

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/335547376>

Caracterización de superficies de oro modificadas con moléculas sulfuradas mediante microscopía de barrido por efecto túnel

Thesis · January 2017

DOI: 10.13140/RG.2.2.27705.52323

CITATIONS

0

READS

311

1 author:



Javier A. Martínez
University of Havana

27 PUBLICATIONS 47 CITATIONS

SEE PROFILE



Universidad de La Habana
Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales

Caracterización de superficies de oro modificadas con moléculas sulfuradas mediante microscopía de barrido por efecto túnel

Tesis para la obtención del título de:
Doctor en Ciencias Físicas

Autor:

MC Javier Alberto Martínez Pons
*Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales,
Universidad de La Habana*

Tutores:

Dra. Mayra Paulina Hernández Sánchez
*Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales,
Universidad de La Habana*

Dr. José Valenzuela Benavides
*Centro de Nanociencias y Nanotecnología,
Universidad Nacional Autónoma de México*

La Habana
2016

A la memoria de mi abuelo:

Domingo Luis Martínez Chapman
(1916-2007)

Sólo existen átomos y espacio vacío.

DEMÓCRITO

Una persona que trabaja con sus manos es un obrero. Una persona que trabaja con sus manos y con su cerebro es un artesano. Una persona que trabaja con sus manos, con su cerebro y con su corazón es un artista.

LOUIS NITZER

Mientras nos quede algo por hacer, nada hemos hecho.

HERMAN MELVILLE

Índice

Agradecimientos	6
Síntesis	7
Abstract	8
Simbología	9
Introducción general y objetivos de la tesis	11
I.1. Introducción	11
I.2. Objetivos	13
I.3. Sobre el trabajo de tesis	14
Capítulo 1. Revisión bibliográfica	16
1.1 Introducción	16
1.2 Características del microscopio de barrido por efecto túnel	16
1.3 Teoría del microscopio de barrido por efecto túnel	17
1.4 Importancia de las puntas para la microscopía de barrido por efecto túnel	21
1.5 Costos del microscopio de barrido por efecto túnel. Sus perspectivas.	22
1.6 Aislamiento vibracional	23
1.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	24
1.8 Teoría del funcional de densidad	25
1.9 Adsorción de azufre en oro	27
1.9.1 Fases de la adsorción de azufre en Au(111)	28
1.9.2 Modelos teóricos sobre la formación de los octámeros	32
1.9.3 Adsorción de azufre en Au(100)	32
1.9.4 Adsorción de ditiocarbamatos en Au(111)	33
Capítulo 2. Materiales y métodos	35
2.1 Introducción	35
2.2 Reactivos y materiales	35
2.2.1 Síntesis de los precursores de azufre	35

2.2.2	Características de los ditiocarbamatos empleados como precursores de azufre	35
2.2.3	Preparación de los sustratos	36
2.2.4	Preparación de muestras	37
2.3	Equipos	38
2.3.1	Microscopio de barrido por efecto túnel. Fabricación de puntas. Procesamiento de imágenes.	38
2.3.2	Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X	38
2.4	Simulación computacional	38
Capítulo 3.	Construcción del microscopio de barrido por efecto túnel	40
3.1	Introducción	40
3.2	Estructura del microscopio de barrido por efecto túnel construido para este trabajo	40
3.3	Mesa antivibratoria	42
3.4	Construcción de la base del microscopio de barrido por efecto túnel	43
3.5	Construcción del cabezal	45
3.5.1	Circuito preamplificador	45
3.5.2	Cilindro piezoeléctrico	45
3.6	Unidad de control del microscopio	46
3.7	La tarjeta de adquisición de datos OMB–DaqBoard/2000	48
3.8	El programa <i>STM</i> para la automatización del microscopio	48
3.9	Obtención de imágenes de resolución atómica y calibración del microscopio	53
3.10	Conclusiones parciales	56
Capítulo 4.	Caracterización de depósitos de azufre en oro	57
4.1	Introducción	57
4.2	Análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	58
4.2.1	Conclusiones parciales	60

4.3	Análisis mediante microscopía de barrido por efecto túnel y simulación computacional	61
4.3.1	Depósito durante 24 h de $K_2(DTC_2-pz)$, $Na_2(DTC_2-pz)$ y $Ba(DTC_2-pz)$ en solución alcalina sobre Au(111)	61
4.3.2	Análisis computacional de la formación de octámeros sobre la superficie Au(111)	69
4.3.3	Depósito durante 14 h de $Na_2(DTC_2-pz)$ en solución alcalina sobre Au(111)	72
4.3.4	Conclusiones parciales	76
4.3.5	Depósito durante 24 h de $K_2(DTC_2-pz)$ y $Na_2(DTC_2-pz)$ en solución alcalina sobre la superficie de un monocristal de Au(100)	76
4.3.5.1	Multicapas de azufre sobre escalones monoatómicos de oro usando como precursor $K_2(DTC_2-pz)$	78
4.3.5.2	Multicapas de azufre sobre escalones monoatómicos de oro usando como precursor $Na_2(DTC_2-pz)$	85
4.3.5.3	Conclusiones parciales	86
4.3.6	Análisis computacional de la formación de las multicapas sobre Au(100)	86
4.3.6.1	Conclusiones parciales	95
	Conclusiones	96
	Recomendaciones	98
Anexo.	Metodología de empleo del microscopio de barrido por efecto túnel	99
	Producción científica del autor relacionada con la tesis	100
	Bibliografía	104

Agradecimientos

El largo camino de esta tesis ha podido ser recorrido gracias a la contribución, muchas veces anónima de un sinnúmero de personas. Una lista exhaustiva podría ser muy larga y tal vez omisa, por lo que mencionaré sólo algunos nombres. En ellos se resumen y sintetizan muchos más. A todos, mi eterno agradecimiento.

A toda mi familia, como siempre, a pesar de los momentos difíciles, y que gracias a su apoyo ha sido posible concluir este trabajo: Domingo, Marian, Alex, Mileydis, sin ellos nada hubiera sido posible.

A mi tutor mexicano del CNyN-UNAM, Dr. José Valenzuela Benavides, tutor, maestro, amigo, hermano, padre, jefe. ¡Gracias eternas, *boss!* A la familia del Dr. Valenzuela, especialmente a Gina, ¡gracias por la hospitalidad!

Al Dr. Manuel Herrera Zaldívar, del CNyN y a su familia; esta tesis también es de ustedes. ¡Gracias, Manuel y Bety!

A los doctores Mario Farías y Jesús Antonio Díaz y al personal administrativo del CNyN, con quienes siempre pude contar.

A mis amigos mexicanos: Tizoc, Roberto, Pedro, Gabriel, Aldo, Alma, Gaby, Wendy, Alfredo G., Alfredo M., Arturo, Rodrigo. A Manuel, peruano; Diego y Ostos, colombianos. Y muy especialmente a mis hermanos inseparables: Carlos y Enrique (y su familia). ¡Gracias por tantos momentos inolvidables! ¡Gracias, México!

A mis amigos y colegas del IMRE: Jose, Ransel, Gema. Al inolvidable Adalio. A los doctores Ernesto Estévez y Edwin Pedrero, quienes siempre nos apoyaron con el microscopio. A Yodalgis y Yamilia en el IMRE y Mercy en la Facultad de Física, ¡gracias por todo el apoyo! A Yohan y Canino. A Alicia Díaz y Roberto Cao padre e hijo en la Facultad de Química. A Carlos Hernández y Hans Mikosch.

A los oponentes de la predefensa, doctores Carlos Lariot y Osvaldo de Melo.

Al Centro Latinoamericano de Física (CLAF) y al Centro Internacional de Física Teórica (ICTP) que financiaron mediante una beca CLAF-ICTP dos estancias en México. A la Red de Macrouiversidades de América Latina que financió una estancia en México. Y muy especialmente a Graça Freire en el CLAF y Jacqueline Villafán en la Red de Macrouiversidades.

Y por supuesto, a mi tutora cubana. A Mayra, que cuanto pueda decir es poco. Sólo recordar cuantos sacrificios personales ha hecho para sacar este trabajo adelante, por confiar en mí y porque seríamos capaces de hacer realidad el sueño del microscopio de túnel, por sacar fuerzas de la nada. A la memoria de su padre Orlando y de su esposo José Fernández Beltrán. Gracias, Mayra, por ver siempre la luz al final del túnel. Mayra, un GRACIAS ¡enorme!

Síntesis

La adsorción del azufre en superficies de oro ha sido extensamente investigada debido a su importancia en ramas como: nanotecnología, catálisis, corrosión, protección medioambiental, fabricación de sensores y nanodispositivos. La fuerte afinidad del azufre al oro facilita la adsorción de diversos precursores.

La microscopía de barrido por efecto túnel constituye una herramienta ampliamente utilizada en las investigaciones de nanociencia y nanotecnología. Esta técnica permite la caracterización de superficies en la nanoescala, incluso a nivel de átomos individuales; la manipulación de átomos y moléculas; la nanolitografía; así como la realización de espectroscopía de barrido por efecto túnel. Disponer de un microscopio de barrido por efecto túnel en los laboratorios abre amplias posibilidades para el estudio de distintos sistemas en la nanoescala. En comparación con otras técnicas, la microscopía de barrido por efecto túnel tiene la ventaja de permitir estudiar las capas superficiales sin dañarlas o destruirlas.

En este trabajo estudiamos mediante microscopía de barrido por efecto túnel las fases de azufre formadas sobre las superficies Au(111) y Au(100) a partir de sales de ditiocarbamatos. Para esto, fue construido, automatizado y calibrado un microscopio de barrido por efecto túnel. Además, los análisis de microscopía fueron complementados con espectroscopía de electrones y simulación computacional.

Los resultados de los estudios por microscopía revelaron la formación de fases con diferentes estructuras, compuestas solamente de átomos de azufre, formando monocapas. A partir de estos análisis mediante microscopía pudieron ser determinados los parámetros estructurales de estas fases.

Mediante estudios de espectroscopía electrónica pudimos confirmar la adsorción del azufre. Utilizando la simulación computacional encontramos los modelos que explican la adsorción de azufre sobre oro.

Abstract

Sulfur adsorption on gold surfaces has been extensively studied due to its importance in fields like nanotechnology, catalysis, corrosion, environmental protection, and sensors and nanodevices manufacturing. The strong affinity between sulfur and gold allow the sulfur adsorption from different precursors.

Scanning tunneling microscopy is a tool widely used in researches concerning nanosciences and nanotechnology. It possibilities the surfaces characterizations at the nanoscale including at single-atoms level, the manipulation of atoms and molecules, the nanolithography and scanning tunneling spectroscopy. The availability of a scanning tunneling microscope in the laboratories give wide possibilities to study different systems at the nanoscale. In comparison with others tools, scanning tunneling microscopy allows the study of surface layers without spoil or destroy them.

In this work, we will study, by mean of scanning tunneling microscopy, the different sulfur phases formed on the Au(111) and Au(100) surfaces from dithiocarbamate salts. For it, was built, automated and calibrated a scanning tunneling microscope. In addition, the microscopy analyses were completed by electron spectroscopy and computer simulation.

The microscopy results reveals the formation of phases with different structures, only composed by sulfur atoms, forming monolayers. Starting from these microscopy analyses, the structural parameters of these phases were determined.

By mean of electron spectroscopy studies, we can confirm the sulfur adsorption. Using computing simulations were found the models that explain the sulfur adsorption on gold.

Simbología

<i>a</i>	parámetro de red cristalina
Au	oro
Ba	bario
C	carbono
<i>c</i>	mallada centrada
CV	voltametría cíclica
<i>D</i>	densidad de estados
<i>d</i>	distancia
DFT	teoría del funcional de densidad
DTC	ditiocarbamato
<i>E</i>	energía
<i>e</i>	carga del electrón; base de los logaritmos naturales
eV	electrón-volt
<i>f</i>	función de distribución de energías de Fermi-Dirac; frecuencia de barrido
<i>G</i>	función de Green
H	hidrógeno
\hbar	constante de Dirac
HOPG	grafito pirolítico altamente orientado
<i>I</i>	corriente de túnel
<i>i</i>	unidad imaginaria
IV	voltamperometría
K	potasio; función de Macdonald; kelvin
<i>k</i>	constante de Boltzmann; constante de decrecimiento de la función de onda en una barrera de potencial; constante elástica
LDOS	densidad local de estados superficiales
<i>M</i>	matriz de transiciones de estados cuánticos
<i>m</i>	masa
ML	unidad de monocapa
N	nitrógeno

Na	sodio
pz	piperazina
R	radio de curvatura; resolución
\mathbf{r}	vector de posición
S	azufre
S	superficie orientada
SAMs	monocapas autoensambladas
STM	microscopía de barrido por efecto túnel; microscopio de barrido por efecto túnel
STS	espectroscopía de efecto túnel
T	temperatura
t	tiempo
UHV	ultra alto vacío
UPS	espectroscopía de fotoelectrones de radiación ultravioleta
V	voltaje
VASP	Vienna Ab Initio Simulation Package
W	tungsteno
X	dirección de barrido
XPS	espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
Y	dirección de barrido
Z	dirección de barrido
γ	coeficiente de amortiguamiento
δ	función generalizada delta de Dirac
θ	función generalizada escalón de Heaviside
θ	cubrimiento
ρ	densidad local de estados superficiales
φ	trabajo de extracción
ψ	función de onda
Ω	volumen
ω	frecuencia cíclica

Introducción general y objetivos de la tesis

I.1 Introducción

Los términos nanociencia y nanotecnología refieren a las investigaciones científico-técnicas realizadas en un rango de escalas que va desde los átomos individuales hasta las dimensiones submicrométricas, abarcando áreas tan variadas como la ciencia de materiales, la electrónica, medicina, energía, biotecnología, tecnología de la información, etcétera.

Una de las herramientas más empleadas por la nanociencia es el microscopio de barrido por efecto túnel (STM, del inglés: *scanning tunneling microscope*)¹. Este microscopio es un resultado de la aplicación práctica del efecto túnel de la mecánica cuántica en la investigación científica. El STM permite la obtención de imágenes topográficas de una superficie, la manipulación de átomos y moléculas, y brinda la posibilidad de caracterizar sus propiedades eléctricas locales mediante la realización de espectroscopía de efecto túnel (STS, del inglés: *scanning tunneling spectroscopy*) [61]. Con él podemos obtener información de la densidad electrónica de los orbitales moleculares incluso a nivel de moléculas individuales [146] y estudiar los mecanismos de transporte de carga a través de las moléculas [96].

El STM ha jugado un papel primordial en el estudio de las monocapas autoensambladas (SAMs, del inglés: *self-assembled monolayers*) mediante el análisis de la orientación espacial y conformación de las moléculas individuales sobre los sustratos. Los SAMs tienen una elevada orientación, y brindan la posibilidad de poder incorporar diferentes grupos funcionales al final de las cadenas alquílicas, permitiendo la modificación de superficies para obtener una amplia variedad de propiedades [42][60].

