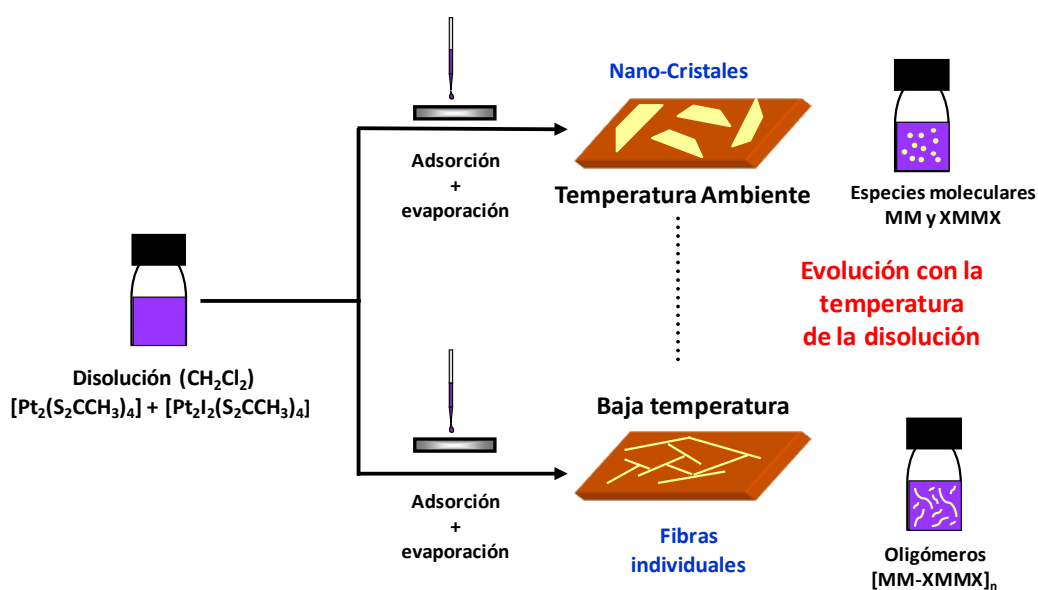
### A.1. Preparación de muestras de polímero $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ desde disolución (Capítulo 3.2.2):

1mg de polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  se diluye en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hasta alcanzar la concentración de trabajo de 0.1 mg/mL, obteniéndose una disolución de color violáceo claro que se deposita en un sustrato de mica mediante adsorción *drop-casting* (15  $\mu\text{L}$ ) a temperatura ambiente y baja temperatura, hasta la completa evaporación del disolvente.

Para los experimentos realizados a baja temperatura se han estudiado tres temperaturas de deposición diferentes:  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . En estos casos, los sustratos de mica fueron previamente enfriados bajo atmósfera de Argón en un matraz sellado con septum. Para ello el sistema se introduce previamente en un baño de baja temperatura durante 15 minutos hasta alcanzar la temperatura de deposición. A continuación, se deposita una gota de 15  $\mu\text{L}$  de la disolución diluida en el sistema enfriado a la temperatura deseada utilizando una jeringa Hamilton, y se deja incubando hasta la completa evaporación del disolvente (aproximadamente 15 minutos en el caso de los estudios a baja temperatura y casi inmediatamente tras su deposición en el caso del experimento a temperatura ambiente).

La deposición a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  sobre los sustratos de HOPG y  $\text{SiO}_2$  se realiza siguiendo la misma metodología descrita.

Para cada experimento se prepararon muestras de control sin polímero de acuerdo con el procedimiento descrito. Las muestras de control no mostraron estructuras monodimensionales.



**Figura A.1.** Esquema seguido para realizar la deposición sobre mica de una disolución de  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  a distintas temperaturas.

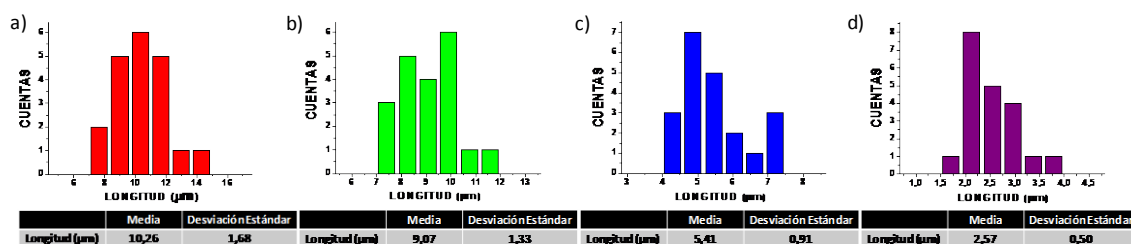
### A.2. Preparación de muestras de polímero $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ por sublimación (Capítulo 3.3.2):

Se deposita una punta de espátula de sólido en un dosificador acoplado a la campana de vacío, hasta alcanzar una presión de  $10^{-6}$  mbar. A esta presión, se calienta gradualmente el compuesto durante un tiempo de 10 minutos hasta alcanzar  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , y se mantiene esta temperatura durante una hora y media, produciéndose la escisión térmica de los enlaces de coordinación. Para el calentamiento del polímero, el dosificador metálico se sitúa conectado a dos electrodos por los que se hace pasar una corriente, controlando la temperatura mediante un termopar. Los fragmentos sublimados se adsorbieron sobre  $\text{SiO}_2$  previamente calentado a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo esta temperatura 15 minutos más una vez finalizado el proceso de evaporación del polímero. Análogamente, el calentamiento de los sustratos se consigue situándolos en un calentador que consiste en una placa metálica unida a unas resistencias, sobre la que se adhieren mediante cinta de SEM e hilo de cobre (permitiendo así la transmisión del calor aplicado). A su vez, la placa se conecta a dos electrodos por los que se hace pasar una corriente, controlando la temperatura de la misma mediante otro termopar. La distancia entre los sustratos (calentador) y los cristales de polímero (dosificador) fue fijada en 3.5 cm, optimizando así el tiempo de vuelo de los fragmentos sublimados hasta llegar a la superficie. Terminado el proceso, el sistema se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente y se extraen los sustratos para ser caracterizados.



**Figura A.2.** Fotografía del sistema de vacío utilizado para realizar el experimento de sublimación y detalle insertado del calentador de sustratos con las superficies de  $\text{SiO}_2$  empleadas.

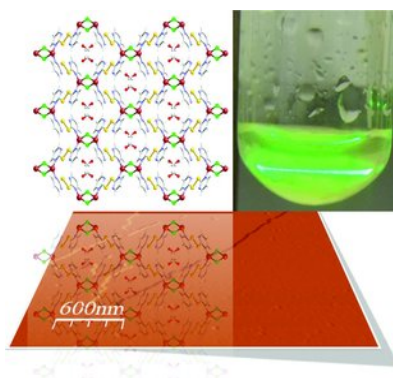
El tratamiento previo de la superficie con un plasma de oxígeno mejora la difusión de las especies sublimadas, proporcionando un incremento en la longitud de las fibras obtenidas.



**Figura A.3.** Análisis de distribución en la longitud de las fibras producidas para distintas condiciones de plasma y tiempos de difusión sobre los sustratos de SiO<sub>2</sub>: **(a)** plasma de O<sub>2</sub> y 15 minutos a 40 °C, **(b)** plasma de O<sub>2</sub> y 5 minutos a 40 °, **(c)** sin plasma y 15 minutos a 40 °C y **(d)** sin plasma y 5 minutos a 40 °C.

### A.3. Preparación de muestras de polímero [Cu (μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> por interacción con disolvente (Capítulo 4.2.2):

1 mg de compuesto Cu [(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> MeOH se suspende en 1 mL de agua milli-Q previamente desoxigenada, manteniéndose bajo atmósfera de Argón en un matraz Schlenk (para prevenir la oxidación del metal) durante distintos periodos de tiempo que varían de uno a cuatro días, siendo estudiados intervalos de un día. Las suspensiones obtenidas para las distintas etapas se diluyen hasta alcanzar la concentración de trabajo, la cual varía entre 10<sup>-3</sup>-10<sup>-6</sup> mg/mL en el caso del sustrato de mica y 10<sup>-2</sup> para la superficie de HOPG. Las diluciones resultantes se depositan a temperatura ambiente en mica (15 μL) y HOPG (40 μL) por adsorción *drop-casting*, dejándose incubar en la superficie durante 6 minutos. Finalmente, los sustratos se secan bajo un flujo de Argón.

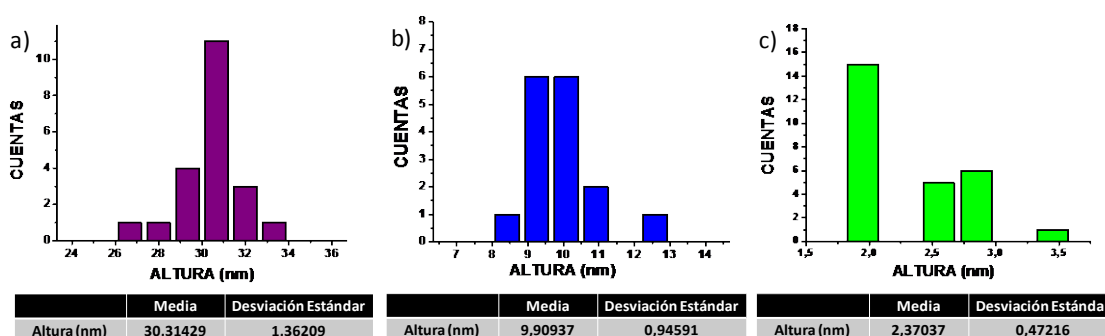


**Figura A.4.** Representación del método de exfoliación asistida por disolvente utilizado para la organización de láminas individuales de polímero [Cu (μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> en superficie.

### A.4. Preparación de muestras de polímero [Cu (μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> para su caracterización física y mecánica (Capítulo 4.3.2):

0.5 mg de [Cu(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> MeOH se dispersan en 1 mL de agua milli-Q y se sonicen en un baño de ultrasonidos (Elm, 37 KHz, 380 W) a diferentes tiempos de 60, 75 y 90 minutos para

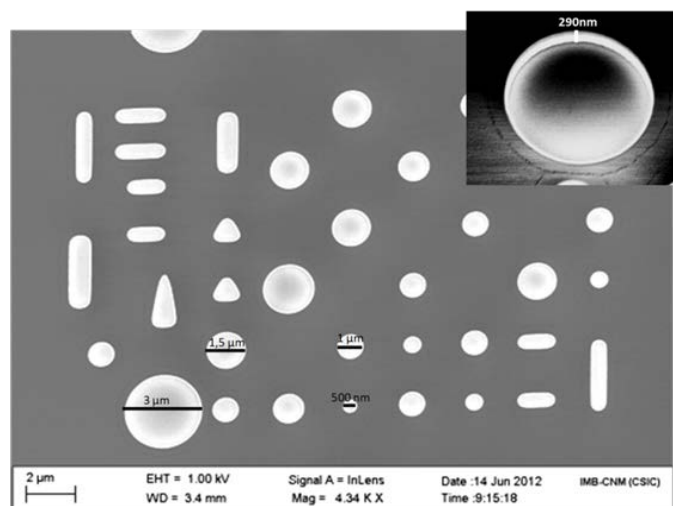
modular el espesor de las láminas exfoliadas (fig.A5). La suspensión resultante es ultracentrifugada (centrifugadora MPW-350) a 9000 rpm durante 5 minutos a 10°C. La disolución obtenida se diluye con agua milli-Q hasta concentraciones que varían entre  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  mg/mL. Las diluciones obtenidas se adsorben sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> mediante deposición *dip-coating* durante 10 minutos a 20°C, con una velocidad de entrada y salida de las superficies en la disolución de 800 cm/s y 400 cm/s, respectivamente. Terminado el proceso se secan las superficies con un flujo de Argón. En el caso de los sustratos de SiO<sub>2</sub> con agujeros litografiados, la deposición *dip-coating* se lleva a cabo a 55°C disminuyendo la velocidad de salida a la mitad (200 cm/s) y aplicando a la superficie un plasma de oxígeno para lograr la suspensión de las láminas de polímero en los pozos. Los sustratos en este caso se secan a vacío durante su salida para favorecer la evaporación del disolvente.



**Figura A.5.** Análisis de distribución en el espesor de las láminas producidas para los distintos tiempos de ultrasonidos: 60 minutos (a), 75 minutos (b) y 90 minutos (c).

### A.5. Preparación de los sustratos

Para poder obtener resultados reproducibles se han utilizado sustratos muy planos con funcionalidad química precisamente controlada y preparados justo antes de la deposición. Se han empleado tres tipos diferentes de superficies comercialmente disponibles: Mica Moscovita (adquirido comercialmente en E.M.S), Grafito Pirofítico Altamente Orientado (HOPG) (adquirido comercialmente en NTI-Europe) y SiO<sub>2</sub>(300nm)/Si(100nm) (dopado con As, resistividad 1 – 3.5 mΩ-cm), metalizado en el reverso con una capa de 0,8 μm de AlSi(1%)Cu(0,5%) (adquirido comercialmente en IMS CHIPS). Para los experimentos de nanoindentación el SiO<sub>2</sub> fue estampado mediante litografía óptica y grabado por iones reactivos. El chip fue diseñado con patrones de diferentes formas y tamaños, con dimensiones de 0.5, 1, 1.5 y 3 μm y separaciones entre los mismos de 2.5 y 3.5 μm (figura A6). Este patrón se repite varias veces en el chip, junto con otras marcas que sirven como referencia para localizar la posición de las nanoestructuras mediante microscopía óptica y AFM. Las dimensiones del chip son de 4 mmX 4mm.



**Figura A.6.** Imagen de SEM de una parte del chip utilizado para los experimentos de nanoindentación junto con un zoom de uno de los agujeros, donde puede apreciarse la verticalidad de las paredes.

En el caso de la mica y el HOPG ambas superficies se exfolian con cinta adhesiva antes de llevar a cabo la adsorción del compuesto. Las obleas de óxido de silicio se cortan utilizando un lápiz de diamante hasta obtener pequeñas piezas de aproximadamente 1 cm de lado. A continuación se sonicen en acetona y 2-propanol durante 15 minutos en cada disolvente (680 w 40 kHz) y se secan con Argón. Para el experimento de organización de fibras por sublimación así como para la suspensión de láminas en los sustratos con agujeros litografiados, se aplica posteriormente a los sustratos de SiO<sub>2</sub> un plasma de oxígeno durante 25 minutos de potencia 60% y presión de gas de 0.3 mbar.

#### **A.6. Caracterización por microscopía AFM:**

Las imágenes topográficas de AFM se adquirieron con micropalancas Olympus comerciales de nitruro de silicio, con constante de fuerza de 0.75 N/m y frecuencia de resonancia de 70KHz y radio de 20/25 nm.

Para las medidas de resistencia eléctrica de las fibras de polímero [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> en función de la longitud mediante C-AFM se usaron puntas comerciales cubiertas de oro de la marca Budget Sensors, con una constante de fuerza de 3 N/m y frecuencia de resonancia de 75KHz. El radio de las puntas es de 25/30 nm, de acuerdo con los datos del fabricante (Budget Sensors: Multi75GB-G).

La caracterización mecánica de las láminas de polímero [Cu (μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> se ha llevado a cabo utilizando dos tipos de micropalancas Olympus comerciales de distinto material, radio de punta y constante de fuerza: nitruro de silicio (radio de 25 nm, constante de fuerza de 0.7 N/m y frecuencia de resonancia de 70KHz) y silicio cubierto con titanio y platino (radio de 15 nm, constante de fuerza de 2 N/m y frecuencia de resonancia de 70KHz).

El análisis electrostático se desarrolló con puntas comerciales Nanosensor de silicio cubierto de aluminio (30 nm) de radio  $\leq 10$  nm, constante de fuerza de 2 N/m y frecuencia de resonancia de 75 KHz.

Todos los experimentos se han realizado utilizando un sistema Nanotec Electrónica operando a temperatura ambiente en condiciones ambientales. Las imágenes y datos obtenidos fueron procesados con el software WsXM<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Rev.Sci.Instrum.* **2007**,78,013705.

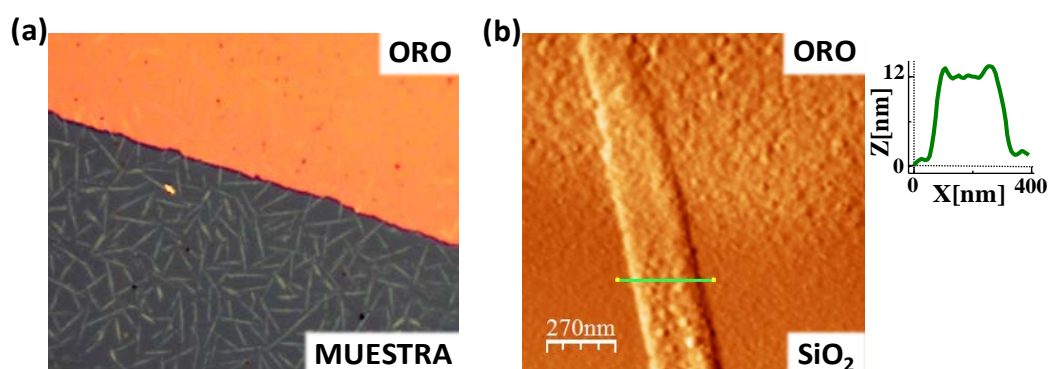


## APÉNDICE B: EVAPORACIÓN DE EL/LOS ELECTRODO/S METÁLICOS NECESARIOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE FIBRAS MMX

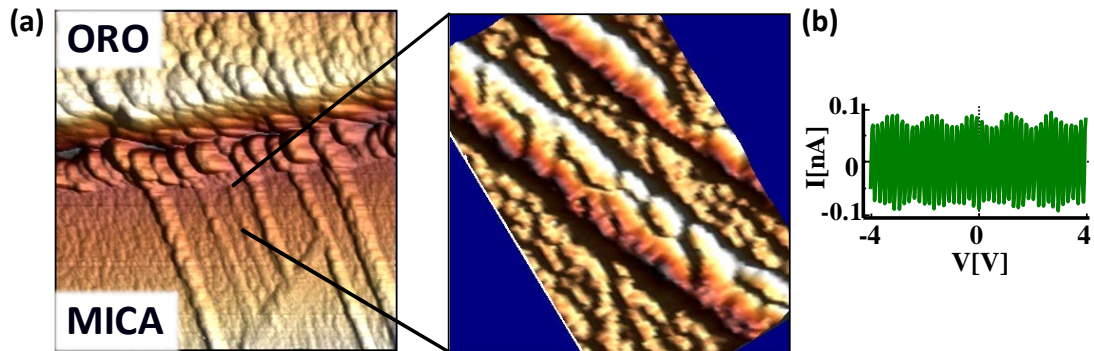
### B.1. Evaporación del electrodo macroscópico de oro para la caracterización eléctrica por C-AFM (Capítulo 3.3.3.1)

Para realizar la caracterización eléctrica del polímero  $[\text{Pt}_2\text{I}(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$  mediante la técnica C-AFM es necesario sublimar un electrodo macroscópico de oro. Este procedimiento se realizó mediante evaporación térmica en una campana de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar). Para ello, la muestra con las fibras adsorbidas se sitúa sobre un soporte que es un imán y se tapa parcialmente con una rejilla de TEM de níquel (manteniéndose así la máscara fijada al sustrato por fuerzas magnéticas). El conjunto se introduce previamente en el sistema de vacío junto con un pequeño trozo del metal (previamente limpiado por sonicación en acetona y etanol), que se sitúa en una canastilla de molibdeno y alúmina conectada a dos electrodos. Una vez alcanzada la presión de trabajo, se hace pasar una corriente entre los electrodos, produciéndose la sublimación del oro metálico (30-40 nm), que se deposita sobre la parte no cubierta de la muestra. El grosor del oro se mide gracias a una microbalanza de cuarzo. Terminado el proceso, se saca la muestra de la campana y se quita la máscara con cuidado de no dañar el electrodo, generándose un borde del metal en la superficie. A continuación, se caracteriza la topografía del borde formado mediante microscopía óptica (para el caso del sustrato de  $\text{SiO}_2$ ) y AFM, identificándose las fibras parcialmente cubiertas por el electrodo (figura B.1.1).

Lamentablemente, las nanoestructuras obtenidas desde disolución no dieron respuesta eléctrica. El estudio morfológico detallado de las fibras adsorbidas sobre el sustrato de mica muestra como tras la evaporación del electrodo, se han producido fracturas en las mismas, lo que parece ser consecuencia de las condiciones de alto vacío requeridas para la preparación del electrodo macroscópico de oro sobre las fibras obtenidas por este método (figura B.1.2).



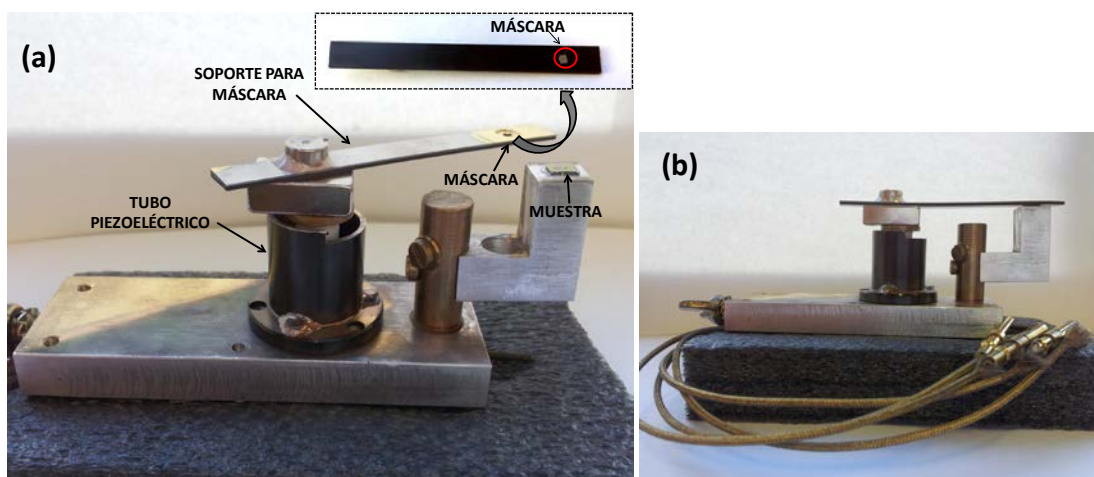
**Figura B.1.1. Conexión de las fibras obtenidas por sublimación al electrodo macroscópico de oro. (a)** Fotografía tomada con un microscopio óptico de alta resolución donde se puede apreciar parte de la muestra cubierta parcialmente por el electrodo macroscópico de oro y una elevada densidad de fibras conectadas al mismo. **(b)** Topografía de AFM de una de las fibras caracterizadas por esta técnica con su perfil de altura.



**Figura B.1.2. Conexión de las fibras obtenidas desde disolución al electrodo macroscópico de oro. (a)** Imagen de AFM 3D que muestra la morfología de las fibras adsorbidas sobre un sustrato de mica tras la evaporación del electrodo de oro y detalle de las fisuras observadas, mostrando los cambios morfológicos estructurales producidos. **(b)** Curva  $I/V$  obtenida tras el contacto de una de las fibras a una distancia de 50 nm del borde de oro.

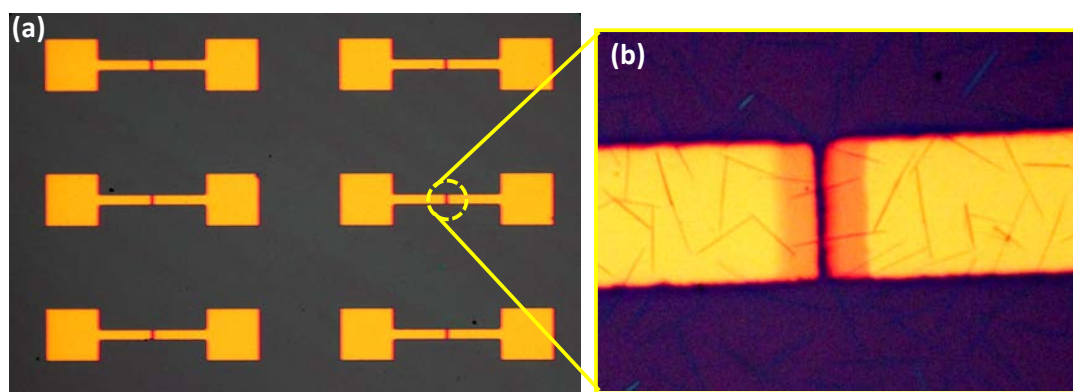
## B.2. Evaporación de los electrodos macroscópicos necesarios para la caracterización eléctrica por FET (Capítulo 3.3.3.1)

Para el estudio eléctrico mediante la técnica de transistor de efecto de campo de las fibras adsorbidas, ha sido necesario diseñar un sistema que nos permitiese disminuir la distancia entre electrodos que presentaban las máscaras comerciales con las que tapamos el sustrato. La figura B.2.1 muestra una fotografía del montaje desarrollado, donde se identifican las distintas partes de las consta el sistema. Para realizar la evaporación térmica de los electrodos metálicos el sistema es introducido en una campana de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar) a la que se le acopla un escudo térmico que absorberá la energía generada durante el proceso para no dañar el tubo piezoeléctrico, conectándose los cables necesario para el desplazamiento de la máscara a una electrónica de AFM mediante un pasamuros. Un pequeño trozo de metal (previamente limpiado por sonicación en acetona y etanol) se sitúa en una cestilla de tungsteno conectada a dos electrodos por los que se hará pasar una corriente provocando su sublimación. Una vez alcanzada la presión de trabajo ( $10^{-6}$  mbar), se realiza una primera evaporación de oro (20 nm) ó titanio (2 nm) y oro (15-20 nm) para el caso del estudio con electrodos de distinto metal. A continuación, se efectúa el desplazamiento de la máscara introduciendo en el software la distancia deseada y se realiza una segunda evaporación de oro (20 nm). El grosor de la capa de metal sublimado se mide gracias a una microbalanza de cuarzo, calibrada en función del metal que evaporemos. Tras enfriar el sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente, se retira la máscara con cuidado y se caracteriza la muestra mediante microscopía óptica y AFM, identificando aquellos electrodos con fibras contactadas.



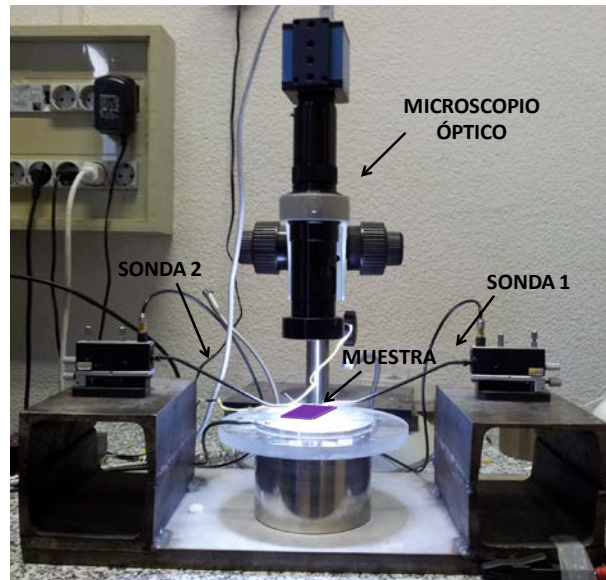
**Figura B.2.1.** (a) Fotografía del sistema utilizado para la evaporación de los electrodos metálicos requeridos para la caracterización eléctrica de las fibras de polímero  $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]$  en configuración FET, donde se identifican las distintas partes del sistema junto con una vista en detalle del soporte con la máscara girado. (b) vista lateral donde se observa la muestra ya tapada por la máscara y los cables del tubo piezoeléctrico que se conectan a la electrónica de AFM permitiéndonos realizar su desplazamiento.

Las máscaras con las que tapamos la muestra son rejillas comerciales de níquel que se adhieren al soporte (que es un imán) por fuerzas magnéticas. A su vez, el sustrato se pega a su soporte con pintura de plata. La figura B.2.2 muestra una imagen óptica de las muestras preparadas con los electrodos sublimados sobre el sustrato. Los motivos que presentan las rejillas utilizadas proporcionan cuadrantes de dimensiones de  $(100*100) \mu m^2$  que serán contactados con ayuda de dos agujas de carburo de tungsteno en una estación de dos sondas para realizar el estudio eléctrico de las fibras contactadas.



**Figura B.2.2.** (a) Imagen óptica del sustrato tras la evaporación de los electrodos que muestra los motivos de las máscaras comerciales utilizadas. (b) Detalle del canal generado donde se pueden observar fibras de polímero conectadas a ambos electrodos.

La imagen B.2.3 muestra una fotografía del sistema utilizado para la caracterización eléctrica en configuración de transistor. El correcto posicionamiento sobre los electrodos sublimados en la muestra se realiza con ayuda de un microscopio óptico y unos tornillos micrométricos acoplados a las sondas.