Trabajando con el STM a resolución atómica es posible obtener información estructural detallada de las interacciones atómicas en el sistema sustrato-adsorbato, haciendo posible fabricar estructuras más sofisticadas con potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos moleculares como alambres, conmutadores y diodos [16][17][26][123][140].

¹ En este trabajo, la sigla STM será aplicada lo mismo a la técnica de microscopía de efecto túnel, como al propio instrumento: el microscopio de barrido por efecto túnel.

El azufre posee una elevada afinidad hacia las superficies de oro, aunque no reacciona con éste para formar sulfuros [79][100][129]. Por esta propiedad, el azufre es utilizado frecuentemente como grupo terminal para formar monocapas en superficies de oro [59][107].

De gran relevancia son los estudios, mediante STM, de la adsorción de azufre en superficies de oro con diferente orientación de sus planos cristalinos. Estos estudios son indispensables para comprender el comportamiento de los sistemas formados por azufre y moléculas sulfuradas sobre este material [59]. Sus resultados tienen implicaciones en la funcionalización de nanopartículas (NPs) de oro. Dichas NPs tienen forma cubooctaédrica, por lo que presentan caras mayoritariamente con orientaciones superficiales Au(100) y Au(111) [59]. Las NPs de oro con azufre en su superficie tienen aplicaciones en biología, medicina, catálisis, fotónica y electrónica [107]. Los sistemas NPs–azufre han sido utilizados en el reconocimiento y marcación biomolecular [24], y en los dispositivos de electrónica molecular como transistores formados por moléculas individuales, nanoconmutadores y LEDs [61][71].

El grupo funcional ditiocarbamato (DTC) ha sido ampliamente utilizado para su depósito en superficies metálicas, debido a tener alta coordinación con los metales de transición. Sus complejos pueden ser fácilmente preparados y manipulados, lo que permite la creación de SAMs, especialmente con el oro, y han sido empleados, entre otros fines, como sensores electroquímicos y para la fabricación de dispositivos moleculares [34][35][38][78][144].

En las interacciones de azufre–oro, existen determinados aspectos controversiales, los cuales no han sido aun totalmente explicados. Entre estos, podemos citar la movilidad de los adsorbatos [67], el ordenamiento de los átomos adsorbidos formando diferentes estructuras o fases [55][56][119][134], la formación de agujeros o vacancias en la superficie [7][8][130], el levantamiento de la reconstrucción superficial, proceso por el cual ocurre la expulsión de los átomos de la capa reconstruida formando islas, y recuperando la estructura (1×1) la superficie [67][137], la formación de compuestos oro–azufre [7][8][113] y de múltiples de capas de azufre [67], el mecanismo de adsorción [129][130], y la determinación de los sitios donde ésta ocurre [80][112][131][134].

La capacidad del STM de alcanzar resolución atómica sin dañar a la superficie, hace que sea la herramienta adecuada para realizar estos estudios. Los sistemas formados por

monocapas, átomos y moléculas adsorbidos son extremadamente sensibles a las condiciones externas. Por esto durante la caracterización, generalmente son dañados o destruidos por las técnicas empleadas, como la microscopía electrónica. El no causar daño a las muestras es una de las grandes ventajas del STM.

De acuerdo a todo lo anterior, disponer en nuestros laboratorios de la Universidad de La Habana de un microscopio de barrido por efecto túnel abre la posibilidad de realizar investigaciones en el área de la nanociencia que hasta el momento solo han sido realizadas fuera del país.

I.2 Objetivos

En el marco de esta tesis, estudiamos mediante microscopía de barrido por efecto túnel el sistema formado por átomos de azufre y superficies de oro, usando nuevos precursores: sales de sodio, potasio y bario del anión piperazina-1,4(bis)ditiocarbamato $[(DTC_2-pz)^{2-}]$; depositadas sobre dos sustratos: Au(100) y Au(111), en medio alcalino.

El presente trabajo tiene como *objeto de estudio* las interacciones entre el azufre y las superficies de oro usando principalmente la técnica de STM, para lo cual fue necesario diseñar y construir un STM automatizado. La espectroscopía de electrones y simulaciones computacionales complementaron el estudio del sistema azufre-oro.

La *hipótesis del trabajo* es la formación de capas de azufre a partir de la molécula de $(DTC_2-pz)^{2-}$ sobre superficies de oro, formando fases con estructuras bien definidas y organizadas.

El *objetivo general* es *construir un STM para el estudio de fases de azufre formadas a partir de sales de sodio, potasio y bario, de piperazina-1,4(bis)ditiocarbamato, sobre superficies de oro, probando su efectividad con la realización de este estudio.*

Para dar cumplimiento al mismo hemos planteado los siguientes *objetivos específicos*:

- Construir un microscopio de barrido por efecto túnel automatizado.
- Modificar las superficies de oro con compuestos de azufre.
- Estudiar por STM las estructuras formadas a partir de las sales $Na_2(DTC_2-pz)$, $K_2(DTC_2-pz)$ y $Ba(DTC_2-pz)$ en contacto con superficies limpias de Au(111) y Au(100), determinando su morfología y parámetros estructurales.

- Determinar por espectroscopía de electrones los diferentes tipos de interacciones electrónicas presentes en las capas formadas a partir de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$, $\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ y $\text{Ba}(\text{DTC}_2\text{-pz})$ en los sustratos Au(100) y Au(111).
- Proponer modelos que expliquen la formación de fases de los átomos de azufre en los sustratos Au(100) y Au(111), mediante el empleo de simulaciones computacionales.

La **novedad científica y originalidad** de este trabajo radica fundamentalmente en:

- Por primera vez en Cuba se construye una herramienta científica para la nanociencia, como es el STM.
- Varias de las fases de azufre formadas a partir de sales de DTC son estudiadas y determinadas sus estructuras por primera vez, a partir de las imágenes de STM.
- Por primera vez se propone un modelo para la formación de multicapas de azufre sobre Au(100).

I.3 Sobre el trabajo de tesis

Los resultados presentados en esta tesis resumen el trabajo realizado por el autor y colaboradores en este tema y están avalados por cuatro artículos publicados en revistas indexadas [49][85][86][87], una publicación interna del IMRE [88] y 31 trabajos en eventos nacionales e internacionales.

Trabajos realizados en el marco esta tesis recibieron Premio Destacado en el Forum Provincial de Ciencia y Técnica y Relevante en los foros Municipal y de Base del IMRE; además el autor recibió por parte del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente (CITMA) la Mención Anual al Joven Tecnólogo Más Destacado en Especialidades No Biológicas por su trabajo en la construcción y puesta en funcionamiento del STM.

El trabajo experimental ha sido realizado en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE) de la Universidad de La Habana y en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con la colaboración de la Facultad de Química de la Universidad de La Habana.

La estructura de la tesis es:

- una sección que describe la simbología utilizada,
- la introducción expone la importancia del tema y los objetivos del trabajo,

- el capítulo 1, dedicado al estado del arte en la microscopía de barrido por efecto túnel y los avances en los estudios sobre adsorción de azufre en oro,
- el capítulo 2, dedicado a los materiales y métodos empleados en este trabajo,
- el capítulo 3 describe la construcción del microscopio de barrido por efecto túnel,
- el capítulo 4 discute los resultados obtenidos sobre la formación de fases de azufre en oro,
- las conclusiones, que resumen los resultados obtenidos,
- las recomendaciones, para la futura continuidad de este trabajo,
- el anexo, donde aparece la metodología de empleo del microscopio construido,
- la bibliografía, que contiene el listado de libros, artículos, tesis y otros materiales consultados para la realización de esta tesis.

Capítulo 1

Revisión bibliográfica

1.1 Introducción

En este capítulo presentamos una revisión bibliográfica de los estudios realizados previamente por diferentes autores respecto a la teoría del STM y sus aplicaciones. Durante la exposición de las aplicaciones del STM, nos centramos en la caracterización de los sistemas resultantes de la adsorción del azufre sobre oro. Para esto hacemos una revisión de las fases formadas por los átomos de azufre sobre el oro a partir del empleo de diferentes precursores y condiciones de preparación de las muestras.

1.2 Características del microscopio de barrido por efecto túnel

Para explicar el paso de los electrones a través de la frontera de un material bajo la acción de un campo eléctrico externo, en 1928 Fowler y Nordheim, empleando la ecuación de Schrödinger consideraron el llamado “efecto túnel”, mediante el cual la función de onda de los electrones atraviesa la barrera de potencial correspondiente a la frontera [37].

Gerd Binnig y Heinrich Rohrer concibieron la idea de utilizar el efecto túnel en estudios topográficos de superficies. Con este objetivo, aplicaron pequeños voltajes de polarización entre una muestra conductora y una punta de tungsteno, la cual estaba a escasas fracciones de nanómetro de la superficie dentro de una cámara con ultra alto vacío (UHV, del inglés: *ultra high vacuum*). En esas condiciones, ellos consiguieron provocar la aparición de una corriente por efecto túnel entre la superficie y la punta. Este “filamento” de corriente permitía el estudio de superficies con resolución atómica. De este modo, en 1981 surgió el primer STM [10][12][14], por el cual recibieron sus creadores el Premio Nobel de Física en 1986 [11].

Este instrumento requiere un sistema de aislamiento vibracional, para garantizar oscilaciones en el microscopio con frecuencias menores de 20 Hz, que son las correspondientes a los valores propios de las frecuencias de resonancia típicas de las edificaciones [46], y emplea un cilindro piezoeléctrico segmentado para permitir el movimiento de la punta en las direcciones X, Y y Z [13].

El segmento del piezoeléctrico correspondiente a Z , acoplado a un sistema de realimentación, permite a la punta realizar un movimiento en Z de acuerdo con la topografía de la muestra, durante el barrido de la superficie en las direcciones X y Y . La existencia o no de este movimiento en Z determina los dos modos de operación del STM: corriente constante y altura constante. El modo de corriente constante es ventajoso para analizar superficies irregulares, mientras que el modo de altura constante es útil en superficies extremadamente planas [46][142]. En el modo de corriente constante, el voltaje en el piezoeléctrico de la dirección Z mantiene la corriente de túnel constante durante el barrido. De esta manera, los voltajes aplicados sobre el piezoeléctrico en la dirección Z son proporcionales a la topografía de la muestra [142]. En el modo de altura constante, el potencial del piezoeléctrico en la dirección Z es invariable con el movimiento de la punta, por lo que los cambios en la topografía de la muestra son inversamente proporcionales a las variaciones en la corriente de túnel.

1.3 Teoría del microscopio de barrido por efecto túnel

La teoría matemática del STM fue desarrollada en 1983 por Tersoff y Hamann [126], y ha sido confirmada por multitud de resultados experimentales [18][23][33][72][82][143].

De acuerdo con la teoría de perturbaciones de primer orden, la corriente de túnel tiene la siguiente expresión [126]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (1.1)$$

donde I es la corriente de túnel, e la carga del electrón, \hbar la constante de Dirac, $f(E_{\mu})$ la función de distribución de Fermi–Dirac de las energías E_{μ} de la punta y E_{ν} de la superficie, V es el voltaje aplicado, δ la función generalizada delta de Dirac, y $M_{\mu\nu}$ los elementos de la matriz que representa las transiciones entre los estados de las funciones de onda de la punta ψ_{μ} y de la superficie ψ_{ν} , cuya expresión fue hallada por Bardeen utilizando la aproximación WKB [5]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbf{S}} (\psi_{\mu}^* \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla \psi_{\mu}^*) \cdot d\mathbf{S} \quad (1.2)$$

en la que m es la masa del electrón, y \mathbf{S} una superficie orientada situada dentro de la barrera de potencial.

En el límite de bajas temperaturas, la función de distribución de Fermi–Dirac

$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$ es expresada por medio de la función escalón de Heaviside θ :

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(E) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \right) = 1 - \theta(E - E_F) \quad (1.3)$$

donde E_F es la energía del nivel de Fermi, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Sustituyendo (1.3) en (1.1), y desarrollando la función de Heaviside para pequeños valores de V en serie de Maclaurin, tenemos entonces, que en el límite de pequeños voltajes y bajas temperaturas, la corriente de túnel (1.1) toma la forma [126]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (1.4)$$

Para evaluar los términos de la matriz $M_{\mu\nu}$ consideraremos que las funciones de onda cumplen con la ecuación estacionaria de Schrödinger:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + k^2 \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.5)$$

donde $k = \frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar}$ representa el inverso de la longitud mínima de decrecimiento de la función de onda en la barrera de potencial y φ el trabajo de extracción, que suponemos tiene el mismo valor para la punta y para la superficie.

Asumiendo que la punta tiene localmente en su extremo una simetría esférica, con centro ubicado en las coordenadas \mathbf{r}_0 , radio R , está separada una distancia d de la muestra (Figura 1.1), y sus funciones de onda no tienen dependencia angular (sólo orbitales s), entonces, las funciones de onda de la punta ψ_μ tienen la siguiente expresión por medio de funciones de Macdonald K_0 :

$$\psi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{kR e^{kR}}{\sqrt{\Omega}} K_0(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|) \approx \frac{kR e^{kR}}{\sqrt{\Omega}} \frac{e^{-k|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}}{k|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (1.6)$$

donde Ω es el volumen de la punta.

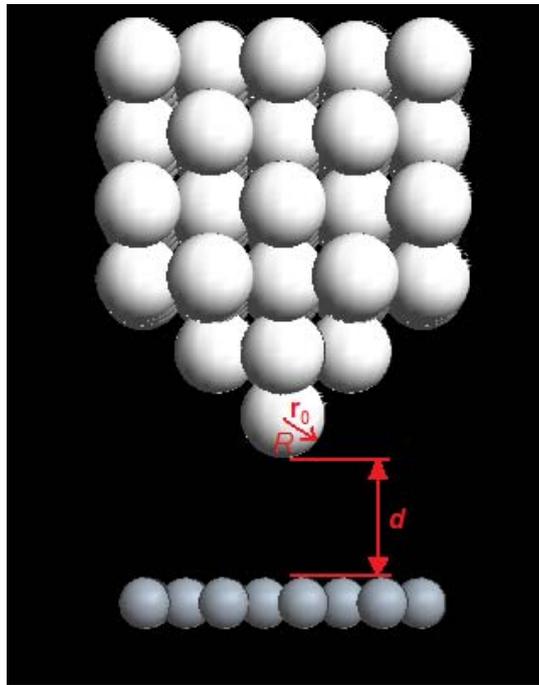


Figura 1.1: Modelo para la geometría de la punta de radio R con centro \mathbf{r}_0 a una distancia d de la superficie.

Teniendo en cuenta que la función de Green G de la ecuación de Schrödinger, definida por:

$$\nabla^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) + k^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (1.7)$$

tiene la siguiente expresión:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = k K_0(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|) \quad (1.8)$$

entonces,

$$\psi_{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)=\frac{Re^{kR}}{\sqrt{\Omega}}G(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \quad (1.9)$$

Sustituyendo (1.9) en (1.2), y haciendo uso del teorema de Green, obtenemos:

$$M_{\mu\nu}=\frac{2\pi\hbar^2Re^{kR}}{m\sqrt{\Omega}}\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{4\pi}{k\sqrt{\Omega}}kRe^{kR}\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0) \quad (1.10)$$

Colocando los términos matriciales de $M_{\mu\nu}$, (1.10), entonces (1.4) toma la forma [126]:

$$I=\frac{32\pi^3}{\hbar}e^2V\varphi^2D_t(E_F)\frac{R^2}{k^4}e^{2kR}\sum_{\nu}|\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2\delta(E_{\nu}-E_F) \quad (1.11)$$

donde D_t es la densidad de estados superficiales por unidad de volumen de la punta. Como las funciones de onda cumplen [126]:

$$|\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2\propto e^{-2k(R+d)} \quad (1.12)$$

entonces, si $R\ll d$:

$$I\propto e^{-2kd} \quad (1.13)$$

El término situado dentro de la sumatoria de (1.11) corresponde físicamente a la densidad local de estados superficiales (LDOS o ρ) de la muestra en un punto \mathbf{r} y con energía E [46]:

$$\rho(\mathbf{r},E)\equiv\sum_{\nu}|\psi_{\nu}(\mathbf{r})|^2\delta(E_{\nu}-E) \quad (1.14)$$

por tanto, podemos expresar (1.11) como:

$$I=\frac{32\pi^3}{\hbar}e^2V\varphi^2D_t(E_F)\frac{R^2}{k^4}e^{2kR}\rho(\mathbf{r}_0,E_F) \quad (1.15)$$

El cálculo de la LDOS permite obtener teóricamente la imagen de STM de distintos materiales a partir del cálculo de la corriente de túnel dada por la expresión (1.15) [46][142]. La mayor dificultad radica en evaluar las LDOS para las energías de los estados superficiales [50][63]. En los últimos años diversos algoritmos de cómputo calculan las LDOS mediante la teoría del funcional de densidad (DFT, del inglés: *density functional theory*) [51][69], entre los que están los implementados mediante el Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [73]. Partiendo de las LDOS, el programa *p4VASP* [111], basado en la teoría de Tersoff y Hamann, permite obtener las imágenes teóricas de STM [40][57][99][118][136].

1.4 Importancia de las puntas para la microscopía de barrido por efecto túnel

La resolución de un STM depende de la geometría de la punta y la muestra y de las estructuras electrónicas de ambas. En la escala atómica, una medida de la resolución vertical del STM es la estabilidad del ancho de la barrera de potencial: las variaciones de la altura de la superficie estudiada son enmascaradas cuando estas son menores que la amplitud de las vibraciones entre la muestra y la punta, de modo que la resolución vertical del instrumento depende de la calidad del aislamiento vibracional [19][21].

La resolución lateral del STM está determinada por el ancho e intensidad del filamento de corriente túnel, por el potencial aplicado, por las propiedades físicas de la punta y la muestra, y por los estados electrónicos de la superficie y la punta [18]. De este modo, disponer de puntas de calidad es imprescindible para lograr buenas imágenes con resolución atómica.

Los métodos de fabricación de las puntas para STM pueden ser electroquímicos, por corte, recubrimiento por evaporación, y otros. Estos métodos afectan los parámetros de la forma de la punta: radio de curvatura y conicidad de su extremo más afilado; y algunos de ellos modifican las propiedades físicas y químicas del material, tales como orientación de los orbitales y densidad de estados del material de la punta [62][98][115].

Una punta debe de cumplir los siguientes requisitos: longitud corta, simetría cónica o hiperbólica, ápice afilado y ser de un metal relativamente inerte. La longitud corta es necesaria para alcanzar una alta frecuencia natural de vibración. Las simetrías cónica o hiperbólica hacen una mejor aproximación a la condición de terminar la punta en un solo átomo. Una punta con el ápice afilado evitará artificios como detalles repetitivos en las imágenes debido a la presencia de múltiples puntas. Y por último, el material de la punta deberá ser relativamente inerte, sobre todo cuando el instrumento opera a temperatura y presión ambiental, para evitar los efectos de su oxidación [62][98][115].

Fabricar una punta cortando un alambre con una pinza o tijera tiene la desventaja de que el corte produce múltiples puntas debido al astillamiento y no permite ningún control de su geometría. En cambio, los métodos electroquímicos son fáciles y rápidos para obtener puntas baratas y confiables para STM [62][98][115].

1.5 Costos del microscopio de barrido por efecto túnel. Sus perspectivas.

Desde los primeros momentos tras su invención, el microscopio de barrido por efecto túnel ha venido generando una gran cantidad de literatura científica. En especial, los físicos de superficies lo han empleado extensamente [4][21][22][105][142].

Los precios de estos equipos, en sus diferentes variedades, ofertados por reconocidas compañías como VEECO, Park Systems, Omicron, nanoSurf y otras, oscilan desde un mínimo de USD \$ 8 000 para los modelos destinados a la docencia hasta USD \$ 30 000–50 000 para los modelos profesionales, en dependencia de sus prestaciones [90]. Dada su estructura relativamente sencilla, ha sido factible que diversos grupos científicos publiquen trabajos sobre la construcción o automatización de STM [1][41][102]. De hecho en la literatura abundan ejemplos de investigaciones realizadas utilizando microscopios de barrido por efecto túnel “caseros” [9][25][31][45][74][76][77][84][139].

El costo de estos microscopios ha impedido hasta el presente poder disponer de ellos en los laboratorios del IMRE, de ahí la necesidad e importancia de acometer el trabajo de construir uno.

Las perspectivas futuras de los microscopios de barrido por efecto túnel apuntan hacia el desarrollo de equipos que puedan ser incorporados a los microscopios electrónicos de barrido y transmisión. Esto permitiría realizar la microscopía y espectroscopía con resolución atómica mientras simultáneamente los usuarios observan la punta y la muestra. De esta manera obtenemos información complementaria sobre el posicionamiento de la punta y sobre la superficie [128]. Desarrollos futuros de este instrumento serán los STM inteligentes, con capacidad de tomar decisiones propias [128], así como también los STM capaces de trabajar en condiciones de temperatura y presión extremas [6][36].

1.6 Aislamiento vibracional

Las vibraciones mecánicas causadas por la acción de fuerzas externas son extremadamente perjudiciales para el buen funcionamiento de un STM. Para alcanzar la resolución atómica es necesaria una resolución lateral de al menos 10 pm, por lo que es necesario reducir las vibraciones externas al menos por debajo de 1 pm [21]. Las vibraciones

externas pueden ser minimizadas aislando el instrumento de medición de las vibraciones externas, mediante el empleo de sistemas antivibratorios [125].

Una mesa antivibratoria consiste en un sistema mecánico que idealmente tiene el comportamiento de un oscilador armónico críticamente amortiguado [124]. En este oscilador, las vibraciones que actúan sobre él son absorbidas y el sistema es restablecido en su posición original en un mínimo de tiempo. De este modo, un STM colocado en una mesa antivibratoria permanece aislado de las vibraciones propias de la edificación donde está instalado, que pueden variar considerablemente en amplitud y frecuencia según el tipo de construcción, piso y lugar de emplazamiento [104]. De este modo el diseño de estos sistemas puede ser muy variado.

De acuerdo a la teoría del oscilador armónico amortiguado, su función de transferencia K es:

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{\omega_0^2 + 4\gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}} \quad (1.16)$$

donde ω_0 es la frecuencia cíclica natural del sistema y γ su coeficiente de amortiguamiento:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.17)$$

$$\gamma = \frac{b}{2m} \quad (1.18)$$

siendo k la constante elástica del sistema, m la masa y b el coeficiente de viscosidad de la fuerza amortiguadora.

La función de transferencia representa la sensibilidad del sistema ante una vibración externa. Una instalación de aislamiento vibracional eficiente implica que el valor de K sea pequeño.

En el caso de que el sistema esté críticamente amortiguado, $\gamma = \omega_0$, entonces:

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{\omega_0^2 (1 + 4\omega^2)}{(\omega^2 + \omega_0^2)^2}} \quad (1.19)$$

su comportamiento tiene la máxima eficiencia para todas las frecuencias, pues reduce la amplitud de la resonancia y disminuye prácticamente en la misma magnitud la amplitud de

las oscilaciones para todas las frecuencias [21][106]. De este modo, el diseño de la mesa antivibratoria debe tener un coeficiente de amortiguamiento próximo a (1.19).

Para su empleo con los STM existen diferentes sistemas antivibratorios, entre los que están los basados en el empleo combinado de gomas, resortes, imanes, lastre, colchones de aire, etcétera [2][21][104]. La construcción resultante es una combinación de materiales rígidos de gran masa, como granito y acero, para eliminar los efectos de las altas frecuencias; y materiales elásticos como gomas y colchones de aire, para eliminar las bajas frecuencias; hasta obtener el adecuado amortiguamiento.

1.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, del inglés: *X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica de espectroscopía de electrones, que permite determinar la estructura de los estados ocupados en la superficie de un material y cerca de ésta. Su fundamento es el efecto fotoeléctrico: un haz de rayos X incide sobre una muestra, provocando la emisión de fotoelectrones. Mediante el análisis de las energías de éstos es posible obtener información sobre la composición química de la superficie, estados de oxidación, presencia de adsorbatos, y también identificar enlaces químicos y estructuras electrónicas [105]. La técnica es capaz de detectar la estructura fina de los niveles energéticos internos, en particular la interacción espín-órbita [105].

Por efecto fotoeléctrico, un electrón del material con una energía de amarre E_B , absorbe un fotón de rayos X energía $\hbar\omega$ y sale a la superficie con una energía cinética E_k [105][141]:

$$E_k = \hbar\omega - E_B - \varphi \quad (1.20)$$

donde φ es el trabajo de extracción del material.

Las condiciones necesarias para detectar un electrón expulsado son: 1) que la energía del fotón sea suficientemente grande como para permitir que escape del sólido: $\hbar\omega \geq E_B + \varphi$; 2) que realice una trayectoria hacia la superficie exterior; 3) que el electrón no pierda energía por colisiones con otros electrones en su camino hacia la superficie.

En la práctica, fotones de rayos X con energías en el rango de 100 eV a 10 keV inciden sobre la muestra colocada en la cámara de UHV. Los electrones emitidos desde la muestra

entran a un analizador según sus energías y llegan al detector, dando por resultado el espectro de energías [105].

1.8 Teoría del funcional de densidad

Para estudiar las configuraciones de los átomos de azufre sobre los sustratos de oro, que dan lugar a las imágenes observadas mediante STM, realizamos estudios mediante teoría del funcional de densidad (DFT).

DFT es un método computacional mecanocuántico empleado en la modelación de átomos, moléculas y sistemas condensados. Con este método, las propiedades de los sistemas pueden ser determinadas mediante el empleo de funcionales dependientes de la densidad electrónica.

DFT considera que los estados estacionarios satisfacen la ecuación de Schrödinger [51]:

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\Psi = \left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.21)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano, E la energía total, \hat{T} la energía cinética, \hat{V} la energía potencial del campo creado por los núcleos y \hat{U} es la energía potencial de la interacción entre los electrones.

La determinación de la energía de los estados estacionarios de un sistema utiliza el funcional de la energía [51]:

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3 r \quad (1.22)$$

donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga, dada por:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.23)$$

La minimización del funcional de la energía permite determinar los distintos estados del sistema. Considerando que el funcional de la energía no depende explícitamente de la interacción electrón–electrón, entonces tenemos [51]:

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | \hat{T} + \hat{V}_s | \Psi_s[n] \rangle \quad (1.24)$$

donde \hat{V}_s es el potencial efectivo externo actuante sobre las partículas, de modo que:

$$n_s(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

De esta manera se puede resolver la ecuación de Kohn–Sham [69]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$

que permite determinar los orbitales φ_i que determinan la densidad $n(\mathbf{r})$ del sistema original [69]:

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.27)$$

El potencial efectivo para una partícula puede ser determinado por [51][69]:

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + V_{XC}[n_s(\mathbf{r})] \quad (1.28)$$

donde el término integral, llamado de Hartree, describe la repulsión coulombiana entre electrones, mientras que el término V_{XC} , llamado potencial de intercambio–correlación incluye todas las interacciones entre las partículas. Como el potencial de Hartree y el de intercambio–correlación dependen de la densidad $n(\mathbf{r})$, la cual depende de los orbitales φ_i , que a su vez dependen del potencial efectivo $V_s(\mathbf{r})$, entonces la ecuación de Kohn–Sham puede ser resuelta de forma iterativa, a partir de un funcional de densidad inicial.

El potencial de intercambio–correlación contiene toda la información desconocida acerca del sistema, por lo que en el cálculo debe de emplearse una aproximación adecuada. La aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés: *generalized gradient approximation*) [108] es la más empleada en la simulación de las propiedades físico–químicas de los materiales, ya que considera además de la densidad de carga $n(\mathbf{r})$ su gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$, al tener en cuenta una distribución no homogénea de la densidad electrónica [108]. En esta aproximación el potencial de intercambio–correlación queda determinado por [108]:

$$V_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int d^3 r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) F_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (1.29)$$

donde F_{XC} es el denominado factor de mejoramiento.

Los funcionales más empleados con esta aproximación son: Perdew–Wang (PW91) [109], Hammer–Hansen–Nørskov (RPBE) [44] y Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [108],

que obtienen resultados consistentes con los datos experimentales para un costo computacional menor que el que emplean los funcionales híbridos en la descripción de las interacciones metal–molécula. En particular, PBE es adecuado para modelar moléculas en superficies metálicas con gran eficiencia de cómputo.

Para tener en cuenta las interacciones dispersivas de van der Waals empleamos la aproximación de Grimme [39], añadiendo a la energía calculada por DFT (1.4) un término dispersivo:

$$E_{disp} = -\frac{s_6}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f(R_{ij}) \quad (1.30)$$

donde s_6 es un factor de escalado que depende del funcional empleado, N el número de átomos del sistema C_6^{ij} el coeficiente de dispersión entre dos átomos, R_{ij} la distancia interatómica y $f(R_{ij})$ es un factor de amortiguamiento [39].

El proceso de simulación se realiza proponiendo una densidad electrónica inicial con la que calculamos la energía. La energía es minimizada en sucesivas iteraciones de la densidad electrónica, realizando los cálculos con un número limitado de átomos, que forman la llamada supercelda, en la cual se realiza la simulación. Una vez minimizada la energía, es posible entonces determinar las posiciones atómicas y simular las imágenes de STM mediante la ecuación de Tersoff–Hamann.