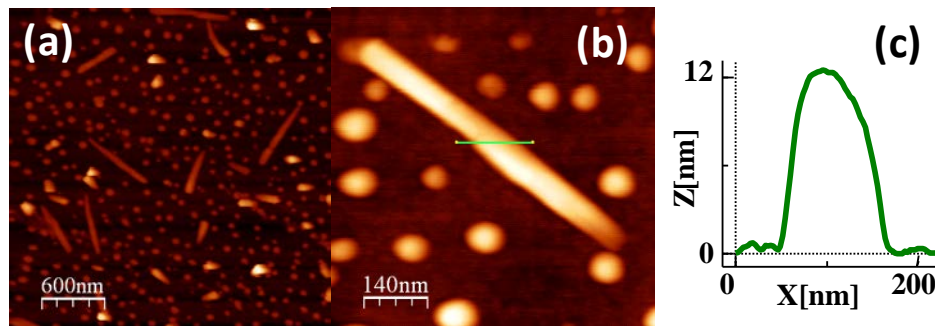
**Figura B.2.3** Estación de dos sondas utilizada para la caracterización eléctrica de las fibras de polímero en configuración de transistor de efecto de campo (FET).

## APÉNDICE C: INFORMACIÓN DE APOYO

### C.1. Caracterización estructural de fibras obtenidas por sublimación (Capítulo 3.3.2):

Una vez fijados los parámetros de deposición del experimento fundamentales para la obtención de fibras de polímero (*temperatura óptima de sublimación, temperatura de difusión y tiempo de deposición*), la formación de nanoestructuras de alta calidad estuvo sensiblemente condicionada por la identificación y apropiado ajuste de factores adicionales de organización y difusión. Así, el mantenimiento de la temperatura del sustrato una vez finalizado el proceso de sublimación del polímero (*tiempo de difusión*) para activar la movilidad de los fragmentos en la superficie, un ritmo de evaporación (*flujo de deposición*) lento que proporcione el tiempo necesario para una organización estable de las especies generadas y el tratamiento previo de los sustratos con *plasma de oxígeno* para proporcionar una superficie plana y homogénea que favorezca el transporte de los oligómeros adsorbidos hasta su completa agregación, han resultado ser esenciales en la obtención de nanoestructuras bien ordenadas y homogéneas.

Las topografías de AFM de las fibras obtenidas siguiendo las condiciones de sublimación descritas pero sin tener en cuenta los parámetros señalados muestran la formación de fibras cortas y no homogéneas, con longitudes en el rango de los 600-800 nm (y alturas entre 10-15 nm), junto con algunos fragmentos de sublimación residuales (oligómeros sin agregar)



**Figura C.1** (a) Imagen de AFM de las fibras y fragmentos sin agregar obtenidos sin el apropiado ajuste de los parámetros de difusión tras la sublimación de las especies en el sustrato. (b) Detalle de una de las fibras de (a) y (c) perfil de altura típico.

### C.2. Estimación del área de contacto punta-fibra mediante el modelo de Hertz (Capítulo 3.3.3.1):

De acuerdo con el modelo de Hertz, el área de contacto de dos superficies con forma esférica (punta de AFM) y plana (fibra de MMX) es una circunferencia de diámetro:

$$\rho = \left( \frac{3 * F * R}{4 * E^*} \right)^{1/3}$$

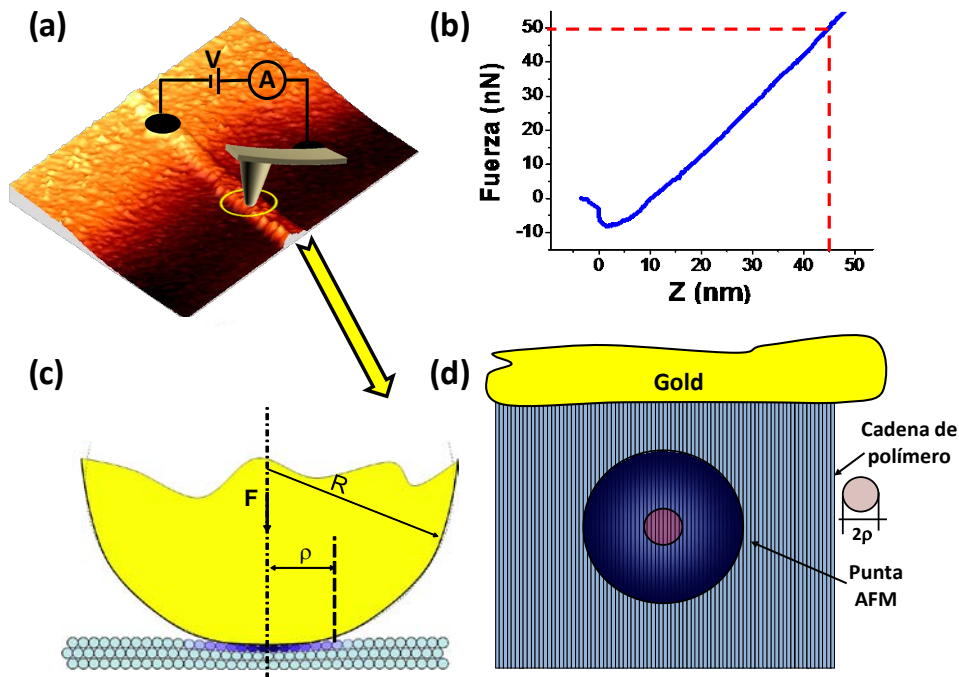
Donde  $F$  es la fuerza aplicada por la punta de AFM, y se obtiene de la curva Fuerza-distancia adquirida al contactar la fibra (figura C.2.b). En este caso, para la indentación de 45 nm a la que se obtiene la máxima intensidad de corriente, la fuerza aplicada es de 50 nN.  $R$  es el radio de la punta, siendo de aproximadamente 30 nm, de acuerdo con los datos del fabricante (Budget Sensors).  $E^*$  es el módulo de Young efectivo de los dos materiales, definiéndose como:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2_{punta}}{E_{punta}} + \frac{1-\nu^2_{MMX}}{E_{MMX}}$$

Debido a que, como puede observarse en las curvas  $F(z)$  obtenidas (muy rectas), las fibras de polímero no parecen deformarse, no se pudo realizar la caracterización mecánica de las mismas para obtener su módulo de elasticidad, considerándose el módulo de Young ( $E$ ) (fuerza necesaria para deformar un material) y constante elástica o coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) del Nylon ( $E_{nylon/MMX} = 3\text{GPa}$ ;  $\nu_{nylon/MMX} = 0.4$  /  $E_{oro} = 80\text{GPa}$ ;  $\nu_{oro} = 0.4$ ), obteniendo un  $E^*$  de 3GPa.

Sustituyendo estos valores en la ecuación señalada, se puede estimar el diámetro de la región de contacto, resultando ser de 11 nm.

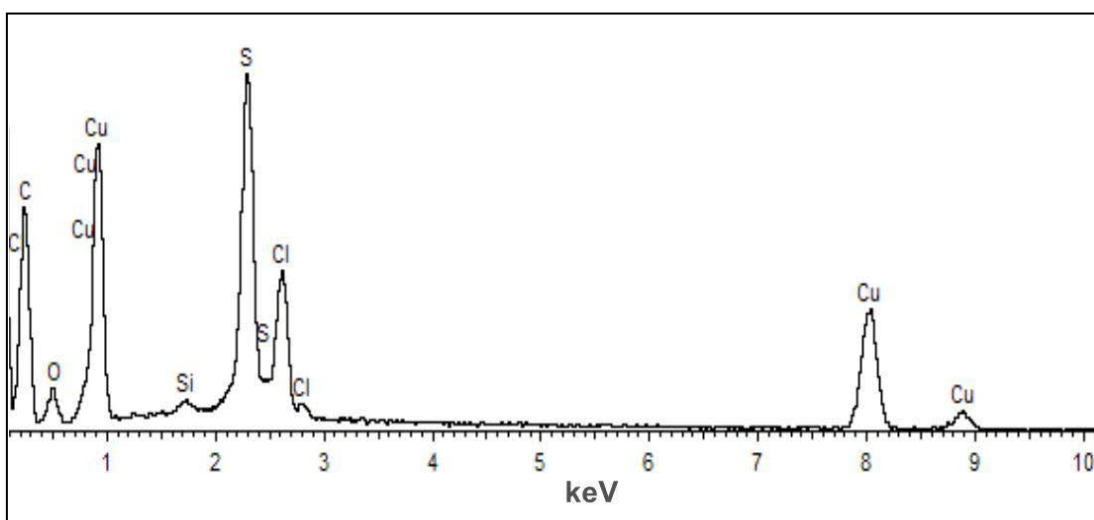
Nótese que el exponente 1/3 de la expresión mostrada en la ecuación hace que el resultado de  $\rho$  no dependa de forma crítica de los valores de  $F$ ,  $R$  y  $E^*$ , por lo que es razonable asumir que el orden de magnitud obtenido es el correcto.



**Figura C.2.** (a) Representación esquemática del procedimiento utilizado para la caracterización eléctrica de las fibras de polímero  $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$  adsorbidas en  $SiO_2$ . (b) Curva  $F(z)$  obtenida al contactar las fibras con una punta de oro (c) Esquema que muestra la sección transversal del área de contacto punta-fibra y (d) vista superior de la región contactada.

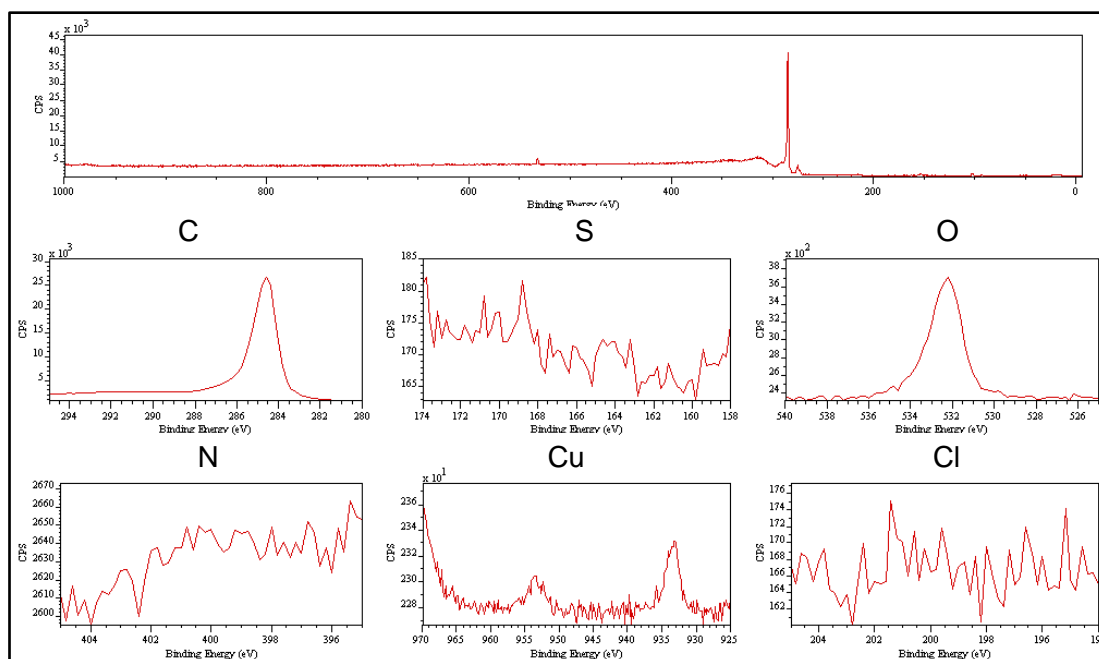
### C.3. Caracterización espectroscópica de los cristales y láminas aisladas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Capítulo 4.2.3 y 4.3.2):

El análisis de los cristales de polímero mediante energía dispersiva de rayos X (EDXS) desarrollada tras su inmersión en agua fue consistente con la composición inicial, señalando que su tratamiento con el disolvente no produce su descomposición química.

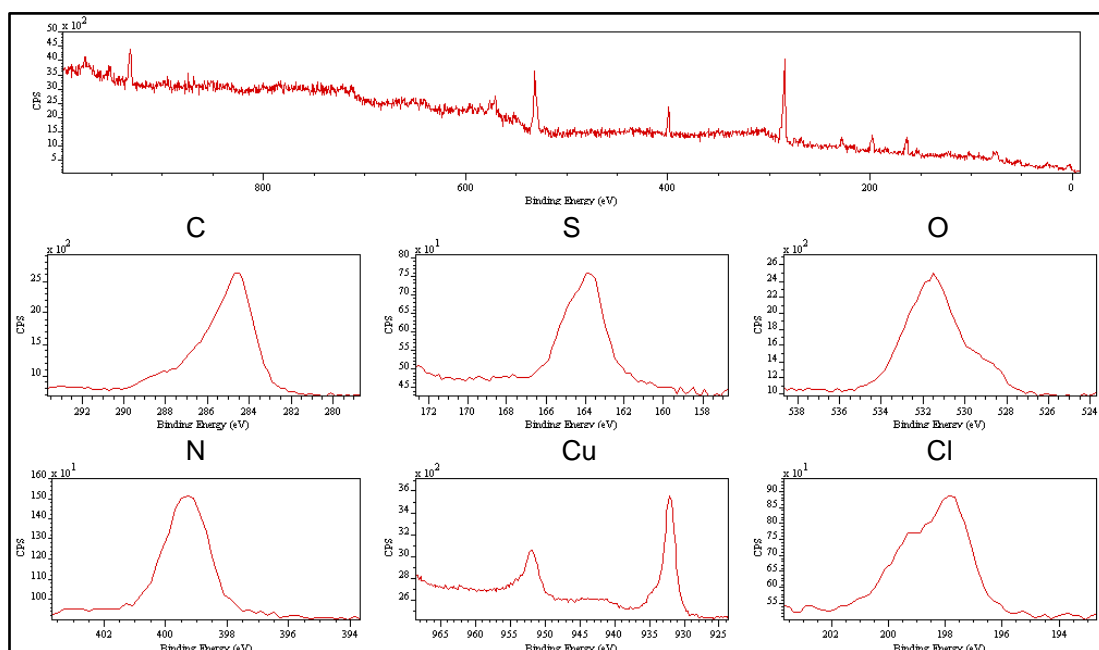


**Figura C.3.1.** Espectro típico de energía dispersiva de rayos X (EDXS) obtenido para los monocristales del polímero laminar  $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  tras su exposición al agua.

A su vez, la caracterización realizada por espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) de las láminas monoatómicas adsorbidas en una superficie de HOPG obtenidas tras la inmersión de los cristales de polímero en agua durante cuatro días fue consistente con aquella obtenida para el cristal antes de su tratamiento con el disolvente, indicando que las nanoestructuras 2D producidas mediante esta metodología mantienen la composición química e integridad estructural del material de partida.



**Figura C.3.2.** Espectro XPS obtenido para las láminas individuales de polímero  $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  adsorbidas en una superficie de HOPG.



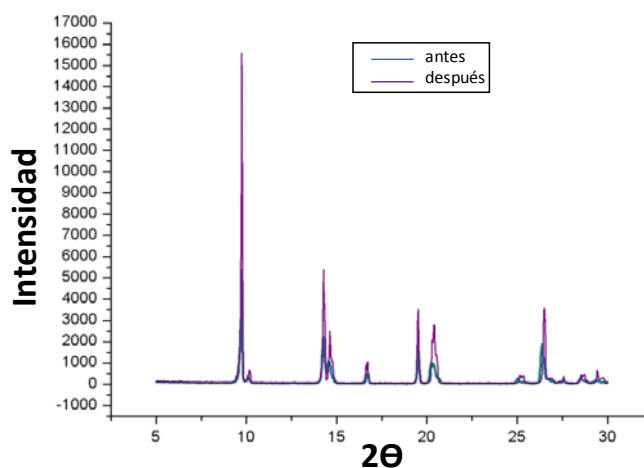
**Figura C.3.3.** Espectro XPS obtenido para el polímero  $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  en fase cristal.

#### C.4. Caracterización por difracción de rayos X del polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ en superficie y en fase cristal (Capítulo 4.3.2):

La caracterización por difracción de rayos X en polvo del material coloidal obtenido tras el tratamiento de ultrasonidos fue comparada con aquella realizada para los cristales de polímero antes de su procesado. La figura C.4.1 muestra los picos de difracción del polímero

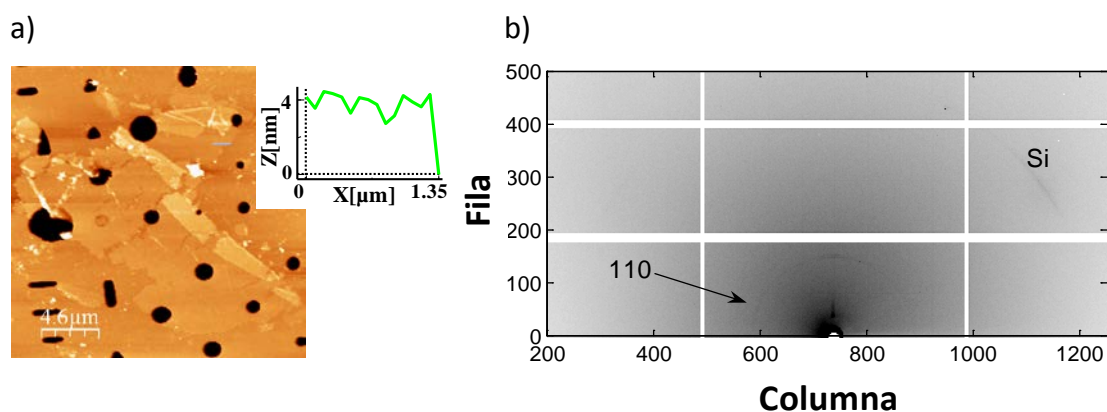


$\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  antes y después del tratamiento de ultrasonidos (90 minutos) con las condiciones experimentales descritas para la preparación de muestra en superficie (apéndice A4). No se detectaron cambios estructurales, confirmando la integridad del nanomaterial obtenido tras el proceso de exfoliación.

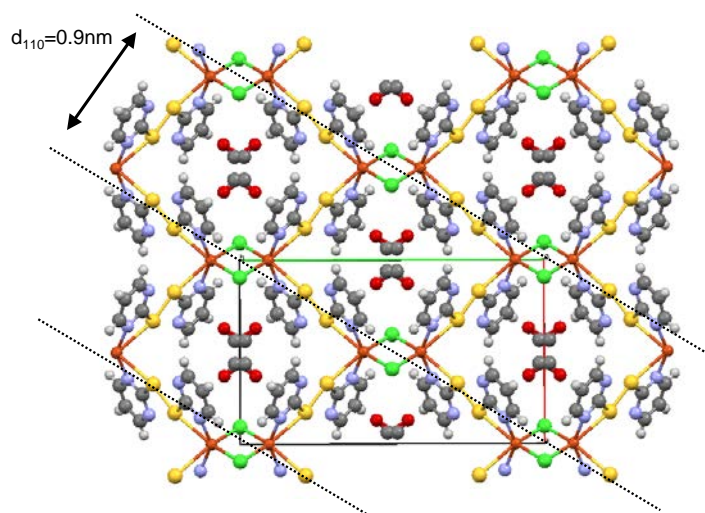


**Figura C.4.1.** Difracción de rayos X en polvo del polímero  $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n n\text{MeOH}$  antes (línea azul) y después (línea morada) de su tratamiento de ultrasonidos en agua (90 minutos).

A su vez, el análisis mediante difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GIXRD) realizado para las láminas de polímero libremente suspendidas en el sustrato de  $\text{SiO}_2$  con agujeros se muestra la figura C.4.2.b. La imagen tomada en la misma superficie que la utilizada para la caracterización mecánica mostró un pico de Bragg que proviene de la estructura de las láminas a  $q=6.4 \text{ nm}^{-1}$ , correspondiéndose con la distancia interlaminar de los planos (110) ( $d_{110}=0.94 \text{ nm}$ ) donde se localizan los átomos de Cu (figura C.4.3.). La forma de anillo, característica de muestras policristalinas, se atribuye al plegado y corrugación de varias láminas de polímero, lo que permite que la difracción del grano cristalino se oriente de forma diferente.



**Figura C.4.2.** (a) Topografía de AFM que muestra un ejemplo representativo de las estructuras suspendidas caracterizadas junto con su perfil de altura (b) Imagen de detector de área que muestra la señal GIXRD de las láminas de polímero depositadas sobre los sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> con agujeros.



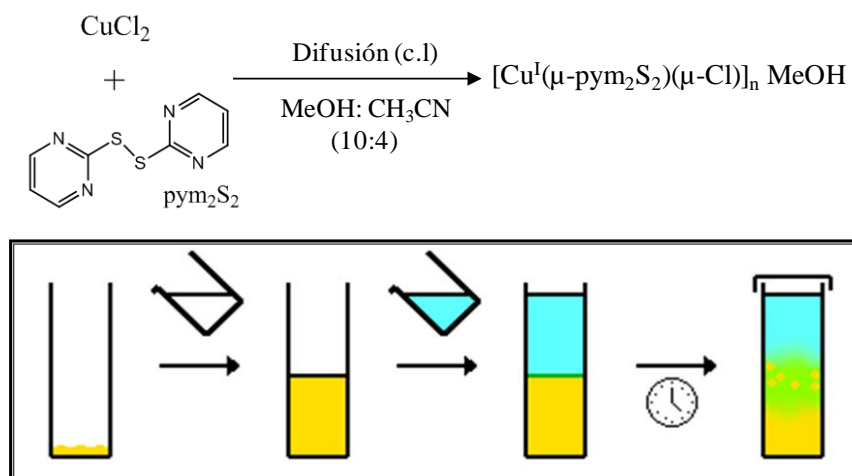
**Figura C.4.3.** Vista esquemática de los planos (110) de una lámina de polímero Cu[(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> nMeOH

### C.5. Síntesis de cristales de polímero Cu[(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> nMeOH de grandes dimensiones(Capítulo 4.3.2):

El polímero laminar Cu[(μ-pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(μ-Cl)]<sub>n</sub> nMeOH fue sintetizado por lenta cristalización bajo un flujo de Argón a 20°C de una disolución formada por una mezcla de pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 0.062 g (0.28 mmol) en 8 mL de MeOH:MeCN (1:1) y de 0.048 g (0.28 mmol) de CuCl<sub>2</sub> 2 H<sub>2</sub>O en 6 mL de metanol. (El ligando pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub> fue preparado de acuerdo con el procedimiento publicado<sup>2</sup>) Tras un mes de difusión, se obtuvieron cristales naranjas de polímero que fueron filtrados y lavados con metanol y dietiléter, y finalmente secados a vacío (0.054g, 41% rendimiento). El tamaño típico de los cristales obtenidos fue aproximadamente 125-60 X 45-80 X 35-70 μm<sup>3</sup>, un orden de magnitud mayor que aquellos previamente sintetizados mediante una evaporación más

<sup>2</sup> R. Leino, J. E. Lonnqvist, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8489.

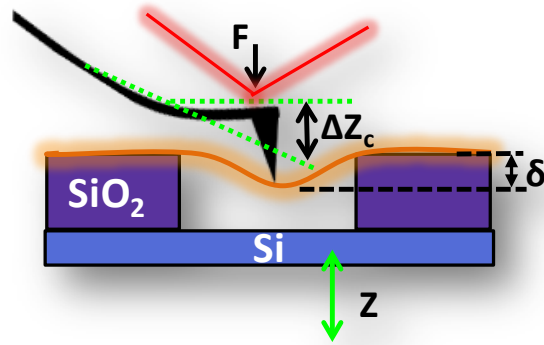
rápida. Los análisis de difracción de Rayos X en polvo confirmaron la estructura de los cristales producidos (figura C.4.1).



**Figura C.5.** Reacción (c.l.≡concentración lenta) que tiene lugar para la síntesis de los cristales de polímero  $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  junto con una representación esquemática del proceso de cristalización por difusión llevado a cabo.

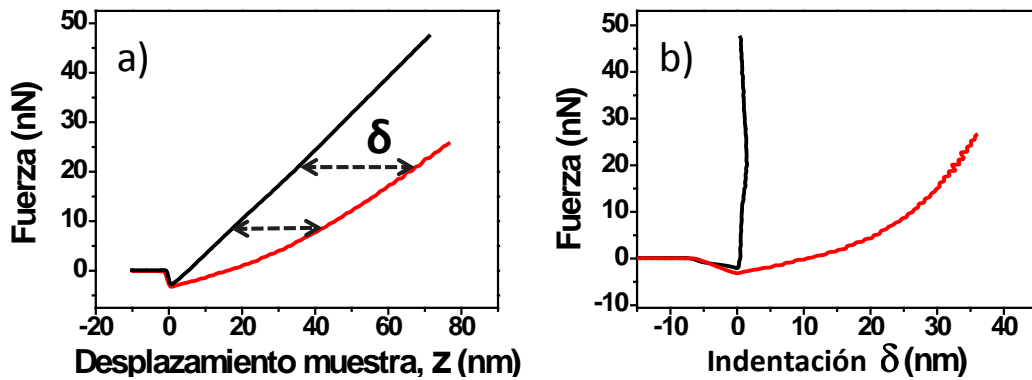
### C.6. Análisis de las curvas de fuerza vs indentación obtenidas para las láminas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ suspendidas (Capítulo 4.3.3):

La caracterización mecánica de las láminas de polímero se realiza por indentación con una punta de AFM en el centro del área suspendida, obteniéndose curvas de fuerza aplicada frente al desplazamiento del tubo piezoeléctrico donde se sitúa la muestra. Éstos datos deben ser procesados para determinar las propiedades elásticas de las membranas de  $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ . Con el fin de calcular la deformación de las láminas, la contribución debida a la micropalanca y al desplazamiento de la muestra debe ser eliminada. Cuando la punta de AFM y la muestra entran en contacto, la deformación elástica de la lámina ( $\delta$ ), la deflexión de la micropalanca ( $\Delta z_c$ ) y el desplazamiento de la muestra ( $Z$ ) se relacionan mediante la ecuación:  $\delta = Z - \Delta z_c$ . A su vez, la fuerza aplicada por la punta se relaciona con la deflexión del cantiléver de forma:  $F = K_{\text{cantilever}} * \Delta z_c$ .



**Figura C.6.1.** Representación esquemática del experimento de nanoindentación que muestra las distintas contribuciones que deben ser consideradas para calcular la respuesta elástica de las membranas de polímero.

Por tanto, la indentación de las láminas se calcula de las diferencias obtenidas entre el desplazamiento relativo de la muestra y la punta en el sustrato rígido (ya que éste no se deforma al indentarnos con la punta de AFM), usado como referencia. Las curvas  $F(\delta)$  procesadas de este modo proporcionan información sobre las propiedades de las membranas (figura C.6.2).



**Figura C.6.2.** (a) Curva de fuerza aplicada por la punta de AFM frente al desplazamiento de la muestra adquirida en el sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> (línea negra) y en el centro del área de la membrana de polímero suspendida (línea roja). (b) Curva de fuerza aplicada por la punta de AFM frente a la indentación ó deformación del material obtenida. Nótese que la indentación en el sustrato rígido es cero. El código de color es el mismo para ambas gráficas.

Características de las puntas de AFM utilizadas para la caracterización mecánica de las membranas:

Para realizar el estudio mecánico de las membranas se usaron dos tipos de micropalanca, cubiertos de distinto material y con distinto radio de punta y constante de fuerza (tabla C.6). Dichas constantes de fuerza fueron calibradas para cada cantiléver utilizado de manera individual mediante el método de Sader<sup>3</sup>.

Tipo de micropalanca	Radio de la punta (nm)	Material de la punta	K fuerza(N/m)
(1) Olympus OMCL-TR400PSA	25	Nitruro de Silicio	0.7
(2) Olympus OMCL-AC240TM	15	Si cubierto con Ti/Pt	2

**Tabla.C.6.** Características de las micropalanca utilizadas para la caracterización mecánica de las láminas de polímero suspendidas en los agujeros del sustrato.

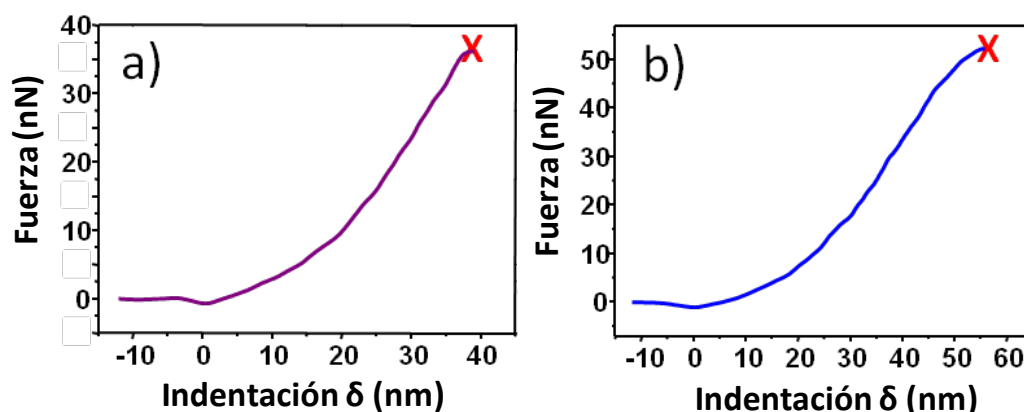
De este modo, para analizar las propiedades elásticas de las membranas se usó el microfleje (1), cuya constante de fuerza es similar a aquella calculada para las láminas de polímero ( $K_{lámina} = 0.4N/m$ ), asegurando así la apropiada deformación del nanomaterial. Ambas constantes se relacionan mediante la ecuación de dos muelles en serie:

$$K_{efectiva} = \frac{K_{cantilever} * K_{lámina}}{K_{cantilever} + K_{lámina}}$$

Donde la  $K_{efectiva}$  se obtiene de la pendiente de la curva de fuerza vs desplazamiento F (z) obtenida en la membrana de polímero usando la curva F (z) adquirida sobre el sustrato rígido para su calibración, y la  $K_{cantilever}$  es la constante de muelle calculada por el método de Sader.