1.9 Adsorción de azufre en oro

Los procesos de adsorción de azufre sobre el oro tienen sus particularidades según la orientación cristalográfica de la superficie. El oro tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, del inglés: *face centered cubic*), con el grupo espacial $Fm\bar{3}m$, y un parámetro de red $a = 0.4072$ nm [64], por lo que el plano (100) presenta una estructura bidimensional cuadrada. Sin embargo, debido al desbalance energético causado por la interrupción de la red cristalina en la superficie, los átomos en ésta se reacomodan adoptando una geometría diferente en la primera capa superficial. Este fenómeno es denominado reconstrucción de la superficie [27][70]. En el caso del Au(100), la superficie reconstruida tiene una geometría hexagonal [27][70]. El Au(111) tiene una estructura bidimensional hexagonal, y su reconstrucción tiene una geometría cuasi hexagonal, en la que la diferencia

con respecto a las capas internas del material es de un átomo adicional cada veintidós [27][70].

En el caso de Au(111), inicialmente hay un fenómeno de fisisorción del azufre sobre las terrazas de la superficie de oro y de quimisorción en los bordes de los escalones monoatómicos [135]. Estas terrazas en la superficie de oro se caracterizan por presentar zonas planas con la misma orientación cristalográfica, separadas entre sí por escalones monoatómicos. La adsorción de azufre en Au(100) produce un intercambio energético entre la superficie y el adsorbato, que levanta de la reconstrucción superficial del oro. Durante este levantamiento de la reconstrucción, la superficie (1×1) es recuperada y los átomos sobrantes de la superficie son expulsados, formando islas o escalones monoatómicos sobre la superficie (1×1) [27][70][109].

1.9.1 Fases de la adsorción de azufre en Au(111)

El azufre adsorbido sobre el Au(111), forma diferentes fases de acuerdo con el nivel de cubrimiento. La formación de fases monoméricas ha sido reportada para cubrimientos por debajo de 1/3 unidades monocapa (ML). Éstas son: la fase donde los átomos de azufre toman posiciones (5×5) respecto a la superficie no reconstruida, la cual aparece a un cubrimiento de ¼ ML [145], y la conocida fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, donde los átomos están ubicados en posiciones de mínima energía (en inglés: *hollow*) que tiene lugar a 1/3 ML [132][145]. Esta fase también ha sido reportada en la adsorción de tioles sobre Au(111) (Figura 1.2) [79][81][129].

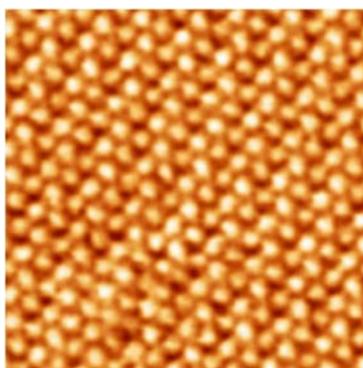


Figura 1.2: Fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre Au(111) formada por SAMs de octanotiol [81].

Un incremento del cubrimiento de azufre conduce a la formación de fases poliméricas (S_n , donde $n \geq 2$) como trímeros (S_3), tetrámeros (S_4) y octámeros (S_8), en las que los átomos están en sitios de alta y baja coordinación [55][135].

Investigaciones realizadas mediante STM electroquímico con el precursor Na_2S sobre Au(111) demuestran la migración de los átomos de azufre de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a una fase formada por cuatro átomos (tetrámeros) y a otra por ocho átomos (octámeros), y viceversa, según el potencial aplicado [3][131], así como la aparición de trímeros [133][134]. Los octámeros han sido observados con STM en aire al analizar Na_2S depositado en solución sobre Au(111) [80] (Figura 1.3).

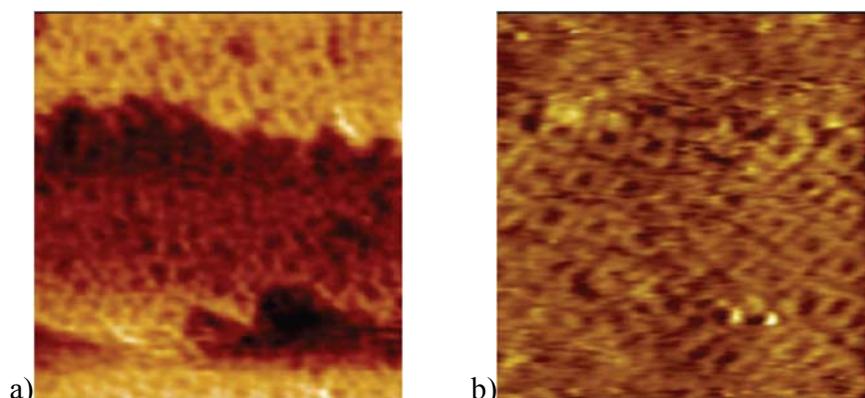


Figura 1.3: Octámeros de azufre formados en Au(111) a partir del depósito de Na_2S [80], observados en: a) STM electroquímico; b) STM en aire.

La interacción de moléculas organosulfuradas con el Au(111) puede dar lugar al depósito de azufre formando octámeros y otras fases. Por ejemplo, al emplear precursores como hexametildisilazano [67], tiobis(hexametildisilazano) [68], ditiobisftalimida [55] y *p*-metoxibenceno-sulfonil-ftalimida [66], en estos casos empleando como solvente acetonitrilo; 2,4-dinitrofenil-sulfenil-cloruro en solución etanólica de *N,N*-dimetilformamida [95]; *N*-(*p*-fluorobenceno-sulfonil)ftalimida en solución metanólica de tetrahydrofurano [65][66]; y *p*-yodobenceno-sulfonil-ftalimida en solución de tetrahydrofurano [66]; dieron por resultado la descomposición de las moléculas, quedando sólo los átomos de azufre depositados sobre el sustrato.

En todos estos casos el azufre formó octámeros, aunque en el caso la solución de trifenilmetano–sulfenil–cloruro en tetrahidrofurano, el arreglo de los ocho átomos de azufre adquirió una forma más próxima a la rómbica que a la rectangular [56] (Figura 1.4).

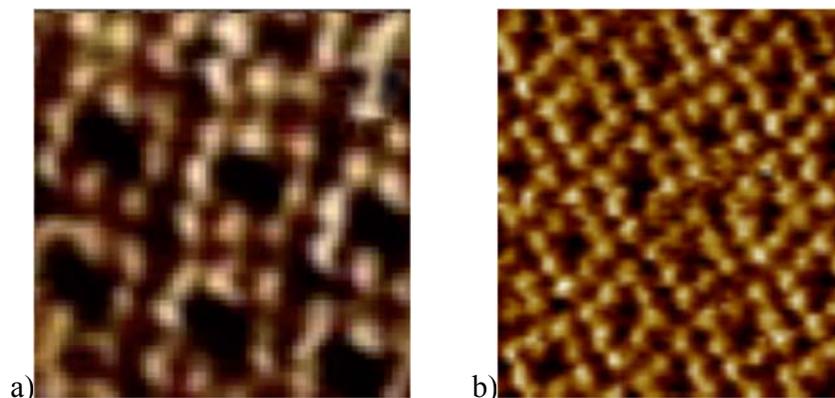


Figura 1.4: Fases de azufre sobre Au(111): a) octámeros obtenidos a partir del precursor ditiobisftalimida [55]; b) octámeros rómbicos, del precursor trifenilmetano–sulfenil–cloruro [56].

La descomposición de las moléculas y adsorción sólo de azufre o la formación de SAMs depende de una variedad de factores, entre los que están: las propiedades químicas y geométricas de las moléculas precursoras; los solventes empleados, que pueden ser alcoholes, bases, ácidos; las fuerzas de interacción intermoleculares en la solución, que permiten una mayor interacción o no de sus átomos integrantes con el sustrato; y la fortaleza de los enlaces S–C en cada caso [32][53][66][67]. Un ejemplo de la influencia de las propiedades geométricas y químicas de las moléculas es la formación de SAM a partir de 4–nitrofenil–sulfenil–cloruro [53][54][95], sin embargo el 2–nitrofenil–sulfenil–cloruro no forma ninguna estructura organizada [95], y en el caso del 2,4–dinitrofenil–sulfenil–cloruro fueron observados octámeros coexistiendo con las moléculas [95].

También hay reportes de otras fases coexistiendo con los octámeros: cadenas de átomos en zigzag en el caso de tiobis(hexametildisilazano) [68] y *p*-yodobenceno-sulfonil-ftalimida [66]; y otra fase denominada 2:1 formada por dos cadenas largas de átomos separadas una cadena más pequeña, en el caso de *N*-(*p*-fluorobenceno-sulfonil)ftalimida [66] (Figura 1.5).

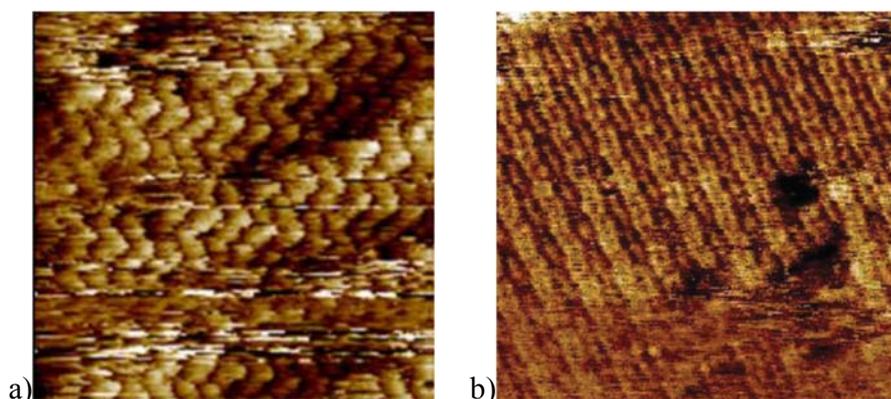


Figura 1.5: Fases de azufre sobre Au(111) que coexisten con los octámeros: a) zigzag obtenido a partir del precursor triclorometano-sulfenil-cloruro [94]; b) 2:1, del precursor *N*-(*p*-fluorobenceno-sulfonil)ftalimida [66].

En los casos del hexametildisilazano [67] y *p*-yodobenceno-sulfonil-ftalimida, *p*-metoxibenceno-sulfonil-ftalimida y *p*-fluorobenceno-sulfonil-ftalimida [66], fue observado por STM el azufre formando multicapas (Figura 1.6).

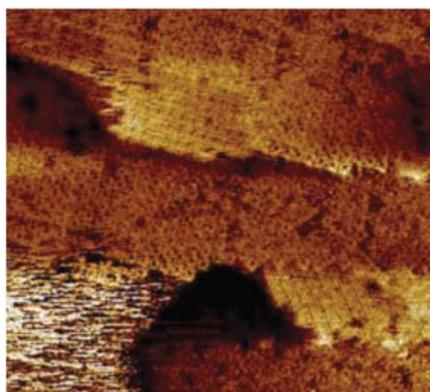


Figura 1.6: Multicapas de átomos de azufre sobre Au(111), obtenidas a partir de *p*-fluorobenceno-sulfonil-ftalimida. Imagen tomada de [66].

Los análisis por XPS realizados en los trabajos citados anteriormente, mostraron la presencia de azufre monomérico ($S2p_{3/2} \sim 161.2$ eV) [55][56][65][68][95], azufre polimérico ($S2p_{3/2} \sim 162.3$ eV) [67][68], y en los casos del hexametildisilazano, *p*-yodobenceno-

sulfonil-ftalimida, *p*-metoxibenceno-sulfonil-ftalimida y *p*-fluorobenceno-sulfonil-ftalimida, encontraron azufre con interacción débil con el oro, la cual ha sido interpretada en los sistemas de adsorción de azufre sobre oro como multicapas de azufre ($S2p_{3/2} \sim 163.2$ eV) [66][67].

En los casos del hexametildisilano [67], *N*-(*p*-fluorobenceno-sulfonil)ftalimida [65], *p*-yodobenceno-sulfonil-ftalimida, *p*-metoxibenceno-sulfonil-ftalimida y *N*-(*p*-fluorobenceno-sulfonil)ftalimida [66] ha sido observada la dinámica de las monocapas. Esta dinámica implica la movilidad, creación, desintegración y distorsión de los octámeros debido a interacciones electrostáticas [48].

1.9.2 Modelos teóricos sobre la formación de los octámeros

Dos modelos han sido reportados para explicar la estructura de los octámeros sobre Au(111): a) *considera que son una fase rígida, de estructura compleja AuS* [7][8][112][113][119]. Este modelo no puede explicar la dinámica observada en las monocapas, que consiste en el desplazamiento, aparición y desintegración de los octámeros en el tiempo; b) *considera que los octámeros están formados exclusivamente por átomos de azufre adsorbidos sobre el Au(111)* [3][80][131]. Este modelo, sin embargo, no reproduce adecuadamente el tamaño de los octámeros. Teniendo en cuenta lo anterior, es necesario desarrollar un nuevo modelo que explique satisfactoriamente la estructura de los octámeros.

Diferentes estudios han demostrado que en la adsorción de azufre sobre el Au(111) con el incremento del cubrimiento de azufre ocurre un debilitamiento de los enlaces S–Au y un fortalecimiento de los S–S [116]. Al incrementar los niveles de cubrimiento, pueden aparecer multicapas, y fenómenos dinámicos en los octámeros, así como la coexistencia con otras fases, las cuales aparecen como resultado del propio movimiento de los átomos de azufre [66].

1.9.3 Adsorción de azufre en Au(100)

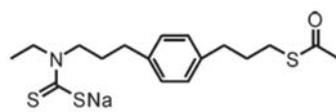
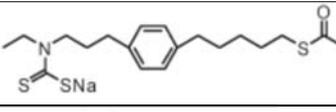
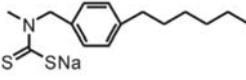
Las superficies de Au(100) han sido poco empleadas en la adsorción de monocapas por las dificultades para crecer capas ordenadas sobre ellas, debido a que como producto del levantamiento de la reconstrucción superficial, la superficie adopta un perfil corrugado producido por la aparición de las islas monoatómicas [27][59]. Hasta el momento, sólo los

trabajos recientes [59][120][138], publicados a partir de 2015, son los únicos que estudian la formación de estructuras de azufre sobre el sustrato Au(100).

Estudios mediante STM electroquímico del Na₂S en solución acuosa de NaOH sobre Au(100), encontraron octámeros, y las fases (2×2) , $c(2 \times 6)$ y $c(2 \times 2)$ [120]. En todos los casos los autores atribuyeron las estructuras observadas a la formación de la fase AuS [120]. El depósito electroquímico de azufre a partir de Ag₂S investigado en UHV a 5 K dio como resultado la formación de la fase (2×2) y una serie de complejos de AuS [138]. La adsorción de S₂ en fase gaseosa mostró la formación de una serie de estructuras en dependencia del grado de cobertura: $c(2 \times 2)$, trímeros y $c(2 \times 4)$. En ese trabajo, sus autores consideran que las estructuras observadas son fases del azufre sobre el oro [59].

1.9.4 Adsorción de ditiocarbamatos en Au(111)

Los estudios previos relativos a la adsorción de diferentes ditiocarbamatos, demuestran que se adsorben fuertemente sobre el oro formando SAMs. Estos SAMs son de estructura hexagonal y malla $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R15^\circ$ [92][93][114], los cuales son robustos y estables bajo determinadas condiciones. Estas estructuras han tenido empleo en la biología, fotolitografía e inmovilización de nanopartículas [38][144]. Un resumen de estos estudios aparece en la Tabla 1.1. En la literatura consultada no hemos encontrado estudios relativos a la adsorción de ditiocarbamatos sobre Au(100).

Tabla 1.1 Estudios de adsorción de ditiocarbamatos en Au(111)					
Compuesto	Solvente	Concentración (mol/dm ³)	Tiempo de depósito (h)	Métodos de caracterización	Referencias
tetraanilina-ditiocarbamato (TANI-DTC)	etanol	0.5	44	XPS, UV-VIS-NIR, AFM, IV	[34][35]
ditiocarbamato-[5,15-bis(feniletinil)-porfinato]	tetrahidrofurano (THF)	0.05	n/d	STM, IV	[78]
ciclohexilditiocarbamato	H ₂ O	1	6	CV	[1]
	etanol	0.2	18-24	XPS, STM, IV	[38]
	etanol	0.2	18-24	XPS, STM, IV	[38]
	etanol	0.2	18-24	XPS, STM, IV	[38]
dietilditiocarbamato (DEDTC)	etanol, acetonitrilo	1-10	24	STM	[114]
dibutilditiocarbamato (DBDTC)	etanol, acetonitrilo	1-10	24	STM	[114]
didecilditiocarbamato (DDDTC)	etanol, acetonitrilo	1-10	24	STM	[114]
dietilditiocarbamato (DEDTC)	etanol	1	24	STM	[93]
[1,1';4',1'']terfenil-4''-il-metano-ditiocarbamato (TPDTC)	etanol + 0.1 mmol NaOH	0.1	24	XPS, UPS, IV	[144]
<i>N</i> -metil, <i>N</i> -bencil-ditiocarbamato (MBDTC)	etanol + 0.1 mmol NaOH	0.1	24	XPS, UPS, IV	[144]
dimetilditiocarbamato (DMDTC)	etanol + 0.1 mmol NaOH	0.1	24	XPS, UPS, IV	[144]
dietilditiocarbamato (DEDTC)	etanol	1	24	XPS, CV	[92]
1,4-ciclohexano-bis-(ditiocarbamato) (cHBDT)	etanol	1	24	XPS, CV	[92]
1,4-fenileno-bis-(ditiocarbamato) (PBDT)	etanol	1	24	XPS, CV	[92]

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1 Introducción

En este capítulo presentamos los materiales empleados, la preparación de los sustratos y muestras. También mostramos el equipo utilizado en la caracterización mediante espectroscopía de fotoelectrones, el programa empleado en el procesamiento de las imágenes de microscopía, los datos de la simulación computacional y describimos la técnica empleada en la fabricación de las puntas para STM.

2.2 Reactivos y materiales

2.2.1 Síntesis de los precursores de azufre

Para la síntesis disolvimos 1 mmol de piperazina en 5 cm³ de H₂O destilada a la que añadimos 1.5 g de NaOH, KOH o Ba(OH)₂ según el precursor a obtener. Esta solución se agitó hasta disolver el NaOH y agregándose posteriormente 2 cm³ de CS₂ y 3 cm³ de metanol. La solución resultante fue puesta a reaccionar por 30–40 min y finalmente rotoevaporada hasta sequedad [85][86]. Los datos de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) son: ¹H NMR (D₆-DMSO) δ 2.87 (CH₂) ppm. ¹³CNMR (D₆-DMSO) δ 211.02 (–SSCN), 57.61 (–CH₂–) ppm. UV–VIS 265 (ε = 1.69 · 10⁴) and 291 (ε = 2.92 · 10⁴) (π–π*) [85][86]. Todos los reactivos empleados fueron suministrados por el fabricante Merck.

2.2.2 Características de los ditiocarbamatos empleados como precursores de azufre

El anión piperazina–1,4(bis)ditiocarbamato, de fórmula (C₆H₈N₂S₄)^{2–}, tiene una masa molar de 236.4 g/mol. Está formado por un anillo de piperazina (pz) –integrado por átomos de carbono en las posiciones 2, 3, 5 y 6, y átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 4, completando la tetravalencia del carbono con átomos de hidrógeno–; y por dos grupos ditiocarbamato (DTC) –formados por un átomo de carbono enlazado a dos átomos de azufre, a uno de éstos mediante doble enlace–, quedando enlazados los grupos ditiocarbamato al

anillo de piperazina por los átomos de nitrógeno. En la Figura 2.1 aparece un esquema el anión $(DTC_2-pz)^{2-}$ con las principales distancias entre sus átomos (en Å) [75].

Como fue señalado en la Introducción, los DTCs pueden formar SAMs con el oro. En este estudio, determinaremos si bajo las condiciones de trabajo forman SAMs o pueden emplearse como precursores de azufre.

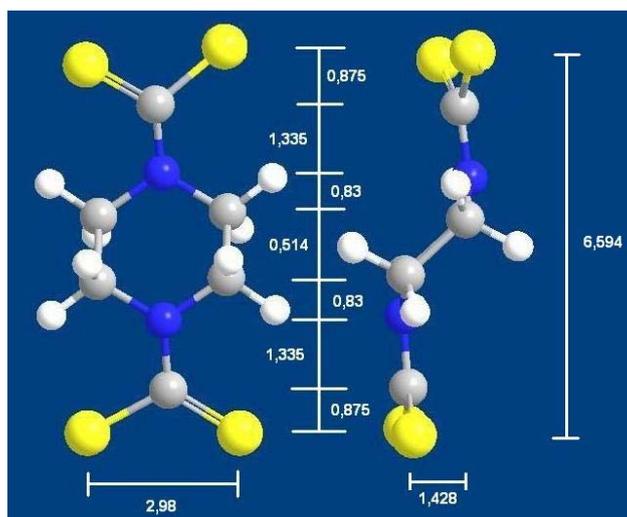


Figura 2.1: El anión $(DTC_2-pz)^{2-}$ y sus principales distancias atómicas en Å. Amarillo: S; gris: C; azul: N; blanco: H.

2.2.3 Preparación de los sustratos

Para los estudios de las superficies de oro modificadas, fueron empleados dos sustratos. Uno es un monocristal de oro crecido en la dirección preferencial (100) del fabricante MaTecK [89]. Consiste en un disco de 5 mm de diámetro y 1 mm de grosor [89]. El proceso de su preparación consistió en: con una máquina pulidora, utilizando como abrasivo partículas de alúmina de tamaño 2.9, 1.8, 1 y 0.3 μm fue retirada la superficie original del cristal. Posteriormente, la inmersión del sustrato en una solución de NaOH de concentración 1 mol/dm³ durante 24 h, y baños ultrasónicos intermitentes sirvieron para remover las partículas de alúmina que pudieran quedar adheridas. El siguiente paso fue un proceso de electropulido, por inmersión en una solución de H₂SO₄ de concentración 1 mol/dm³ y aplicando una corriente de 5 A durante 20 s. Este proceso provoca la aparición de una capa de óxido en la superficie del cristal, removida mediante sucesivos lavados con una solución de HCl de concentración 5 mol/dm³ y con H₂O desionizada, repitiendo los lavados hasta que la gota de agua no moje la superficie del cristal. Posteriormente, el procedimiento

de la reconstrucción de la superficie, consiste en un calentamiento del sustrato en llama de butano hasta unos 900 K durante 5 min, y luego enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente [70].

El otro sustrato es una lámina de oro depositado sobre vidrio, del fabricante Arrandee [121]. Estas láminas consisten en una delgada capa policristalina 100 % de oro crecida en la dirección preferencial (111), con un tamaño de grano aproximado de 100 nm y un espesor de 250 ± 50 nm, crecido sobre una capa de cromo de 2.5 ± 1.5 nm, que a su vez está depositado sobre un vidrio de borosilicato de 0.7 ± 0.1 mm de espesor [121]. Estos sustratos no necesitan ser limpiados ni sometidos a procesos de pulido, y su preparación consiste en un calentamiento hasta rojo oscuro en llama de butano durante 5 min y enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente. Durante este proceso la superficie toma una morfología caracterizada por zonas planas monocristalinas (terrazas) de forma triangular. Una imagen de estas terrazas aparece en la Figura 2.2.

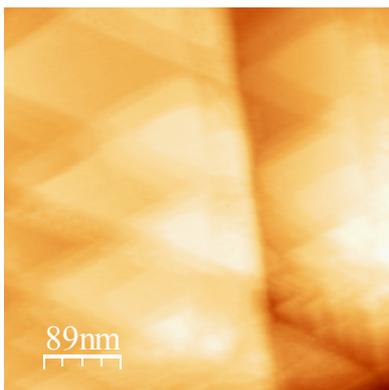


Figura 2.2: Imagen de STM mostrando las terrazas formadas en la superficie policristalina de Au(111). $I = 1.3$ nA; $V = 24.16$ mV; $f = 0.7016$ Hz.

2.2.4 Preparación de muestras

Las muestras fueron preparadas sumergiendo los sustratos de Au(111) y Au(100) en una solución acuosa de cada precursor y NaOH. Esta solución se preparó disolviendo 0.4 g de NaOH en 10 cm^3 de H_2O destilada ($\text{pH} = 14$), a las que añadimos los precursores. El pH básico es necesario para mantener la estabilidad de la molécula en la solución. De esta manera fueron preparadas tres soluciones, empleando 0.1 g de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ en la primera, $\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ en la segunda y $\text{Ba}(\text{DTC}_2\text{-pz})$ en la tercera. Los sustratos de Au(100) y Au(111), fueron sumergidos en estas soluciones por 24 h y 14 h. Después de extraídos, fueron lavados con H_2O destilada y secados en una corriente de N_2 .

2.3 Equipos

2.3.1 Microscopio de barrido por efecto túnel. Fabricación de puntas. Procesamiento de imágenes.

Para realizar la microscopía empleamos un STM cuyos detalles están descritos en el Capítulo 3. En la fabricación de las puntas empleamos el método de corriente alterna [62][115], y como material un alambre de tungsteno de 0.25 mm de diámetro, del fabricante Alfa Aesar. En este método, el alambre de tungsteno es sumergido en un electrólito a una profundidad entre 0.4 y 1 mm. El electrólito consistió en una solución de NaOH de concentración 6 mol/dm³. Como contraelectrodo empleamos un aro de cobre colocado sobre la superficie del electrólito. Un equipo construido según la propuesta de [115], basado en el diseño de la referencia [58] permitió la fabricación de las puntas, mediante la aplicación de un voltaje de 10 V AC con una corriente de 125 mA, hasta que por la acción de la reacción electroquímica el tungsteno forma la punta de geometría cónica.

Las imágenes de STM fueron procesadas mediante el empleo de *WSxM* de Nanotec Electrónica [52].

2.3.2 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X

Los análisis por XPS fueron realizados en un equipo Riber con un detector Cameca Mac-3 en el CNyN-UNAM. La energía de excitación fue la línea no monocromática AlK_{α} (1486.6 eV) y la resolución fue de 0.2 eV. El fondo para los espectros de alta resolución fue sustraído por el método de Shirley. Para la calibración del eje de las energías empleamos las líneas $Au4f_{7/2}$ (84.00 eV) y $Cu2p_{3/2}$ (933.67 eV). La sustracción de los efectos de carga utilizó la línea $C1s$ (284.5 eV).

2.4 Simulación computacional

Para realizar las simulaciones computacionales mediante DFT, utilizamos el código VASP [73] empleando el funcional GGA/PBE y la aproximación de Grimme [108]. La interacción ion-electrón fue descrita a través del método del proyector de onda aumentada (PAW, del inglés: *projector augmented-wave*) [15][108]. Este método representa las funciones de onda en las regiones alejadas del núcleo como ondas planas, mientras que en

regiones cercanas al núcleo emplea las soluciones de la ecuación de Schrödinger relativista de un átomo sin polarización de espín [15][108].

La optimización estructural fue hasta alcanzar valores de energía inferiores a los 0.03 eV/Å. El criterio de convergencia considerado para cada paso iónico fue un umbral de iteración electrónico de 10^{-5} eV. La expansión de las funciones de onda unielectrónicas de Kohn–Sham empleó un conjunto base de ondas planas, hasta encontrar el valor óptimo de energía de corte de 500 eV. Empleamos *p4vasp* [111] para obtener las imágenes de STM mediante la aproximación de Tersoff–Hamann [126].

Para los cálculos, definimos la energía de adsorción por átomo de azufre como:

$$E_{ads} = \frac{(E_{Au+octámero} - E_{Au} - 8E_S)}{8} \quad (2.1)$$

donde E_{Au} es la energía de la superficie de oro empleada en la simulación, E_S la de un átomo de azufre aislado en el centro de la superficie de oro y $E_{Au+octámero}$ es la energía de la superficie de oro simulada con el octámero depositado [49][86].

Capítulo 3

Construcción del microscopio de barrido por efecto túnel

3.1 Introducción

En este capítulo presentamos la construcción de un microscopio de barrido por efecto túnel. Para ello, hacemos una descripción de la estructura del microscopio, de la construcción de la base y cabezal, circuito de control automático, así como del proceso de automatización mediante el empleo de una tarjeta de adquisición de datos. Finalmente, trataremos el proceso de calibración.

3.2 Estructura del microscopio de barrido por efecto túnel construido para este trabajo

El microscopio de barrido por efecto túnel construido durante la realización de este trabajo está integrado por las siguientes partes:

- una mesa antivibratoria,
- un cabezal que contiene el piezoeléctrico, la punta para el barrido y un circuito preamplificador,
- una base que soporta la muestra, y contiene además un motor de pasos y los tornillos para el ajuste del cabezal,
- una unidad de control de microscopio, que consta de: un circuito de realimentación, amplificador de alto voltaje, controlador de motor de pasos, y una fuente,
- una computadora,
- una tarjeta de adquisición de datos.

Un programa de cómputo realizado en *LabVIEW* de National Instruments [97] controla el microscopio. La Figura 3.1 muestra un esquema simplificado del STM.