Por otro lado, debido a que el radio de la punta de AFM resulta ser un parámetro crítico para determinar la fuerza de ruptura de la membrana, se utilizaron los microflejes (1) y (2) para examinar la fractura de las mismas, sin observarse diferencias significativas en los resultados obtenidos (figura C.6.3).

<sup>3</sup> J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70, 3967.



**Figura C.6.3.** Curvas de fractura adquiridas en el centro del área suspendida utilizando (a) punta de Ti/Pt  $K = 2 \text{ N/m}$  (cantiléver rectangular con sonda tetraédrica) y (b) punta de Si/N  $K = 0.7 \text{ N/m}$  (cantiléver rectangular con sonda piramidal). La ruptura de la membrana se indica por la posición marcada como "X".

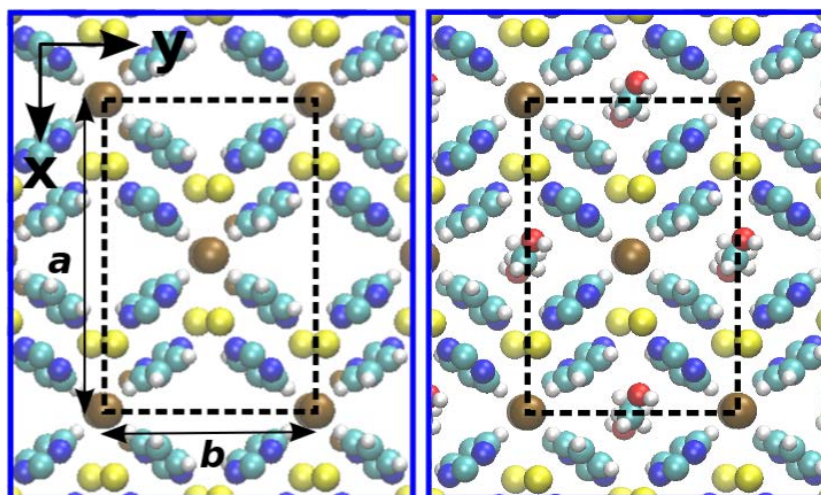
### C.7. Análisis teórico de las propiedades elásticas y características Raman de láminas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ (Capítulo 4.3.3 y 4.3.4):

Con el fin de examinar desde un punto de vista teórico los resultados mecánicos experimentales obtenidos, se realizaron simulaciones atómicas mediante la teoría de medio funcional (DFT) sobre el sistema estudiado como láminas individuales con y sin moléculas de disolvente en la estructura, tomando las posiciones atómicas de las geometrías caracterizadas mediante difracción de rayos X y simulando la repetición periódica de la celda unidad (parámetros de celda:  $a=17.4 \text{ \AA}$ , and  $b=11.8 \text{ \AA}$ ).

El módulo de Young obtenido para las estructuras delaminadas objeto de estudio (láminas individuales de  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  y  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ ) se evaluó simulando deformaciones adecuadas para ambos sistemas, obteniendo curvas de tensión vs energía de las correspondientes celdas para las láminas exfoliadas que presentan la estequiometría del cristal de partida.

La fiabilidad del procedimiento computacional llevado a cabo ha sido previamente demostrada para estimar los valores de módulo de Young  $E$  y coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) de otros materiales 2D relevantes, como el grafeno<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> a) E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 235414; b) E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, *Phys Rev Lett* **2009**, 102, 235502; c) G. Gui, J. Li, J. X. Zhong, *Phys. Rev. B* **2008**, 78; d) K. N. Kudin, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 235406; e) F. Liu, P. M. Ming, J. Li, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 064120.



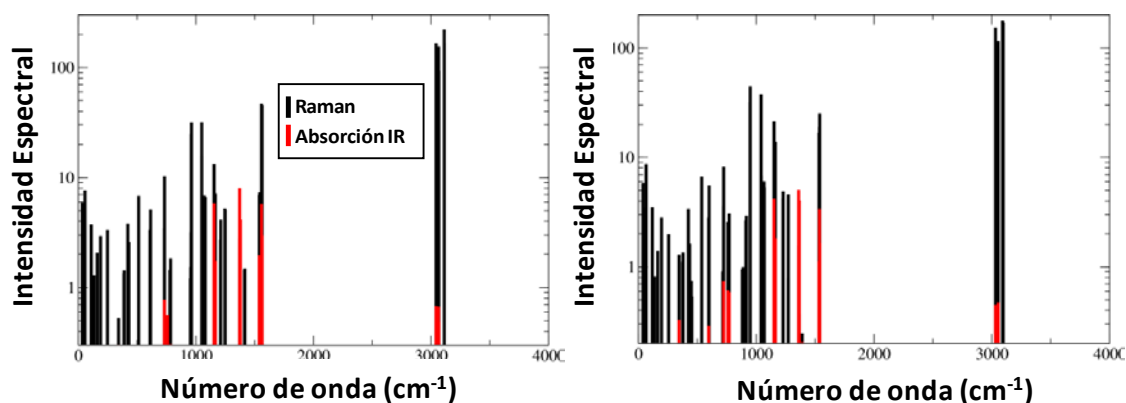
**Figura C.7.1.** Lámina individual de polímero vista desde arriba sin (panel izquierdo:  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ ) y con (panel derecho:  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ ) moléculas de disolvente en la estructura. Las líneas punteadas representan la celda simulada. Los átomos de H, C, N, O, S, Cl y Cu se representan por las esferas de color blanco, azul claro, azul oscuro, rojo, amarillo, marrón oscuro y marrón claro, respectivamente.

A su vez, las constantes elásticas  $C_{ij}$ , módulos de Young  $E$ , y coeficientes de Poisson  $\nu$ , calculados para los dos sistemas exfoliados como láminas individuales se muestran en la tabla C.7:

	$[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$	$[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$
$C_{11}$	23.2	28.5
$C_{22}$	23.2	28.5
$C_{12}$	8.1	8.3
$C_{44}$	7.6	9.6
$E$	3.4	4.1
$\nu$	0.35	0.29

**Tabla C.7.** Constantes elásticas  $C_{ij}$ , módulos de Young  $E$  (en GPa), y coeficientes de Poisson  $\nu$  (adimensionales), obtenidos para láminas individuales de  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  y  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ .

Por otro lado, el análisis teórico del espectro Raman obtenido para las láminas aisladas se llevó a cabo mediante cálculos DFT de los modos de vibración del ligando pirimidínico del polímero, optimizando las geometrías mediante dos metodologías de distintas que proporcionaron resultados similares para las posiciones e intensidades espectrales de las bandas obtenidas.



**Figura C.7.2.** Intensidades espectrales de absorción infrarroja y Raman para el ligando de pirimidina del polímero. Las intensidades Raman están en unidades de  $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$  y las IR en  $D^2 \text{amu}^{-1} \text{\AA}^{-2}$ , estando ambos espectros representados en escala logarítmica.

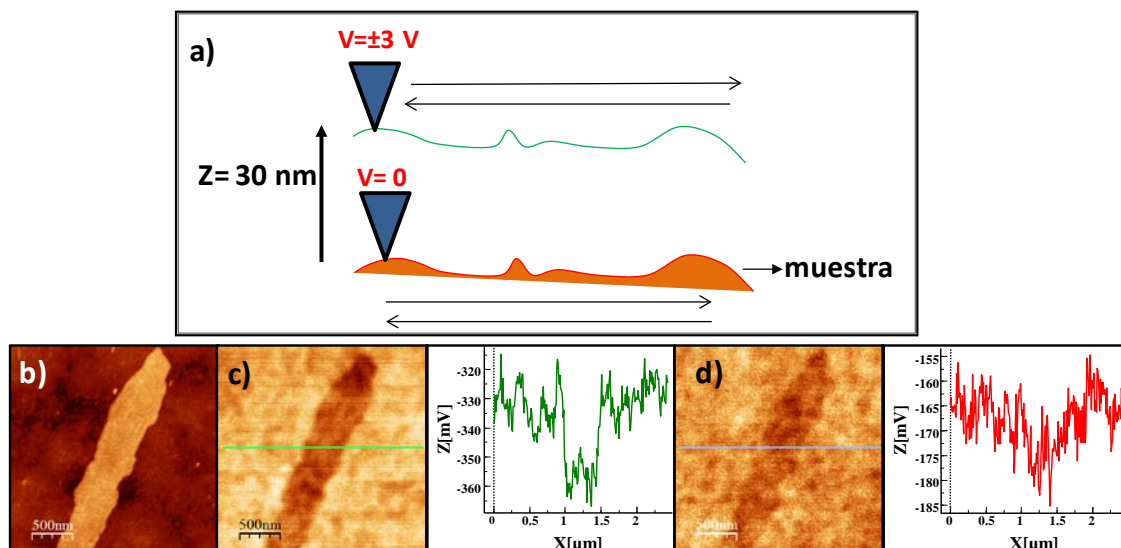
### C.8. Caracterización electrostática de láminas de polímero $\text{Cu}[(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ mediante EFM(Capítulo 4.3.4):

Para llevar a cabo el estudio electrostático de las láminas de polímero obtenidas se utilizó el modo de operación conocido en inglés como “lift mode” o modo “retrace” (retroceso). Esta metodología consiste en adquirir una imagen topográfica de la zona de la muestra a analizar mediante una punta conductora o semiconductor tomada a una distancia donde las interacciones de Van der Waals son las predominantes. A continuación, se aleja la punta de la muestra una distancia fija ( $\Delta Z$ ) mientras se aplica una diferencia de potencial constante entre ambas, obteniéndose una imagen electrostática o mapa de interacciones electrostáticas de la misma región. Puesto que la interacción electrostática es de largo alcance, a distancias mayores de 10 nm ésta será la interacción predominante y será debida a la presencia de cargas eléctricas entre la punta y la muestra.

Las medidas se realizan a la frecuencia de resonancia libre de la micropalanca. Al aplicar un voltaje constante, ésta varía debido a las fuerzas electrostáticas que se generan entre la punta y la muestra. Como la distancia punta-muestra se mantiene constante la señal obtenida se debe únicamente a las propiedades dieléctricas de la muestra. Las interacciones electrostáticas punta-muestra pueden ser de origen atractivo o repulsivo y se traducen en un contraste de fase en la imagen electrostática respecto de la topografía.

Para un valor de voltaje constante aplicado a la punta, se realiza un barrido de potencial de distinto signo, induciendo la polarización local de la muestra si ésta tiene cargas libres y es capaz de movilizar sus cargas respecto al voltaje aplicado punta, lo que se refleja en un mismo contraste de fase en la imagen electrostática adquirida (la movilización de las cargas locales inducidas por la punta sobre la muestra será una señal indicativa de la capacidad de transporte de carga para el sistema estudiado).





**Figura C.8.** (a) Representación esquemática del modo de adquisición conocido como "retrace". (b) Imagen topográfica correspondiente a una pequeña zona de lámina de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  sobre una superficie de  $\text{SiO}_2$ . (c) y (d) Mapas electrostáticos correspondientes a cambios en la frecuencia de resonancia de la micropalanca junto con las señales obtenidas para la misma zona de la lámina señalada en (a) con una diferencia de voltaje punta-muestra de +3 V (c) y -3 V (d), tomados a una distancia de 30 nm de la muestra.



## PUBLICACIONES

*“Solvent-induced Delamination of a Multifunctional Two Dimensional Coordination Polymer.”*

Cristina Hermosa & Almudena Gallego, Oscar Castillo, Isadora Berlanga, Carlos Gómez, Eva Mateo, José I. Martínez, Fernando Flores, Cristina Gómez-Navarro, Julio Gómez-Herrero, Salome Delgado, Félix Zamora. *Advanced Materials* 2013, 25, 2141-2146.

*“Intrinsic electrical conductivity of nanostructured metal-organic polymer chains.”*

Cristina Hermosa, José Vicente Álvarez, Mohammad-Reza Azani, Carlos J. Gómez-García, Michelle Fritz, José María Soler, Julio Gómez-Herrero, Cristina Gómez-Navarro, Félix Zamora. *Nature Communications* 2013, 4:1709.

*“The Isolation of Single MMX Chains from Solution: Unravelling the Assembly–Disassembly Process”.*

Mohammad-Reza Azani & Alejandro Pérez Paz, Cristina Hermosa, Gonzalo Givaja, Julio Gómez-Herrero, Rubén Mas-Ballesté, Félix Zamora, Ángel Rubio. *Chemistry a European Journal* 2013, 19, 15518-15529.

*“Mechanical and optical properties of ultralarge flakes of a metal-organic framework with molecular thickness”.*

Cristina Hermosa, Benjamin R. Horrocks, José I. Martínez, Fabiola Liscio, Julio Gómez-Herrero, Félix Zamora. *Chemical Science* 2015, 6, 2553-2558.

*“Exfoliated graphite flakes as soft-electrodes for precisely contacting nanoobjects”.*

Pablo Ares & Guillermo López-Polín, Cristina Hermosa, Félix Zamora, Julio Gómez Herrero, Cristina Gómez-Navarro, enviado a *2D Materials*.