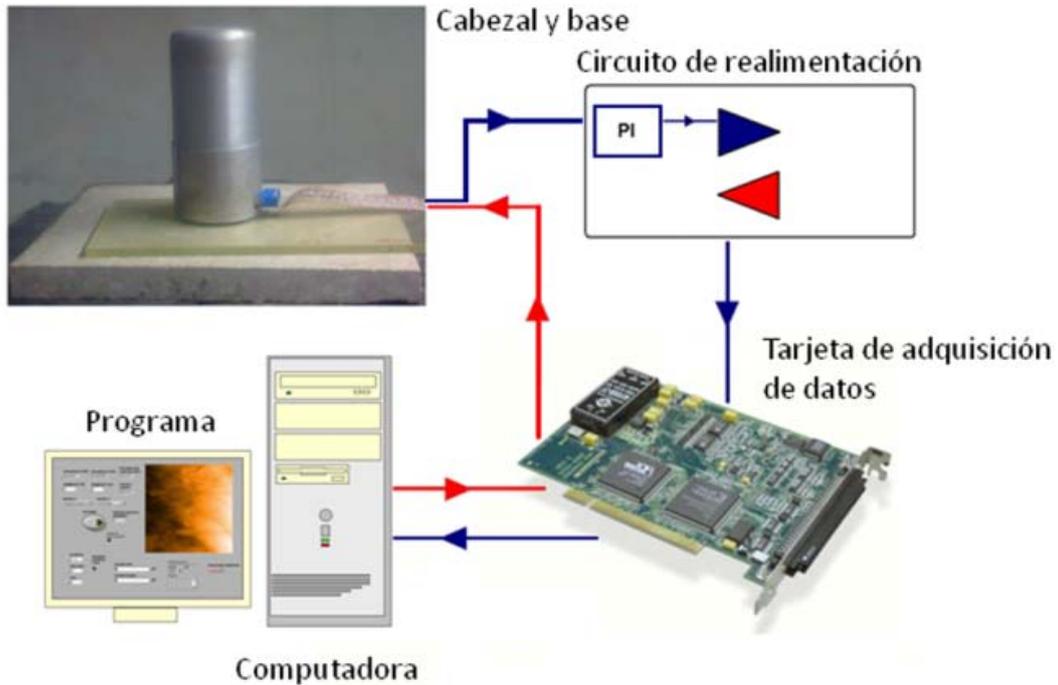


Figura 3.1: Esquema del STM. El cabezal y su base descansan sobre la mesa antivibratoria, y la base es conectada al circuito de realimentación. La tarjeta de adquisición de datos instalada en la computadora controla las operaciones del sistema. El flujo de datos desde el programa hasta el cabezal aparece señalado con líneas rojas, mientras que los datos transmitidos en dirección contraria son indicados mediante flechas azules.

3.3 Mesa antivibratoria

La mesa antivibratoria del STM, diseñada y construida en el IMRE, está aislada del suelo mediante piezas de goma. Sobre éstas fue colocado un cajón de madera relleno con arena, e inmerso en ella, la base de un soporte metálico de gran masa. Sobre este soporte hay colocadas alternativamente piezas de goma y de granito, además de un neumático inflado, a modo de colchón de aire (ver Figura 3.2).



Figura 3.2: Mesa antivibratoria con el STM.

El funcionamiento de la mesa antivibratoria se evaluó de la siguiente forma. Sobre la superficie superior de la mesa antivibratoria instalamos un interferómetro de Michelson [47] observando la aparición de franjas de interferencia en ausencia de vibraciones mecánicas externas, así como el inmediato restablecimiento de éstas, décimas de segundo después de realizar perturbaciones mecánicas en el local. La observación de las franjas de interferencia

en ausencia de vibraciones forzadas en el local, así como el rápido restablecimiento del patrón de interferencia con posterioridad a la realización de éstas, fueron los indicadores para considerar la existencia de un buen aislamiento vibracional.

3.4 Construcción de la base del microscopio de barrido por efecto túnel

El soporte de la base construida para el STM consiste en un cilindro de aluminio cuyo interior contiene un motor de pasos Vexta PX243M. Una tapa de aluminio cubre la parte superior del cilindro, en la que el eje del motor de pasos sobresale por un agujero (Figura 3.3).

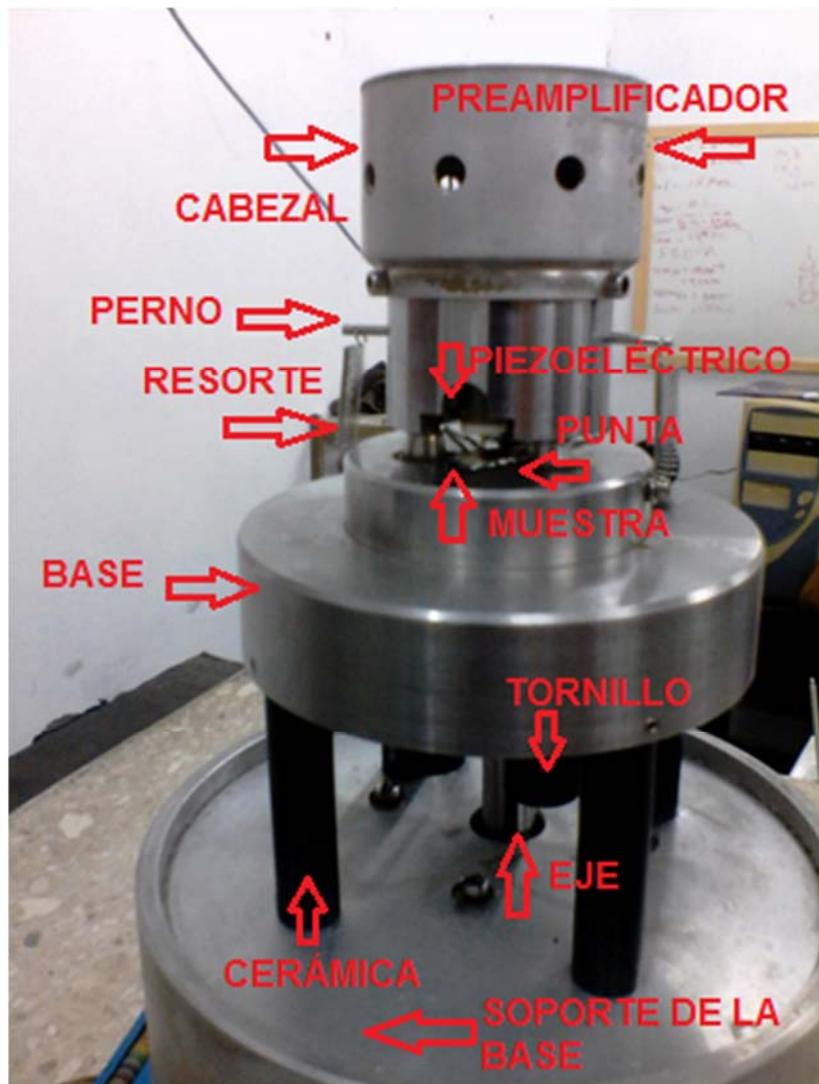


Figura 3.3: Base y cabezal del STM.

Tres tornillos de rosca fina de 80 hilos por pulgada están insertados al cilindro de aluminio, que soportan el cabezal del STM. Uno de los tornillos acopla con el eje del motor de pasos, y los otros dos quedan libres, la función de estos últimos es realizar la aproximación gruesa de la punta a la muestra. Estos tres tornillos van insertados en la base del cabezal, que está sostenida por tres piezas de cerámica. El ajuste fino consiste en el giro del tornillo acoplado al motor, que empuja la parte trasera del cabezal hacia arriba, provocando que su parte delantera aproxime paso a paso la punta a la muestra. Entre los tres tornillos va ubicada la muestra a analizar, sujeta a la base mediante una presilla, que además hace la función de contacto eléctrico con la muestra. La base dispone de dos conectores, uno para realizar la conexión con el cabezal y el otro hacia la unidad de control. Finalmente, mediante resortes y pernos, aseguramos la colocación rígida del cabezal sobre la base, como aparece en la Figura 3.3. Una tapa de aluminio cubre el cabezal para protegerlo del ambiente exterior.

3.5 Construcción del cabezal

El cabezal consiste en un cilindro de acero donde van colocados el tubo piezoeléctrico y el circuito de preamplificación.

3.5.1 Circuito preamplificador

Este circuito amplifica las pequeñas señales de corrientes de túnel y las convierte en señales de voltaje. A la entrada de preamplificador está colocada la resistencia R1 que convierte la corriente de túnel en una señal de voltaje a razón de 1 mV/nA. El preamplificador contiene un amplificador operacional AD544KH de Analog Devices [28] en configuración de amplificador no inversor de ganancia 1000, por lo que el preamplificador en conjunto tiene el comportamiento de una transresistencia de 100 mV/nA. El potenciómetro multivoltas VR de 20 kΩ permite regular el cero de la señal en el cabezal (Figura 3.4).

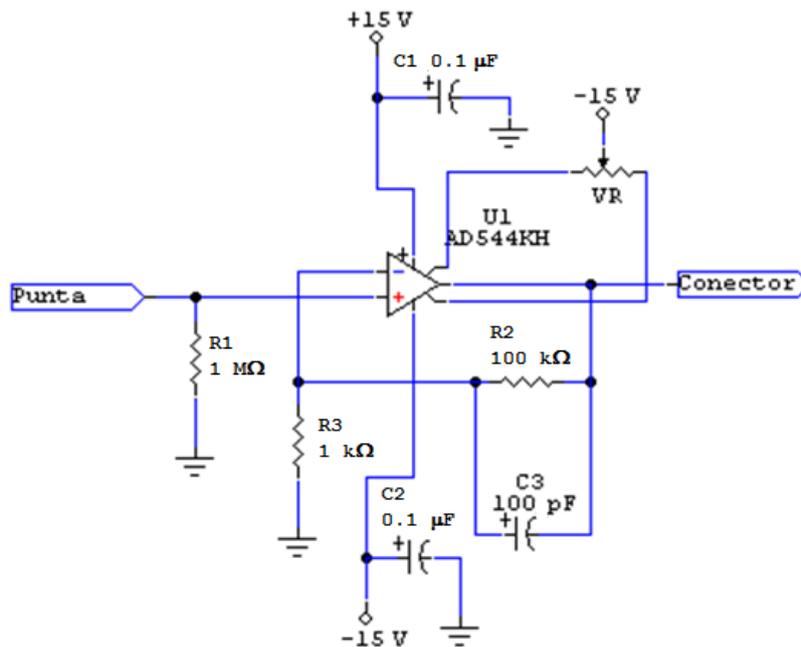


Figura 3.4. Esquema del circuito de preamplificación.

3.5.2 Cilindro piezoeléctrico

El cabezal contiene un cilindro piezoeléctrico segmentado EBL # 2 de EBL Products [30]. Los parámetros característicos de este piezoeléctrico son: $d_{31} = -1.73 \text{ \AA/V}$, $d_{33} = 3.8 \text{ \AA/V}$ (a 293 K) [30]. Este modelo de piezoeléctrico, fabricado de $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (PZT) del tipo PZT-5A, está diseñado especialmente para su utilización en STM y microscopía de

fuerza atómica, al estar segmentado. Estos segmentos, denominados +X, -X, +Y, -Y y Z permiten realizar deformaciones mecánicas en el cabezal en las direcciones X, Y y Z.

En el interior del piezoeléctrico, solidaria con éste, una cerámica tipo MACOR de forma cilíndrica sostiene una aguja de jeringuilla con la punta cortada, que sirve como soporte a la punta del microscopio (Figura 3.3). Los segmentos +X, -X, +Y, -Y, Z del piezoeléctrico y la aguja de jeringuilla, son conectados por cables al circuito electrónico de preamplificación colocado en la parte superior del cabezal.

3.6 Unidad de control del microscopio

La unidad de control del microscopio está integrada por *un circuito de realimentación, un circuito amplificador de alto voltaje, un controlador de motor de pasos, y una fuente.*

El circuito de realimentación es un control automático proporcional-integral (PI) [101] (Figura 3.5). Este circuito PI está basado en amplificadores operacionales TL084 de Texas Instruments [127]. Su función es controlar la corriente de túnel mediante la comparación de los valores adquiridos y un valor de referencia fijado por el operador, que es el punto de operación del microscopio [87].

La Figura 3.5 sirve de apoyo para explicar el proceso de funcionamiento del circuito de realimentación. La bandera “V cabezal” indica la entrada de los valores de voltaje provenientes del cabezal del STM. La diferencia entre este valor y el correspondiente al punto de operación del microscopio (“pto oper”), que es el valor de corriente de túnel previamente seleccionado por el operador, es separada en dos partes, pasando una a la etapa proporcional y otra a la etapa integral del control automático PI (amplificadores U1D y U2B, respectivamente), para luego sumarse en el sumador U2C. La señal resultante tiene un valor absoluto máximo de 10 V, y es separada en dos partes. Una es enviada a la tarjeta de adquisición de datos (“PC”), siendo la empleada para formar la imagen de microscopía, la otra va al amplificador de alto voltaje BB3584 de Brown Boveri (U5), el cual la amplifica hasta un valor absoluto máximo de 150 V, para ser aplicada al piezoeléctrico (“Vz piezo”).

Esta unidad de control también gobierna al motor de pasos a través de un circuito integrado comercial UCN-4204B de Sprague [29].