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> El advenimiento de la microscopia de efecto túnel (STM) permitió observar y manipular átomos y moléculas individuales en superficie. <b>(a)</b> átomos de Xe sobre una superficie de Ni (110), <b>(b)</b> moléculas de CO sobre una superficie de Pt (111), <b>(c)</b> átomos de Fe sobre una superficie de Cu (111). .....	17
<b>Figura 1.2.</b> Potenciales aplicaciones en nanotecnología .....	18
<b>Figura 1.3.</b> Aproximaciones para la manipulación controlada de la materia a escala nanométrica .....	20
<b>Figura 1.4.</b> El auto-ensamblado de bloques moleculares de distinta composición y geometría (A ≡ subunidad angular/ L≡ subunidad lineal) permite sintetizar un amplio rango de supramoléculas cuya estructura y propiedades pueden ser prediseñadas. ....	22
<b>Figura 1.5.</b> Esquema de la jerarquía que caracteriza los procesos de auto-ensamblado supramolecular. ....	22
<b>Figura 1.6.</b> Representación de las arquitecturas de distinta dimensionalidad (1D, 2D y 3D) que pueden formarse mediante interacciones metal-ligando. ....	25
<b>Figura 1.7.</b> Geometrías que puede adoptar el centro metálico. ....	25
<b>Figura 1.8.</b> Ordenación 1D observada en las muestras cristalinas de compuestos supramoleculares [Pt <sub>2</sub> L <sub>4</sub> ].....	28
<b>Figura 1.9.</b> Representación esquemática del estado de valencia mixta que presentan los complejos MX de Pd y Pt (arriba) y el estado de valencia uniforme que presentan los complejos MX de Ni (abajo).....	29
<b>Figura 1.10.</b> Representación esquemática de la estructura de los polímeros MMX. ....	30
<b>Figura 1.11.</b> Posibles estados electrónicos en las cadenas de MMX [Pt <sub>2</sub> (RCS <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> I] <sub>n</sub> . ....	32
<b>Figura 1.12.</b> Representación esquemática de las estrategias seguidas para el crecimiento “in situ” de arquitecturas supramoleculares en superficie. <b>1)</b> Reacción en superficie y <b>2)</b> reacción desde disolución en la interfaz líquido-sólido .....	36
<b>Figura 1.13.</b> Ilustración del crecimiento “paso a paso” de monocapas de moléculas metal-orgánicas 1D y 2D. ....	36
<b>Figura 1.14.</b> Ilustración esquemática de de la cristalización “in situ” desarrollada para la preparación de cadenas y membranas multicapa de MOFs. ....	37
<b>Figura 1.15.</b> Representación de la aproximación Langmuir-Blodgett desarrollada para la preparación láminas de polímeros de coordinación .....	38
<b>Figura 1.16.</b> Esquema de las distintas metodologías llevadas a cabo para la obtención de nanoestructuras individuales desde las muestras en fase cristal. ....	40
<b>Figura 2.1.</b> Comparación de los rangos de tamaño a los que se tiene acceso con las distintas técnicas microscópicas. ....	53
<b>Figura 2.2.</b> Representación de las sondas utilizadas en las microscopías de proximidad para la caracterización de superficies a escala nanométrica. ....	54
<b>Figura 2.3.</b> <b>a)</b> Esquema de la interacción punta-superficie en un STM, <b>b)</b> Ilustración del funcionamiento de un AFM .....	55

<b>Figura 2.4.</b> Fotografía del AFM utilizado durante la tesis. ....	<b>56</b>
<b>Figura 2.5.</b> Representación del tubo piezoeléctrico utilizado para mover la muestra en las direcciones x,y,z. ....	<b>57</b>
<b>Figura 2.6. a)</b> Imagen de la cabeza de AFM del microscopio utilizado en esta tesis. <b>b)</b> Esquema del sistema utilizado para detectar la deflexión de la micropalanca mediante un fotodiodo de cuatro sectores: <b>i)</b> Cuando la punta y la muestra no interactúan la micropalanca no se encuentra flexionada y el haz láser incide en el centro del fotodiodo. <b>ii)</b> Cuando existe interacción punta-muestra la micropalanca se flexiona cambiando la posición del láser. ....	<b>59</b>
<b>Figura 2.7. a)</b> Fotografía de la zona donde se sitúa el inercial con la muestra y los tres tornillos micrométricos sobre los que se posiciona la cabeza. <b>b)</b> Soporte en el que se localiza el chip que contiene la micropalanca. ....	<b>59</b>
<b>Figura 2.8. a)</b> Fotografía del microscopio óptico acoplado al AFM. <b>b)</b> Imagen adquirida con el microscopio óptico mostrando la muestra sobre la que se sitúa el inercial, la posición de la micropalanca utilizada para barrer la superficie y el láser (iluminación roja) utilizado para medir su deflexión. ....	<b>60</b>
<b>Figura 2.9. a)</b> Representación esquemática del rango de interacciones que se establecen entre la punta y la muestra en función de la distancia entre ambas <b>b)</b> Potencial de interacción intermolecular que muestra la curva de fuerza-distancia resultante de la atracción (modo no contacto) y repulsión (modo contacto) punta-muestra. ....	<b>61</b>
<b>Figura 2.10.</b> Esquema de dos de los modos de medida con los que pueden ser adquiridas imágenes de la topografía de una muestra en AFM. <b>a)</b> En el modo contacto la punta se encuentra en continuo contacto con la superficie. <b>b)</b> En el modo dinámico la punta se mantiene oscilando a su frecuencia de resonancia durante el barrido de la muestra .....	<b>62</b>
<b>Figura 2.11.</b> Esquema del experimento desarrollado para la medida de corriente eléctrica mediante C-AFM. ....	<b>64</b>
<b>Figura 2.12.</b> Ilustración de los montajes eléctricos experimentales utilizados para el estudio eléctrico de moléculas en superficie mediante C- AFM <b>(a)</b> Geometría vertical (utilizada para la caracterización de monocapas moleculares de corta longitud). <b>(b)</b> Geometría horizontal (utilizada para la caracterización de largas moléculas individuales). ....	<b>65</b>
<b>Figura 2.13.</b> Representación de la deformación introducida por una punta de AFM sobre un objeto depositado en superficie. <b>a)</b> Aproximación al contacto, <b>b)</b> contacto mecánico, <b>c)</b> deformación del objeto en función de la fuerza aplicada. ....	<b>65</b>
<b>Figura 2.14.</b> Representación esquemática de una nanoindentación realizada con una punta de AFM sobre un objeto nanoestructurado en superficie. Se considera un sistema formado por dos muelles en serie, pudiéndose determinar la constante elástica del material. ....	<b>66</b>
<b>Figura 2.15. Curvas de fuerza aplicada frente a la deformación del material a)</b> Curva F vs Z realizada sobre una lámina de polímero metal-orgánico suspendida (línea roja) y sobre un sustrato rígido de Si/SiO <sub>2</sub> (línea negra). <b>b)</b> Misma curva en términos de indentación de la punta sobre la lámina o deformación del material (F vs. δ). Nótese que la indentación en el sustrato rígido es cero. El código de color es el mismo para ambas gráficas. ....	<b>67</b>
<b>Figura 3.1.</b> Representación de distintas nanoestructuras derivadas de ADN .....	<b>76</b>
<b>Figura 3.2. (a)</b> Diodo emisor de luz (LED) basado en un polímero orgánico semiconductor. <b>(b)</b> Prototipo de un teléfono flexible hecho de papel electrónico de grafeno.....	<b>77</b>
<b>Figura 3.3.</b> Representación en escala semilogarítmica de la resistencia eléctrica caracterizada para hilos moleculares de polímeros orgánicos conjugados (oligofenileniminas) de distinta longitud de cadena. En la gráfica puede observarse el elevado valor que adquiere la resistencia eléctrica en las cortas distancias caracterizadas (3-7 nm), así como su aumento exponencial con la longitud. ....	<b>79</b>
<b>Figura 3.4.</b> Estructura del polímero [Pt <sub>2</sub> I(S <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> .....	<b>81</b>

<b>Figura 3.5.</b> Posibles modos de escisión para cadenas oligoméricas de MMX y energías de disociación calculadas ...	<b>87</b>
<b>Figura 3.6.</b> Esquema de los procesos de disociación y repolimerización a baja temperatura observados para disoluciones de $[Pt_2(RCS_2)_4]_n$ .....	<b>88</b>
<b>Figura 3.7.</b> Representación de la redistribución de carga que ocurre cuando interaccionan los fragmentos XMMX y MM. Las flechas representan el flujo de la carga electrónica cuando tiene lugar la dimerización ( $XMMX + MM \rightarrow XMMX-MM$ ) .....	<b>88</b>
<b>Figura 3.8.</b> Representación esquemática del experimento realizado .....	<b>89</b>
<b>Figura 3.9. (a)</b> Estructura de una cadena individual de polímero $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$ . <b>(b)</b> Topografías de AFM de las nanoestructuras de MMX caracterizadas tras la deposición desde disolución a diferentes temperaturas sobre superficies de mica, junto con sus perfiles de altura. ....	<b>90</b>
<b>Figura 3.10.</b> Topografías de AFM y perfiles de altura de las entidades 1D de MMX $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$ caracterizadas tras la deposición a 0°C en diferentes superficies <b>(a)</b> mica <b>(b)</b> SiO <sub>2</sub> <b>(c)</b> HOPG. ....	<b>92</b>
<b>Figura 3.11.</b> Zoom de una topografía de AFM de las cadenas de MMX caracterizadas en mica a 0°C superpuesta al patrón de red cristalina del soporte. ....	<b>93</b>
<b>Figura 3.12.</b> Comparación de topografías de AFM de nanoestructuras 1D de polímero MMX adsorbidas en mica tras la organización de los fragmentos generados (a) en fase líquida y (b) fase gas, donde puede observarse el mismo patrón de crecimiento, dictado por su interacción con la superficie. Los ángulos generados se señalan mediante un círculo amarillo. ....	<b>94</b>
<b>Figura 3.13.</b> Representación esquemática de del experimento de sublimación realizado. ....	<b>101</b>
<b>Figura 3.14. Crecimiento de fibras altamente ordenadas mediante la sublimación de cristales de polímero. (a)</b> Estructura de una cadena individual de polímero $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$ . Topografías de AFM de 40 $\mu m^2$ <b>(b)</b> y 20 $\mu m^2$ <b>(c)</b> donde se puede apreciar una elevada densidad de fibras muy rectas, largas y homogéneas adsorbidas sobre SiO <sub>2</sub> . <b>(d)</b> Representación 3D de AFM que muestra en detalle una fibra típica junto con el perfil de altura adquirido a lo largo de la línea verde de la correspondiente imagen. ....	<b>102</b>
<b>Figura 3.15.</b> Gráfico que representa la longitud de las fibras frente a la rugosidad del sustrato, obtenido para muestras expuestas a diferentes condiciones de tratamiento de plasma y tiempos de difusión, junto con su caracterización morfológica por AFM (cada dato representa una media de 20 medidas, cuyo análisis estadístico se muestra en la figura A.3 del apéndice A). ....	<b>103</b>
<b>Figura 3.16. (a)</b> Topografía de AFM de una fibra conectada al electrodo macroscópico de oro y perfil de altura tomado a lo largo de la línea verde de la imagen mostrada. <b>(b)</b> Esquema del montaje experimental realizado para la caracterización eléctrica de las fibras de $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$ mediante C-AFM. El dibujo muestra una punta de AFM cubierta de oro, el electrodo macroscópico de oro, la fibra de polímero y el circuito eléctrico utilizado. ....	<b>105</b>
<b>Figura 3.17. Caracterización eléctrica de fibras MMX por C-AFM. (a)</b> Topografía 3D de AFM de una fibra de polímero conectada al electrodo de oro junto con una representación esquemática del circuito eléctrico utilizado para medir la corriente que fluye a través de la misma. Se usó una punta de oro como electrodo móvil. <b>(b)</b> Curvas I/V obtenidas a distintas longitudes entre electrodos (100-250 nm), donde se observa su comportamiento lineal. <b>(c)</b> Representación de Resistencia frente a Longitud obtenida para la misma fibra de los datos expuestos en <b>(b)</b> . La figura insertada muestra la gráfica en escala semilogarítmica de los mismos datos experimentales. Los puntos negros representan las medidas experimentales y la línea gris se corresponde con el ajuste a la ecuación (1) del texto $R = R_c + \rho_{1D} \frac{L}{N_0} \exp(L/\Lambda)$ . ....	<b>106</b>
<b>Figura 3.18.</b> Ilustración esquemática que muestra la capa superficial de una fibra vista desde arriba conectada al electrodo macroscópico de oro. La figura muestra las múltiples cadenas individuales de polímero que conforman la	

fibra, donde los puntos negros representan los defectos existentes en las mismas. El área de contacto de la punta de AFM se muestra en amarillo, observándose cómo se reduce el número de cadenas que contribuyen a la conducción eléctrica a aquellas en contacto directo con el electrodo móvil. .... 108

**Figura 3.19. Contacto eléctrico entre fibras MMX.** (a) Topografía de AFM que muestra dos fibras de polímero MMX conectadas, junto con sus perfiles de altura. (b) Curvas I/V obtenidas para las distintas posiciones caracterizadas señaladas en (a): fibra conectada a 250 nm del electrodo macroscópico de oro (rojo), punto de conexión de fibras a 450 nm del electrodo fijo (verde), fibra conectada a la anterior a una distancia de 110 nm (azul) y 250 nm (negro) de su punto de unión. .... 109

**Figura 3.20. Esquema del sistema desarrollado para la evaporación de los electrodos macroscópicos necesarios para la caracterización eléctrica de las fibras de  $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$  mediante FET.** .... 110

**Figura 3.21. Caracterización eléctrica de fibras MMX por FET.** (a) Topografía de AFM donde puede observarse dos fibras de polímero MMX conectadas a los dos electrodos macroscópicos de oro sublimados separados una distancia de 1  $\mu m$  (b) Esquema del montaje experimental realizado para la caracterización eléctrica de las nanoestructuras 1D de  $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$  en configuración de transistor de efecto de campo. El dibujo muestra una fibra de polímero conectada a dos electrodos metálicos macroscópicos y el circuito eléctrico utilizado. .... 111

**Figura 3.22. Caracterización eléctrica de fibras MMX por FET.** (a) Topografía de AFM junto con una representación esquemática del circuito eléctrico utilizado para desarrollar la caracterización eléctrica en configuración de transistor de efecto de campo (b) Representación de la resistencia de las fibras MMX en función del voltaje puerta aplicado al sustrato obtenida para el caso mostrado en (c). (c) y (d) son curvas I/V de las fibras de polímero medidas para diferentes voltajes puerta aplicados, reflejando la independencia de sus características eléctricas con el voltaje aplicado. (c) curva adquirida usando electrodos de oro separados 1  $\mu m$  y (d) electrodos de titanio con una distancia de canal de 500 nm. .... 112

**Figura 3.23. (a) Imagen óptica de los cristales de polímero MMX estudiados junto con un esquema del circuito eléctrico utilizado para medir su conductividad longitudinal (b) y transversal (c), donde las dimensiones L, W y T son la longitud de contacto, espesor y altura del cristal respectivamente.** .... 113

**Figura 3.24. Caracterización eléctrica de cristales MMX.** (a) Imagen de microscopía óptica de un cristal contactado con dos sondas de oro. (b) Ejemplo de curvas I/V obtenidas para el transporte longitudinal (azul) y transversal (rojo) de los monocristales, mostrando su hábito no lineal y reflejando la elevada anisotropía eléctrica del material. (c) Representación de resistencia frente a longitud adquirida para un cristal de dimensiones  $(350 \times 10 \times 10) \mu m^3$ . .... 114

**Figura 3.25. Caracterización eléctrica de cristales vs fibras de MMX.** Comparación de las curvas I/V experimentales obtenidas para fibras (verde) y cristales (azul) de polímero  $[Pt_2(S_2CCH_3)_4]_n$ , ambas para transporte longitudinal y para transporte transversal (rojo), reflejando el cambio de comportamiento eléctrico observado dependiendo de la escala estudiada. .... 115

**Figura 3.26. Vistas nanoscópica y macroscópica de la caracterización eléctrica realizada.** Ilustración de un cristal de MMX visto desde arriba que se encuentra contactado mediante dos electrodos, donde los puntos negros representan cadenas interrumpidas o cortadas por defectos. La figura de arriba muestra un zoom de la zona indicada dentro del cristal, representando el caso de las fibras, donde el área de contacto de la punta de AFM se ha simbolizado en amarillo. .... 116

**Figura 3.27. Representación 2D del modelo de resistencias anisótropo utilizado.** .... 117

**Figura 3.28. Anisotropía efectiva (medible) frente a la anisotropía intrínseca para la concentración de defectos encontrada experimentalmente en las fibras (líneas sólidas). Las líneas punteadas muestran el valor asintótico para elevadas anisotropías. La elipse muestra la región donde se sitúan los valores experimentales. Esto implica que la concentración de defectos en fibras y cristales es prácticamente la misma, y corrobora que todos los valores experimentales son consistentes con las suposiciones del modelo** .... 118



**Figura 3.29.** Conductividad normalizada a la conductividad intrínseca longitudinal en función de la longitud (en unidades de celda) para  $c = 0.25$ . Los símbolos representan las simulaciones numéricas para distintos grados de anisotropía. Las líneas punteadas muestran el límite macroscópico según predice la teoría de medio efectivo (EMT). La línea roja refleja el límite nanoscópico. Según aumenta la anisotropía el régimen exponencial es más visible y el valor macroscópico de la conductividad se vuelve menor, según lo observado experimentalmente. .... 119

**Figura 3.30. Modelo teórico de anisotropía y medio desordenado. (a)** Resistividad normalizada frente a longitud de la muestra (en unidades de distancia media entre defectos  $\Lambda$ ) para diferentes valores de anisotropía eléctrica según las simulaciones realizadas mediante el modelo de resistencias 3D. Las flechas indican el resultado por la teoría del medio efectivo. (EMT) **(b)** Vista esquemática de la estructura de un cristal de MMX mostrando las cadenas poliméricas y una distribución aleatoria de defectos (regiones más claras). .... 120

**Figura 4.1. Representación esquemática del proceso de conversión grafito-grafeno.** El aislamiento de una capa de grafito da lugar a grafeno (lámina monoatómica de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  ordenados formando una red cristalina hexagonal). A su vez, el apilamiento de varias de láminas de grafeno ( $>10$ ) por interacciones débiles tipo Van der Waals da lugar al grafito. .... 131

**Figura 4.2. (a)** Topografía de AFM de una lámina monoatómica de grafeno aislada sobre un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> (obtenida) por exfoliación micromecánica de grafito, donde pueden observarse pliegues en su estructura (escala 1  $\mu\text{m}$ ) **(b)** Imagen de TEM que muestra una membrana individual de grafeno suspendida entre pilares presentando una región lisa y uniforme (parte central indicada por las flechas negras) y una región plegada en sus bordes (parte derecha de la imagen) (escala 500 nm) .... 132

**Figura 4.3.** Metodologías utilizadas para la obtención de láminas de grafeno. .... 133

**Figura 4.4.** Imágenes de AFM que muestran ejemplos de láminas de espesor monomolecular obtenidas por exfoliación en fase líquida de distintos materiales laminares inorgánicos: **a)** hidróxidos (Co(OH)<sub>2</sub> sobre silicio) y **b)** óxidos metálicos (CoO<sub>2</sub> en mica), **c)** estructuras tipo perovskita (La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> depositado en mica), **d)** y **e)** calcogenuros (MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub>, respectivamente), así como **f)** láminas de nitruro de boro (BN) adsorbidas en mica. Las estructuras mostradas en los paneles b, c, e y f han sido obtenidas por exfoliación química, mientras que aquellas correspondientes a los paneles a y d han sido generadas por delaminación mecánica del sólido inicial . .... 134

**Figura 4.5.** Comparación entre la sencillez estructural que presenta una lámina monoatómica de grafeno (izquierda) respecto a una estructura 2D de mayor complejidad basada en un polímero metal-orgánico poroso de rutenio (derecha). .... 135

**Figura 4.6.** Topografía de AFM y perfil de altura de láminas monomoleculares adsorbidas en un sustrato de grafito obtenidas por exfoliación en fase líquida del polímero de coordinación bidimensional [Cu<sub>2</sub>Br(IN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> ..... 137

**Figura 4.7. (a)** Fragmento de la estructura cristalina del polímero [Cu( $\mu$ -pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)( $\mu$ -Cl)]<sub>n</sub>·nY (Y = MeOH, H<sub>2</sub>O, n/2 EtOH). **(b)** Vista perpendicular (plano ab) y **(c)** lateral (plano bc) de una lámina, donde las cavidades se ocupan por las distintas moléculas de disolvente. **(d)** Apilamiento de láminas con distinta separación interlamina en función del disolvente ocluido. .... 139

**Figura 4.8.** Representación esquemática de las transformaciones reversibles en fase cristal que tienen lugar para el polímero descrito. .... 140

**Figura 4.9. (1)** Topografías de AFM y perfiles de altura representativos de las nanoestructuras obtenidas tras la adsorción en mica de las suspensiones formadas por el tratamiento de los cristales de polímero [Cu( $\mu$ -pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)( $\mu$ -Cl)]<sub>n</sub>·nMeOH a distintos tiempos de exposición en agua: **(a)** 1 día, **(b)** 2 días, **(c)** 3 días y **(d)** 4 días, cuando el material es totalmente exfoliado hasta láminas individuales. **(2)** Evolución en el espesor encontrado para las arquitecturas generadas en función de su tiempo de interacción con agua. La gráfica representa la altura media caracterizada con AFM. Cada dato se corresponde con la medida de al menos 10 muestras. .... 147

- Figura 4.10.** Fotografías que muestran **(a)** la evolución con el tiempo de los monocristales de polímero en agua y **(b)** el efecto Tyndall observado en las suspensiones formadas al comienzo ( $t=1$  día) y final ( $t=4$  días) del proceso de exfoliación, evidenciando las diferencias en el tamaño del material coloidal obtenido en función del tiempo de exposición en el disolvente. .... 148
- Figura 4.11.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) que muestran la evolución morfológica observada en la superficie de los cristales de polímero en función de su tiempo de inmersión en agua. .... 149
- Figura 4.12.** Topografías de AFM de láminas individuales de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ , obtenidas por inmersión de los cristales de polímero durante cuatro días en agua. El panel (a) corresponde a un sustrato de HOPG y el resto de paneles son estructuras adsorbidas en sustratos de mica. Nótese que la diferencia de altura entre las láminas es siempre de  $(1\pm 0.1)$  nm excepto para la primera lámina en contacto con el sustrato, donde las alturas medidas por AFM varían entre 1.5-2.5 nm. Las imágenes están ordenadas siguiendo la evolución desde estructuras con ángulos bien definidos hasta aquellas que presentan bordes más irregulares. .... 150
- Figura 4.13. (a)** Representación esquemática del método de delaminación asistida por disolvente desarrollado para la producción de láminas individuales de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ . **(b)** Imágenes de AFM y perfiles de altura (panel izquierdo) de láminas monoatómicas adsorbidas sobre HOPG junto con el espectro XPS (panel derecho) obtenido para las estructuras en superficie, mostrando las regiones de energía correspondientes a los átomos de C y Cu identificados. .... 151
- Figura 4.14.** El panel superior muestra el empaquetamiento cristalino de **(A)**  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , **(B)**  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 3/2n\text{H}_2\text{O}$  y **(C)**  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , visto a lo largo del eje de exfoliación (eje z). En el panel inferior se representa la energía potencial de elongación (en eV) a lo largo del eje de exfoliación, referida a la energía (total) de equilibrio de  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A), según aumenta el número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  dentro de las cavidades para  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 3/2n\text{H}_2\text{O}$  (B) y  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (C). .... 153
- Figura 4.15. (1)** Representación de los componentes básicos y estructura de una lámina de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$  obtenida por difracción de rayos X. **(2)** Caracterización morfológica de láminas de compuesto organizadas sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Imágenes ópticas **(a.1-a.3)** y topografías de AFM **(b.1-b.3)** con sus perfiles de altura **(c.1-c.3)** que muestran el aislamiento de estructuras con distinto espesor, comprendiendo desde láminas individuales (2 nm, arriba), 14 láminas (10 nm, medio) hasta 48 láminas (30 nm, abajo). .... 162
- Figura 4.16.** Topografías de AFM que muestran las típicas arrugas, pliegues, y burbujas encontradas en materiales 2D tales como grafeno y observadas para las láminas aisladas sobre HOPG (a,b) y  $\text{SiO}_2$  (c-f), indicativas de su naturaleza bidimensional. .... 163
- Figura 4.17. Caracterización morfológica de láminas de polímero suspendidas en un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> con agujeros litografiados. (a)** Topografía de AFM donde puede observarse una entidad 2D autónoma de elevadas dimensiones suspendida en diversos pozos (400 nm de profundidad). La imagen muestra la lámina cubriendo varios agujeros y los perfiles de altura tomados a lo largo de la misma sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$  (línea azul) y sobre los pozos (línea verde), enseñando las áreas donde la estructura se encuentra suspendida (2,3) y no suspendida (3). Nótese cómo en este último caso la lámina colapsa por completo. El porcentaje de agujeros cubiertos es aproximadamente del 46%. **(b)** Imagen de microscopía óptica adquirida para la misma zona que la mostrada en (a). **(c)** Zoom de la imagen de AFM que exhibe en detalle un agujero no cubierto (1), totalmente cubierto (2) y parcialmente cubierto (3) por la lámina de polímero. .... 164
- Figura 4.18. Caracterización mecánica de láminas de polímero suspendidas. (a)** Representación esquemática del experimento de nanoindentación llevado a cabo en una membrana de MOF suspendida. **(b)** Imágenes de AFM de un agujero del sustrato cubierto por la lámina de polímero (1  $\mu\text{m}$  de diámetro) y la misma membrana fracturada tras la indentación. La gráfica se corresponde con el perfil topográfico tomado a lo largo de la línea verde de la imagen, confirmando la presencia de una estructura suspendida a 25 nm de profundidad. **(c)** Resultados del análisis de respuesta elástica para una lámina de MOF suspendida, mostrando una curva representativa de fuerza aplicada frente a la deformación del material. **(d)** Resultados de las pruebas de fractura de la lámina de MOF suspendida

donde puede observarse una curva típica de la fuerza de ruptura del nanomaterial (la carga de fractura se indica mediante la marca "X"). ..... 166

**Figura 4.19. Caracterización óptica de láminas individuales de polímero. (a)** Imagen óptica y **(b)** topografía de AFM de que muestra un zoom de las láminas individuales de polímero de grandes dimensiones adsorbidas sobre SiO<sub>2</sub>. **(c)** Imagen confocal de las mismas estructuras mostradas en **(a)** y **(b)**. La imagen representa la luz reflejada para un desplazamiento Raman de 100 cm<sup>-1</sup>. **(d)** Espectro Raman de emisión obtenido para las láminas individuales organizadas en el sustrato ( $\lambda_{exc}= 488$  nm) comparado con el espectro de fotoluminiscencia de los cristales de polímero ( $\lambda_{exc}= 395$  nm). El eje X se muestra como el desplazamiento Raman obtenido respecto a la luz incidente ( $\lambda_{exc}= 488$  nm) y como número de onda para señalar las características debidas a procesos Raman (desplazadas en función de la potencia del láser utilizado para su caracterización) y aquellas correspondientes a las bandas de fotoluminiscencia del material (independientes de la  $\lambda$  del láser). Los espectros individuales han sido escalados y compensados para mostrarlos en el mismo gráfico. .... 170

**Figura 4.20. Caracterización óptica de estructuras 2D de polímero de distinto espesor aisladas sobre Si/SiO<sub>2</sub>. (a1-a3)** Topografías de AFM y perfil de altura adquirido a lo largo de la línea verde de la imagen que muestra espesores que comprenden: lámina individual (2 nm), 14 láminas (10 nm) y 48 láminas (30 nm). **(b1-b3)** Imágenes ópticas correspondientes a las entidades mostradas en **(a)**. **(c1-c3)** Imágenes espectrales de emisión de las mismas laminas caracterizadas mediante la técnica de microscopia Raman confocal ( $\lambda_{exc}= 531$  nm). ..... 171

**Figura 4.21. Propiedades ópticas para láminas de distinto espesor molecular frente a los cristales de polímero [Cu( $\mu$ -pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)( $\mu$ -Cl)]<sub>n</sub>.** Espectro de Raman de emisión ( $\lambda_{exc}= 531$  nm) del MOF 2D caracterizado en forma de cristal y como láminas aisladas de distinto espesor (2, 10 y 30 nm), mostrando la comparación de las características obtenidas en función del número de capas de la estructura. Los datos por debajo de 1000 cm<sup>-1</sup> están dominados por las características debidas al sustrato de Si y por tanto han sido omitidos. Los espectros de las láminas se obtuvieron a partir de las imágenes de emisión mostradas en la figura 4.20.c y su espesor fue caracterizado por AFM según reflejan las topografías de la figura 4.20.a. .... 172

**Figura 4.22. Caracterización óptica de entidades 2D de polímero libremente suspendidas. (a)** Topografía de AFM de una lámina de polímero suspendida adherida al agujero a 30 nm de profundidad, tal y como demuestra el perfil adquirido a lo largo de la línea verde de la imagen. **(b)** Imagen de fotoluminiscencia de la muestra suspendida mostrada en **(a)**, donde puede apreciarse tanto la emisión obtenida en la parte suspendida (rojo) como en la zona no suspendida de la estructura (azul). Estas imágenes confocales obtenidas mediante el barrido de la muestra con una  $\lambda_{exc}= 531$  nm resultan en los espectros mostrados en **(c)**. **(c)** Espectro Raman de emisión del área de la lámina adsorbida sobre el sustrato rígido (línea azul) y suspendida en el agujero (línea roja). El código de color está de acuerdo con la imagen espectral. .... 173

**Figura A.1.** Esquema seguido para realizar la deposición sobre mica de una disolución de [Pt<sub>2</sub>I(S<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> a distintas temperaturas. .... 193