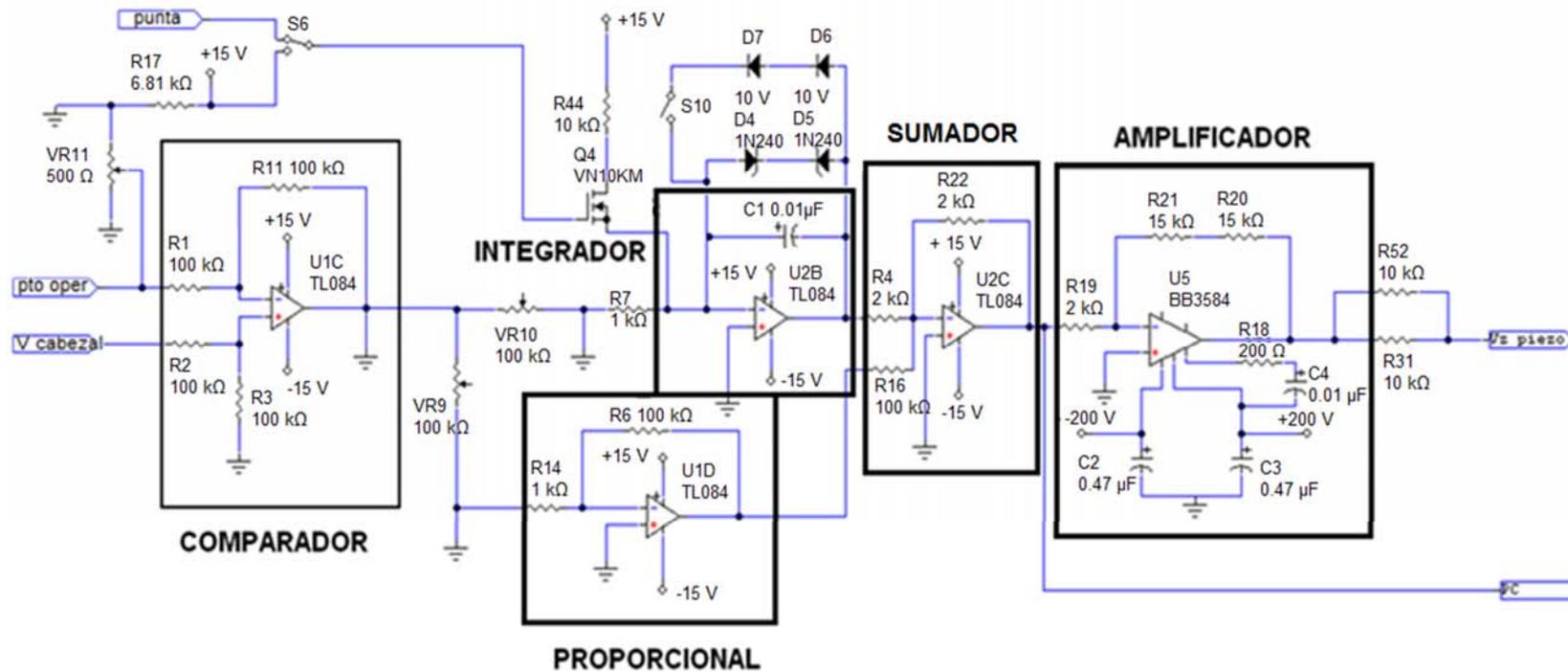


Figura 3.5: Circuito de realimentación. Las señales provenientes del cabezal (V_{cabezal}) y de la referencia (pto oper) se restan en el comparador; posteriormente, son generadas las señales de control proporcional e integral por medio de los circuitos proporcional e integrador. Ambas señales se combinan en el sumador, la señal resultante adquirida por la computadora (PC) para formar las imágenes y también amplificada, para ser aplicada sobre el segmento Z del piezoeléctrico ($V_z \text{ piezo}$).

3.7 La tarjeta de adquisición de datos OMB–DaqBoard/2000

Para la automatización del sistema empleamos una tarjeta de adquisición de datos OMB–DaqBoard/2000 de Omega Engineering [103]. Esta es una tarjeta de bus PCI, que posee un conversor analógico/digital (A/D) de 16 bit a 200 kHz; ocho canales de entrada analógica, con un rango de -10 V a $+10\text{ V}$; un conversor digital–analógico (D/A) de 16 bit a 100 kHz; y dos canales de salida analógica, con un rango de -10 V a $+10\text{ V}$. Además, la tarjeta tiene entre sus prestaciones cuatro contadores, dos temporizadores y ocho entradas y salidas digitales [103].

La tarjeta se configuró para generar las señales de barrido X y Y, y adquirir la señal PC de la unidad de control, que es proporcional a los voltajes provenientes de la dirección Z del piezoeléctrico.

3.8 El programa *STM* para la automatización del microscopio

El programa de automatización lleva el nombre de *STM*, fue diseñado utilizando *LabVIEW* 7.1, programa que ha sido previamente empleado en la automatización de STM [1][41].

El programa *STM* consta de tres bloques fundamentales:

- generación de ondas de barrido,
- adquisición de los voltajes de túnel,
- procesamiento de datos y formación de la imagen.

El bloque de generación de ondas del programa utiliza los dos canales de salida analógica de la tarjeta [87]. Estas ondas tienen una forma triangular, y al ser aplicadas a los segmentos X y Y del piezoeléctrico provocan movimientos lineales de ida y regreso de la punta. Los movimientos producen un barrido bidimensional de la superficie por la combinación de los movimientos en X y Y [87].

Teniendo en cuenta que el voltaje en la dirección Z del piezoeléctrico es proporcional a la topografía de la superficie, su muestreo permite obtener información de la superficie. La repetición sucesiva del barrido en X y Y de la superficie, permite obtener completamente el mapa de voltajes de Z de la superficie.

La cantidad de puntos en cada barrido determina la resolución de la imagen final, pues cada uno de ellos representa un píxel de ésta. En este programa es posible escoger

resoluciones de 256×256 o 512×512 píxeles. Esto implica que durante el muestreo son adquiridos 256×256 o 512×512 valores de voltaje Z en cada semiperíodo de las ondas X y Y , por lo que la frecuencia de barrido en Y queda determinada a partir de la frecuencia en X y la resolución mediante la relación [87]:

$$f_y = \frac{f_x}{2R} \quad (3.1)$$

donde f_x es la frecuencia de la onda X y R la resolución de la imagen (en píxeles). El número 2 en el divisor corresponde a la adquisición de dos imágenes, correspondientes a cada sentido del barrido en la dirección X . Del mismo modo, la frecuencia de adquisición de los píxeles de las imágenes, correspondiente a la frecuencia de muestreo f_m , queda determinada mediante [87]:

$$f_m = 2Rf_x \quad (3.2)$$

y el tiempo que tarda el sistema en adquirir ambas imágenes:

$$t = \frac{2R^2}{f_m} \quad (3.3)$$

El programa permite al operador seleccionar la frecuencia de la onda X y la resolución de la imagen, mostrando en pantalla el valor de la frecuencia de la onda Y y la de muestreo. Además, es posible seleccionar el tamaño del área a barrer en la superficie a estudiar [87].

A medida que termina el barrido de cada línea en la dirección X , los resultados aparecen en pantalla en forma de mapa de superficies de nivel, teniendo una escala asociada de tonos naranja que van desde los más claros para mayores voltajes, a los más oscuros para los voltajes menores, representando la imagen de microscopía STM de la superficie. El programa almacena sucesivamente los valores de voltajes adquiridos de la forma descrita anteriormente, formando una matriz, que tiene 256 o 512 filas y columnas según la resolución seleccionada [87]. Con el objetivo de desplazar el área de barrido hacia otras zonas de la muestra, el programa permite también aplicar niveles de directa a las ondas X y Y . El programa STM adquiere las imágenes continuamente, formando en pantalla sucesivas imágenes, hasta que el operador detenga el funcionamiento [87].

El funcionamiento del programa es como sigue (Figura 3.6): al abrir el programa (1), son configurados los canales de entrada y salida de la tarjeta (2) que serán empleados para generar las ondas de barrido y adquirir la data. Seguidamente se configuran las ondas de barrido tomando los parámetros seleccionados por el usuario (3), así como la adquisición (4). Después de esto, el programa espera que el usuario de orden de iniciar su ejecución (5). Al recibir la orden (6), son generadas las ondas de barrido (7) y comienza la adquisición (8), mientras la imagen va siendo mostrada en pantalla a medida que es adquirida (9). Si el usuario lo desea, mediante un botón, puede activar la opción de guardar la imagen (10 y 11). Al concluir la adquisición de una imagen, el programa continúa adquiriendo nuevas imágenes, hasta que el usuario detenga la adquisición (12), con lo que concluye la ejecución del programa (13) [88].

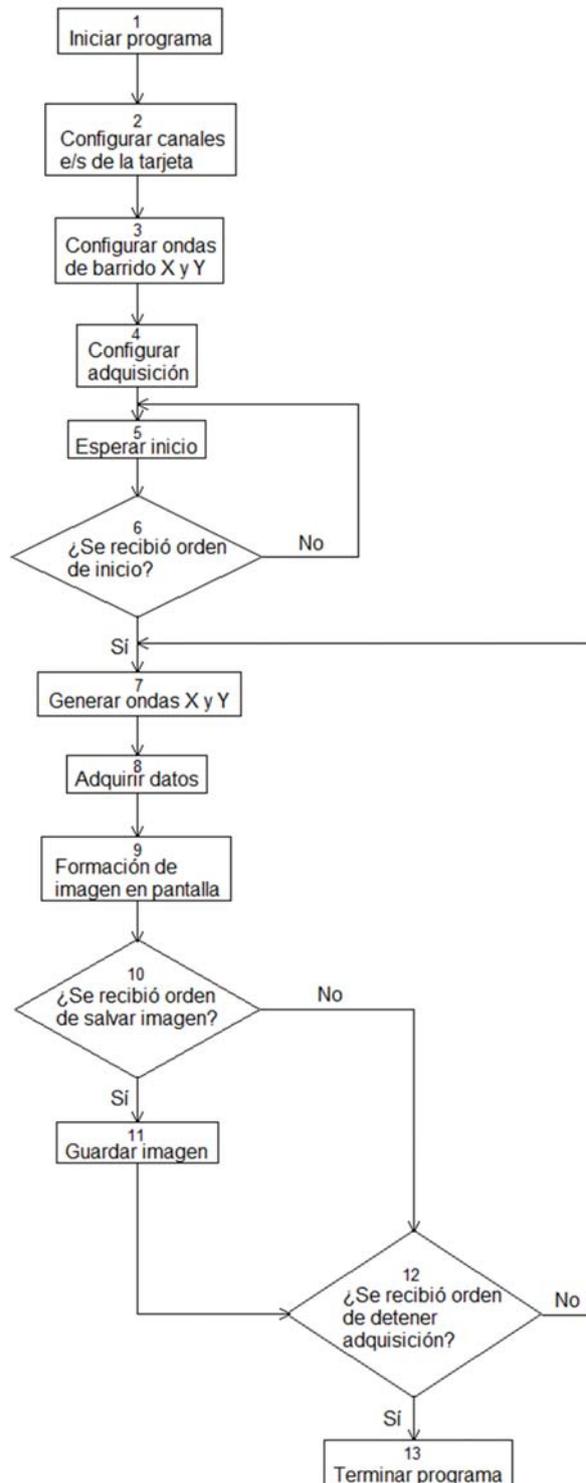


Figura 3.6: Diagrama de bloques del programa STM.

La Figura 3.7 muestra la interfaz de usuario del programa *STM*.

Los controles del programa ubicados en la interfaz de usuario son:

- Frecuencia X: determina el valor de la frecuencia de barrido en X en hertz.
- Amplitud: define la amplitud del área del barrido en nanómetros.
- Iniciar: Inicializa el programa, cargando la configuración de las ondas seleccionada por el usuario.
- Encender: Comienza el proceso de generación de ondas y adquisición de datos.
- Rotar 90 °: permite la rotación $\pm 90^\circ$ de la adquisición de la imagen.
- Resolución: selecciona la resolución de la imagen (256×256 o 512×512 píxeles)
- Dirección de guardado: define la dirección del fichero de las imágenes.
- Guardar imagen 1 y 2: guarda las imágenes adquiridas en cada una de las direcciones de barrido.
- Abortar adquisición: interrumpe la adquisición.
- Salir del programa: permite cerrar el programa.

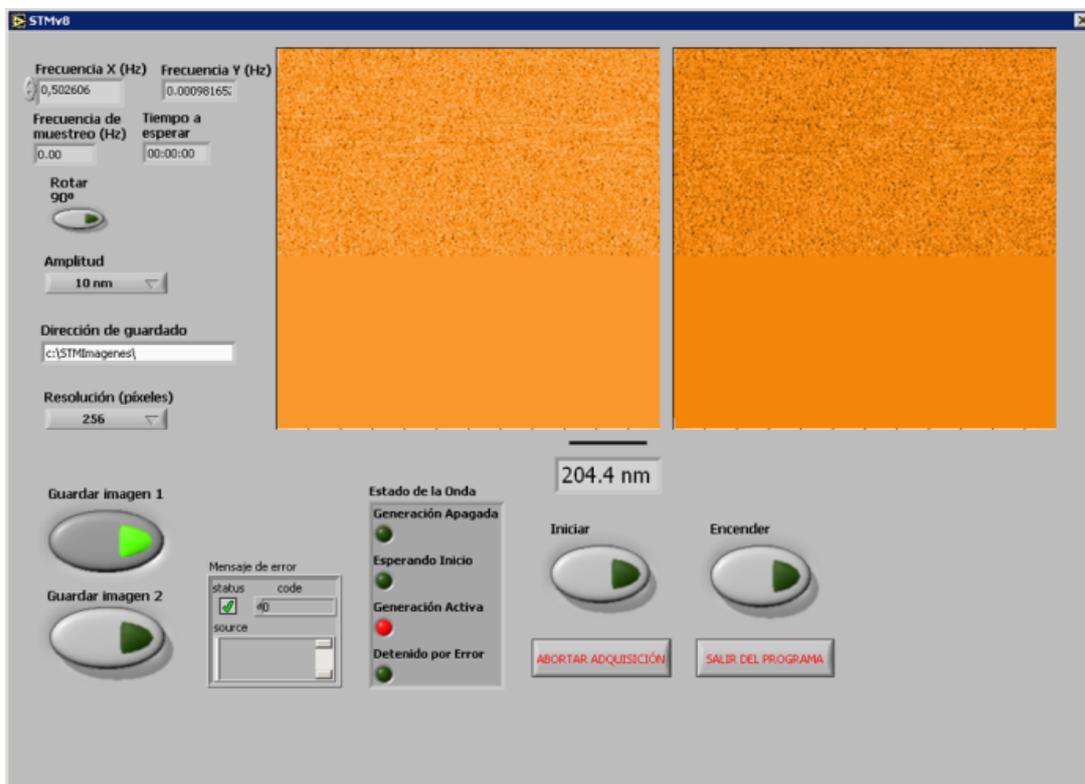


Figura 3.7: Ventana de interfaz de usuario del programa *STM*.

Los indicadores del programa son:

- Frecuencia Y: indica el valor de la frecuencia de barrido en Y en hertz, de acuerdo con (3.1).
- Frecuencia de muestreo: señala el valor de la frecuencia de muestreo, determinado por (3.2).
- Tiempo a esperar: muestra el tiempo necesario para completar la adquisición de cada imagen, calculado mediante (3.3).
- Escala: muestra el valor de la escala de las imágenes.
- Mensaje de error: indica los posibles mensajes de error durante la ejecución del programa.
- Estado de la onda: consiste en una serie de indicadores que muestran el estado activo o no de la generación de las ondas.

El programa guarda las imágenes en un formato que permite puedan ser procesadas posteriormente con el programa *WSxM*.

Como complemento al trabajo realizado, fue elaborado un Manual de Usuario del STM, donde describimos la estructura del programa, así como el modo de operar el STM [88].

La metodología de empleo de nuestro STM es descrita en un Anexo a esta tesis.