**Figura A.2.** Fotografía del sistema de vacío utilizado para realizar el experimento de sublimación y detalle insertado del calentador de sustratos con las superficies de SiO<sub>2</sub> empleadas. .... 194

**Figura A.3.** Análisis de distribución en la longitud de las fibras producidas para distintas condiciones de plasma y tiempos de difusión sobre los sustratos de SiO<sub>2</sub>: **(a)** plasma de O<sub>2</sub> y 15 minutos a 40 °C, **(b)** plasma de O<sub>2</sub> y 5 minutos a 40 °, **(c)** sin plasma y 15 minutos a 40 °C y **(d)** sin plasma y 5 minutos a 40 °C. .... 195

**Figura A.4.** Representación del método de exfoliación asistida por disolvente utilizado para la organización de láminas individuales de polímero [Cu ( $\mu$ -pym<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)( $\mu$ -Cl)]<sub>n</sub> en superficie. .... 195

**Figura A.5.** Análisis de distribución en el espesor de las láminas producidas para los distintos tiempos de ultrasonidos: 60 minutos **(a)**, 75 minutos **(b)** y 90 minutos **(c)**. .... 196

**Figura A.6.** Imagen de SEM de una parte del chip utilizado para los experimentos de nanoindentación junto con un zoom de uno de los agujeros, donde puede apreciarse la verticalidad de las paredes. .... 197

<b>Figura B.1.1. Conexión de las fibras obtenidas por sublimación al electrodo macrocópico de oro. (a)</b> Fotografía tomada con un microscopio óptico de alta resolución donde se puede apreciar parte de la muestra cubierta parcialmente por el electrodo macrocópico de oro y una elevada densidad de fibras conectadas al mismo. <b>(b)</b> Topografía de AFM de una de las fibras caracterizadas por esta técnica con su perfil de altura. ....	<b>199</b>
<b>Figura B.1.2. Conexión de las fibras obtenidas desde disolución al electrodo macrocópico de oro. (a)</b> Imagen de AFM 3D que muestra la morfología de las fibras adsorbidas sobre un sustrato de mica tras la evaporación del electrodo de oro y detalle de las fisuras observadas, mostrando los cambios morfológicos estructurales producidos. <b>(b)</b> Curva I/V obtenida tras el contacto de una de las fibras a una distancia de 50 nm del borde de oro. ....	<b>200</b>
<b>Figura B.2.1. (a)</b> Fotografía del sistema utilizado para la evaporación de los electrodos metálicos requeridos para la caracterización eléctrica de las fibras de polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]$ en configuración FET, donde se identifican las distintas partes del sistema junto con una vista en detalle del soporte con la máscara girado. <b>(b)</b> vista lateral donde se observa la muestra ya tapada por la máscara y los cables del tubo piezoeléctrico que se conectan a la electrónica de AFM permitiéndonos realizar su desplazamiento. ....	<b>201</b>
<b>Figura B.2.2. (a)</b> Imagen óptica del sustrato tras la evaporación de los electrodos que muestra los motivos de las máscaras comerciales utilizadas. <b>(b)</b> Detalle del canal generado donde se pueden observar fibras de polímero conectadas a ambos electrodos. ....	<b>201</b>
<b>Figura B.2.3</b> Estación de dos sondas utilizada para la caracterización eléctrica de las fibras de polímero en configuración de transistor de efecto de campo (FET). ....	<b>202</b>
<b>Figura C.1 (a)</b> Imagen de AFM de las fibras y fragmentos sin agregar obtenidos sin el apropiado ajuste de los parámetros de difusión tras la sublimación de las especies en el sustrato. <b>(b)</b> Detalle de una de las fibras de <b>(a)</b> y <b>(c)</b> perfil de altura típico. ....	<b>203</b>
<b>Figura C.2. (a)</b> Representación esquemática del procedimiento utilizado para la caracterización eléctrica de las fibras de polímero $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$ adsorbidas en $SiO_2$ . <b>(b)</b> Curva $F(z)$ obtenida al contactar las fibras con una punta de oro <b>(c)</b> Esquema que muestra la sección transversal del área de contacto punta-fibra y <b>(d)</b> vista superior de la región contactada. ....	<b>204</b>
<b>Figura C.3.1.</b> Espectro típico de energía dispersiva de rayos X (EDXS) obtenido para los monocristales del polímero laminar $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_n$ tras su exposición al agua. ....	<b>205</b>
<b>Figura C.3.2.</b> Espectro XPS obtenido para las láminas individuales de polímero $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_n$ adsorbidas en una superficie de HOPG. ....	<b>206</b>
<b>Figura C.3.3.</b> Espectro XPS obtenido para el polímero $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_n$ en fase cristal. ....	<b>206</b>
<b>Figura C.4.1.</b> Difracción de rayos X en polvo del polímero $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_n$ nMeOH antes (línea azul) y después (línea morada) de su tratamiento de ultrasonidos en agua (90 minutos). ....	<b>207</b>
<b>Figura C.4.2. (a)</b> Topografía de AFM que muestra un ejemplo representativo de las estructuras suspendidas caracterizadas junto con su perfil de altura <b>(b)</b> Imagen de detector de área que muestra la señal GIXRD de las láminas de polímero depositadas sobre los sustratos de Si/SiO <sub>2</sub> con agujeros. ....	<b>208</b>
<b>Figura C.4.3.</b> Vista esquemática de los planos (110) de una lámina de polímero $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_n$ nMeOH ....	<b>208</b>
<b>Figura C.5.</b> Reacción (c.l.≡concentración lenta) que tiene lugar para la síntesis de los cristales de polímero $Cu[(\mu-pym_2S_2)(\mu-Cl)]_n$ nMeOH junto con una representación esquemática del proceso de cristalización por difusión llevado a cabo. ....	<b>209</b>
<b>Figura C.6.1.</b> Representación esquemática del experimento de nanoindentación que muestra las distintas contribuciones que deben ser consideradas para calcular la respuesta elástica de las membranas de polímero. ...	<b>210</b>

**Figura C.6.2. (a)** Curva de fuerza aplicada por la punta de AFM frente al desplazamiento de la muestra adquirida en el sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> (línea negra) y en el centro del área de la membrana de polímero suspendida (línea roja). **(b)** Curva de fuerza aplicada por la punta de AFM frente a la indentación ó deformación del material obtenida. Nótese que la indentación en el sustrato rígido es cero. El código de color es el mismo para ambas gráficas. .... 210

**Figura C.6.3.** Curvas de fractura adquiridas en el centro del área suspendida utilizando **(a)** punta de Ti/Pt  $K = 2$  N/m (cantiléver rectangular con sonda tetraédrica) y **(b)** punta de Si/N  $K = 0.7$  N/m (cantiléver rectangular con sonda piramidal). La ruptura de la membrana se indica por la posición marcada como "X". .... 212

**Figura C.7.1.** Lámina individual de polímero vista desde arriba sin (panel izquierdo:  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ ) y con (panel derecho:  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  nMeOH) moléculas de disolvente en la estructura. Las líneas punteadas representan la celda simulada. Los átomos de H, C, N, O, S, Cl y Cu se representan por las esferas de color blanco, azul claro, azul oscuro, rojo, amarillo, marrón oscuro y marrón claro, respectivamente. .... 213

**Figura C.7.2.** Intensidades espectrales de absorción infrarroja y Raman para el ligando de pirimidina del polímero. Las intensidades Raman están en unidades de  $\text{Å}^4 \text{amu}^{-1}$  y las IR en  $\text{D}^2 \text{amu}^{-1} \text{Å}^{-2}$ , estando ambos espectros representados en escala logarítmica. .... 214

**Figura C.8. (a)** Representación esquemática del modo de adquisición conocido como "retrace". **(b)** Imagen topográfica correspondiente a una pequeña zona de lámina de polímero  $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$  sobre una superficie de SiO<sub>2</sub>. **(c)** y **(d)** Mapas electrostáticos correspondientes a cambios en la frecuencia de resonancia de la micropalanca junto con las señales obtenidas para la misma zona de la lámina señalada en **(a)** con una diferencia de voltaje punta-muestra de +3V **(c)** y -3 V **(d)**, tomados a una distancia de 30 nm de la muestra. .... 215



## AGRADECIMIENTOS

Con este trabajo finaliza una etapa importante de mi vida que he compartido con muchas personas que han contribuido, de un modo u otro, al desarrollo de esta tesis.

En primer lugar, agradecer a mis directores Félix Zamora y Julio Gómez el haberme dado la oportunidad de realizar esta investigación, la confianza depositada y la libertad ofrecida para descubrir este campo de la ciencia que tanto me ha hecho disfrutar. Es realmente interesante el trabajo que surge del *tándem* que formáis. Gracias por vuestra comprensión en este último año y medio complicado.

Agradecer a las distintas colaboraciones que han contribuido a la realización de este trabajo: Dr. Rubén Mas-Ballesté, Dra. Eva Mateo-Martí, Dr. José Ignacio Álvarez, Dr. Benjamin Horrocks, grupo del profesor Fernando Flores, profesor José María Soler, profesor Ángel Rubio y profesor Andrew Houlton. Gracias.

Un agradecimiento especial al laboratorio de nuevas microscopias. Julio, motor de la parte física de la tesis, realmente ha sido un placer trabajar en tu *labo*. Quiero agradeceros a ti y a Cristina vuestra disponibilidad, la ilusión puesta en los proyectos que hemos compartido y el esfuerzo que habéis dedicado para que todo saliese adelante. Vuestra participación y ayuda han sido fundamentales, realmente he aprendido mucho de vosotros. También me gustaría agradecer a Santiago Márquez la colaboración prestada frente a todos los problemas técnicos que han ido surgiendo durante el desarrollo de mis experimentos “físicos”, siempre de un modo eficiente y amable, y a Nanotec por su ayuda con todo a lo que al AFM se refiere. Gracias por reparar el equipo con tanta eficacia y explicarme con paciencia los detalles del sistema. A Miriam Jafaar, por su ayuda con las medidas de AFM y los ratitos pasados junto al microscopio. Siempre es un placer compartir momentos de trabajo con científicos y personas como tú. Por otra parte al grupo de biofísicos, sois todos estupendos: Aida, Álvaro y, cómo no, mi Mercha. Fuiste de las primeras personas que conocí y una de los compañeros que se han convertido en amigos. Gracias por aportar siempre ese punto de alegría frente a la vida, ¡buen camino en tu nueva etapa! También a David Martínez y Fran Álvarez, por los momentos divertidos mientras trabajábamos “encerrados” en el sótano. Finalmente, aunque he coincidido menos tiempo con vosotros en el laboratorio, a Willy, Pablo Ares y Miriam Moreno (miembro de mi querido grupo de físico-químicos con los que siempre paso buenos momentos fuera de la universidad), valéis mucho y os deseo lo mejor.

Otra parte fundamental de esta tesis han sido mis compañeros del laboratorio de química. Los que ya estaban cuando llegué y que nos acogisteis a las nuevas incorporaciones como uno más: Gonzalo, Vicente, Alex, Lorena y Rodri. Lorena, gracias por ayudarme a empezar con el AFM, por transmitirme tus conocimientos de preparación de muestras en superficie y por tu calidad humana. Los comienzos habrían sido muy duros sin tu apoyo. Rodri, ha sido un placer conocerte, gracias por los buenos momentos que hemos pasado juntos, espero que nos queden muchos más por vivir. En vosotros me llevo dos grandes amigos.

A mis compañeros Marta, Carlos, Raquel, Alejandro, Almudena, Maribel, Mari Luz, Azin, Moha, Khaled, David, Javi y Romina, gracias por el buen ambiente de trabajo que hemos compartido, por las risas y confidencias durante el café, os deseo lo mejor en vuestro futuro. Es justo

agradecer y recordar a los visitantes Jonathan, Philipp, Laura y Marcelo, por haber aportado frescura a la atmósfera del laboratorio. No me olvido de Rubén y Pilar, siempre dispuestos a aportar ideas, y de Ismael y Miguel Ángel por ayudarme con las cosillas del labo. Miguel, gracias por tu eficacia con los pedidos, pero sobre todo por tu generosidad, paciencia y por tus ánimos.

Gracias a Nani por su eficacia con la burocracia, a Isabel Cuadrado gracias por tratarme siempre con tanto cariño, ser tan agradable y amable y por tu ayuda con el papeleo final de la tesis. Gracias en general a todo el departamento de Química Inorgánica.

Un agradecimiento muy especial para mis queridísimas Isadora y Virginia. Con vosotras he compartido lo mejor y lo peor de estos años, gracias por estar ahí siempre. No sabéis cuánto os echo de menos. Gracias por vuestro cariño y apoyo, y por hacerme reír tantísimas veces. En mí siempre tendréis una amiga para lo que necesitéis.

Fuera de la universidad recordar a mis “Maris”, Patri, Marta, Mónica y Ali. Después de tantos años de amistad y de haber compartido tantos momentos, sólo me queda agradeceros que sigáis ahí. Espero contar siempre con vosotras y que sigamos disfrutando juntas. También a Vero y Rebe, que aunque últimamente nos vemos menos de lo que me gustaría, cuando nos juntamos es como si no hubiese pasado el tiempo.

En el terreno personal quiero dar las gracias a mi extraordinaria familia (mis padres, hermano, tíos, primos, cuñados y sobrinos) por ser personas tan especiales, generosas y divertidas, que siempre han confiado en mi capacidad para finalizar este trabajo, arropándome y a la vez animándome a vivir en libertad. Gracias por ayudarme a enfrentar los momentos más difíciles del camino con una actitud positiva, pero sobre todo gracias por enseñarme a disfrutar tantísimo de los buenos...que siempre sabemos celebrar juntos a lo grande!!!. Sois los mejores. Agradecer especialmente a mis padres su apoyo incondicional y su dedicación infinita, siempre me apoyáis con todas mis decisiones, me animáis con todo lo que hago y creéis en mí. Gracias por todo lo que hacéis por mí y por vuestra paciencia en los últimos meses.

También agradecer a mi familia adoptiva los momentos vividos. A Pilar por su cariño, preocupación y buenos consejos, y a todo el “clan” Grange por hacerme sentir una persona más de la familia.

Por último, mi más profundo agradecimiento para una persona fundamental en mi vida, Arturo. No sé si voy a ser capaz de resumir todo lo que tengo que agradecerte. Estar contigo hace mi vida más completa. Gracias por estar a mi lado siempre, pase lo que pase, por cuidar de mí y entenderme como lo haces, por escucharme y apoyarme como nadie, por hacerme reír y llenar mi vida de felicidad. Haces que todo parezca más fácil, me siento realmente afortunada de tenerte. Eres mi mejor fan, y esta tesis también es tuya.....¡¡¡¡Lo hemos conseguido!!!!