3.9 Obtención de imágenes de resolución atómica y calibración del microscopio

La calibración de las escalas X y Y del microscopio emplea imágenes de resolución atómica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, del inglés: *highly oriented pyrolytic graphite*). El HOPG tiene un alto grado de orientación cristalográfica, pureza, alta conductividad y una superficie con alto grado de planicidad, que mediante clivaje utilizando una cinta adhesiva, puede prepararse para la observación por STM [143].

La Figura 3.8 muestra una secuencia de imágenes de resolución atómica, adquiridas variando en forma decreciente el área barrida.

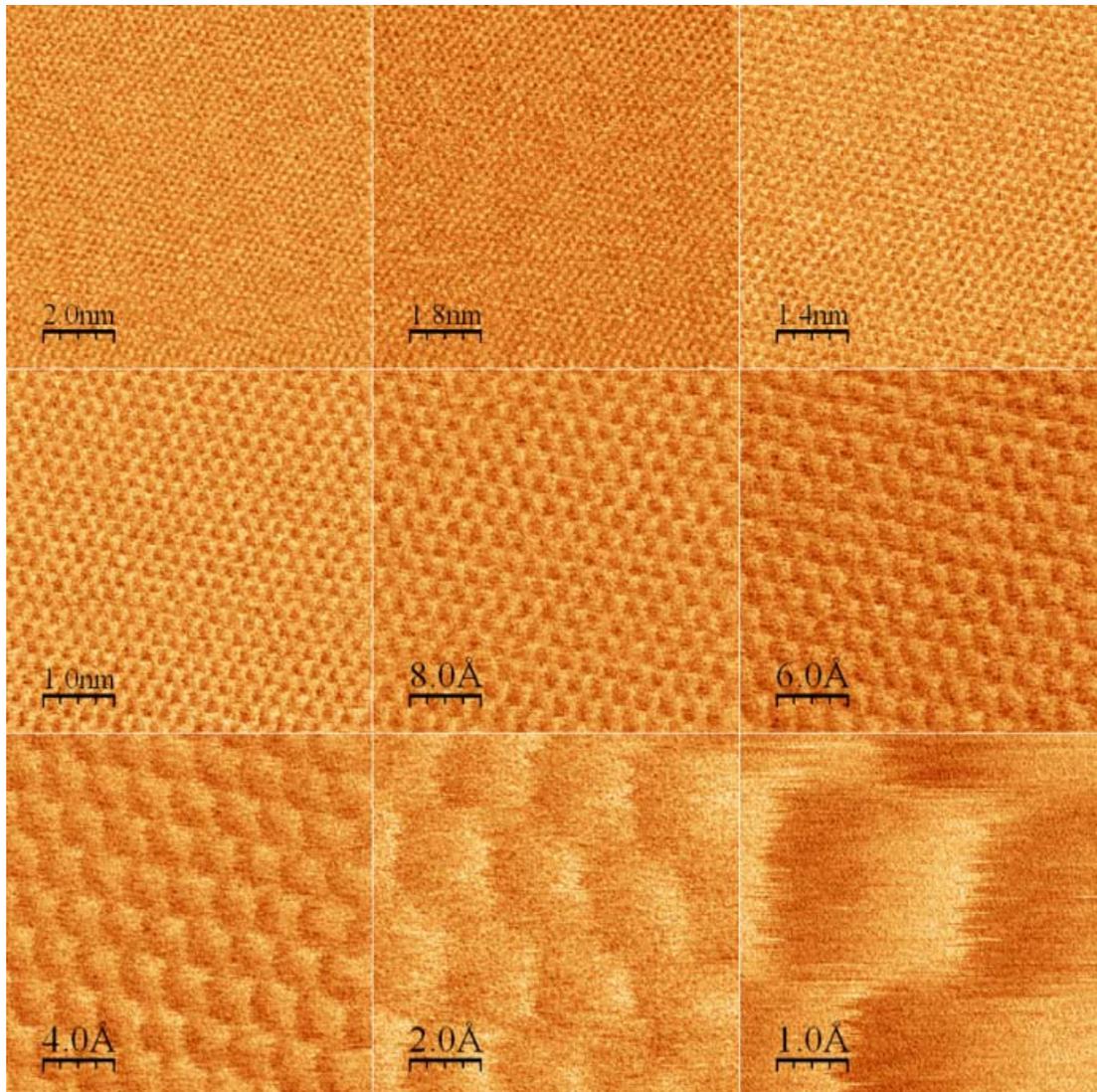


Figura 3.8: Secuencia de imágenes por STM con resolución atómica de una superficie de HOPG.

El proceso de calibración de las escalas del microscopio utilizó 20 imágenes con resolución atómica de HOPG. Los voltajes empleados en X y Y variaron entre 0.560 y 0.019 V. A partir de estas imágenes, conociendo que el grafito tiene una estructura cristalina hexagonal, de grupo espacial $P6_3/mmc$ (194) [64], con un valor del parámetro de red $a = 0.24612$ nm, fue posible obtener la calibración del cabezal en las direcciones X y Y.

En cada una de las imágenes, aplicando diferentes voltajes, realizamos el conteo de la cantidad de átomos presentes a lo largo de un perfil trazado sobre la imagen, los que fueron graficados en función del voltaje aplicado (ver Figura 3.9).

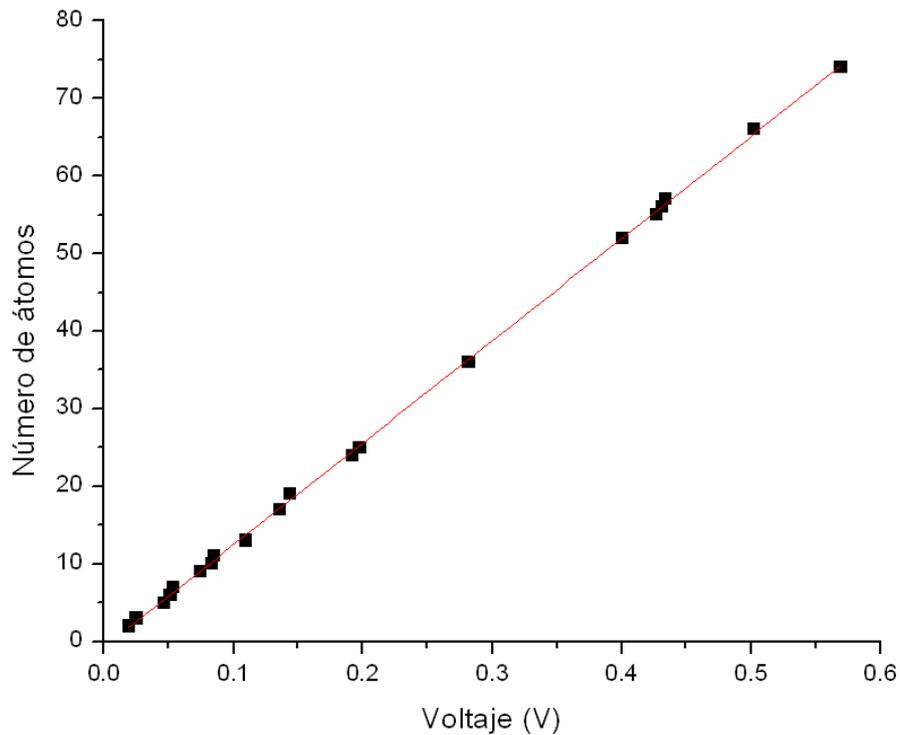


Figura 3.9: Relación entre el voltaje aplicado y el número de átomos observados.

El ajuste lineal de estos puntos da por resultado que la distancia que separa dos átomos corresponde a la aplicación de 7.7 ± 0.2 mV en el piezoeléctrico, que es equivalente al valor de 0.2461 nm de la constante de red del grafito. Esto significa que la calibración del instrumento en los ejes X y Y es de 32.0 ± 0.2 nm/V [87].

En el caso de la calibración del eje Z, el procedimiento fue el siguiente. Conociendo que el valor de la altura de un escalón monoatómico del HOPG es 0.335 nm, la medición de los voltajes en Z en escalones monoatómicos permitió realizar la calibración. Fueron medidos los voltajes correspondientes a estos escalones en 20 imágenes, dando un promedio de 4.8 ± 0.2 mV. De este modo, la calibración del instrumento en el eje Z es 70.0 ± 0.2 nm/V. En la Figura 3.10 mostramos una imagen y el perfil de uno de estos escalones.

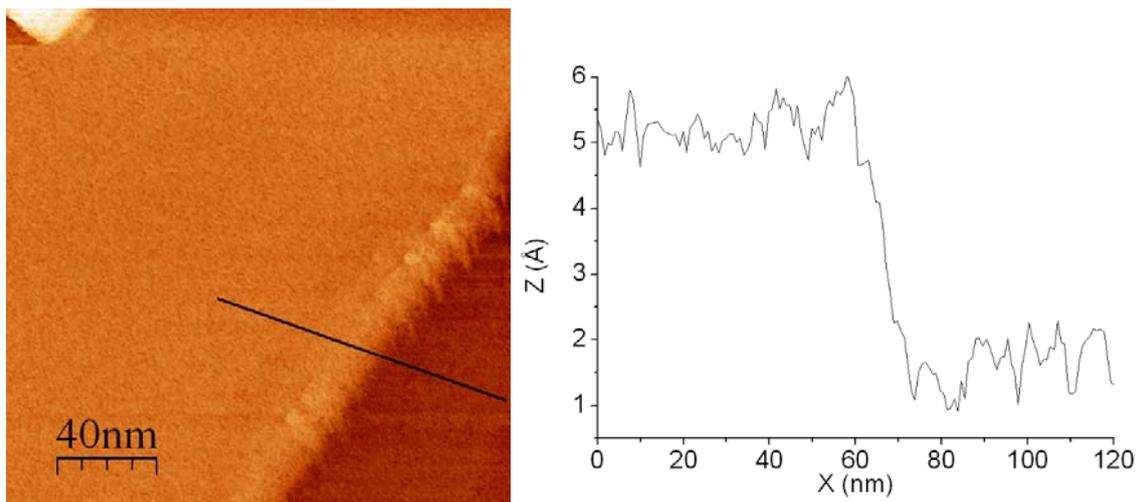


Figura 3.10: Imagen y perfil de escalón monoatómico de HOPG.

3.10 Conclusiones parciales

Como resultado del trabajo presentado en este capítulo fue construido un microscopio de barrido por efecto túnel automatizado. Este es el primer equipo de estas características construido en nuestro país, con el cual fue obtenida resolución atómica también por primera vez en nuestro país. El microscopio tiene además por novedad el haber sido automatizado mediante el empleo combinado de la tarjeta de adquisición de datos OMB–DaqBoard–2000 y LabVIEW.

Capítulo 4

Caracterización de depósitos de azufre en oro

4.1 Introducción

En este capítulo mostramos los resultados de nuestro estudio por STM, XPS y DFT de las capas formadas a partir del anión piperazina-1,4 (bis)ditiocarbamato ($\text{DTC}_2\text{-pz}^{2-}$) sobre los sustratos Au(100) y Au(111).

Las imágenes de STM permitieron analizar la formación de fases del adsorbato sobre el sustrato, y determinar su estructura. Mediante XPS identificamos las especies presentes en la superficie durante el proceso de adsorción de azufre sobre el Au(111), mientras que por DFT estudiamos la formación de estas fases.

4.2 Análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La Figura 4.1 corresponde a los espectros extendidos de XPS del Au(111) modificado por las soluciones de $K_2(DTC_2-pz)$, $Na_2(DTC_2-pz)$ y $Ba(DTC_2-pz)$ durante 24 h. Los picos $Ba_{3d_{5/2}}$ (~ 780.5 eV), Na_{1s} (~ 1072 eV) y $K_{2p_{3/2}}$ (~ 294.4 eV) [20] no fueron detectados, tampoco el N_{1s} (~ 400 eV), y sí fue detectado el S_{2p} (~ 164 eV) [20].

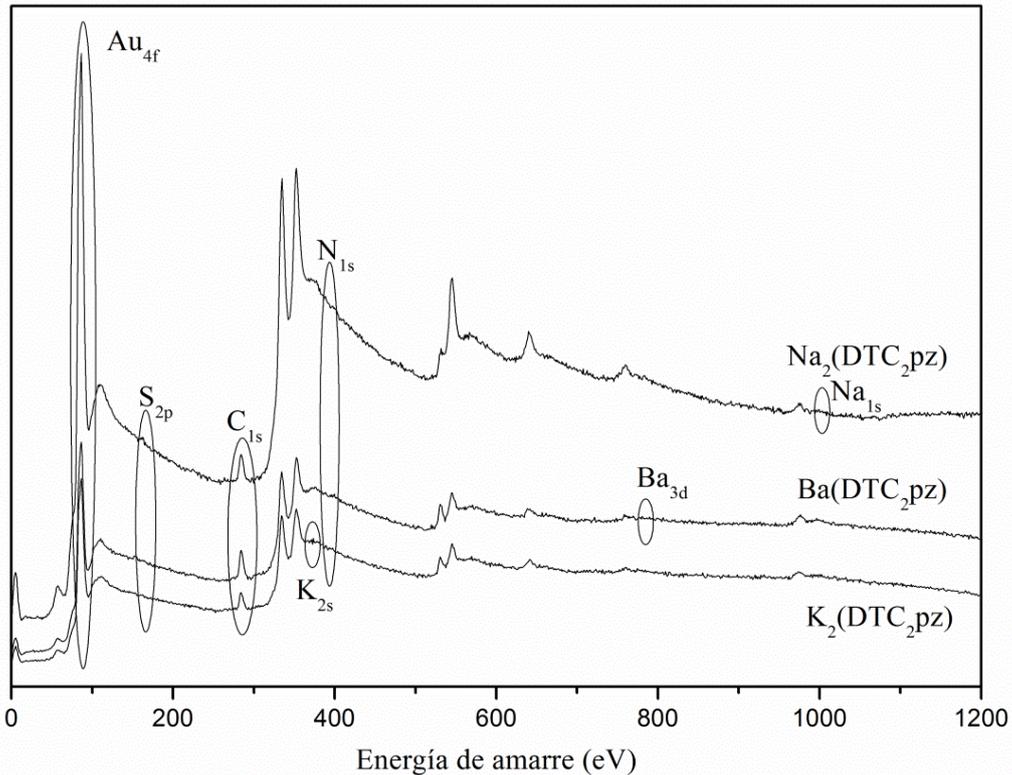


Figura 4.1. Espectro de baja resolución de XPS para el Au(111) modificado por las soluciones alcalinas de $K_2(DTC_2-pz)$, $Na_2(DTC_2-pz)$ y $Ba(DTC_2-pz)$.

La Figura 4.2 muestra los espectros XPS de alta resolución con las señales de $S2p$. Los espectros respondieron a un ajuste de dos especies de azufre, teniendo en cuenta la interacción espín-órbita, empleando como función para el ajuste una combinación 70/30 de lorenziana/gaussiana.

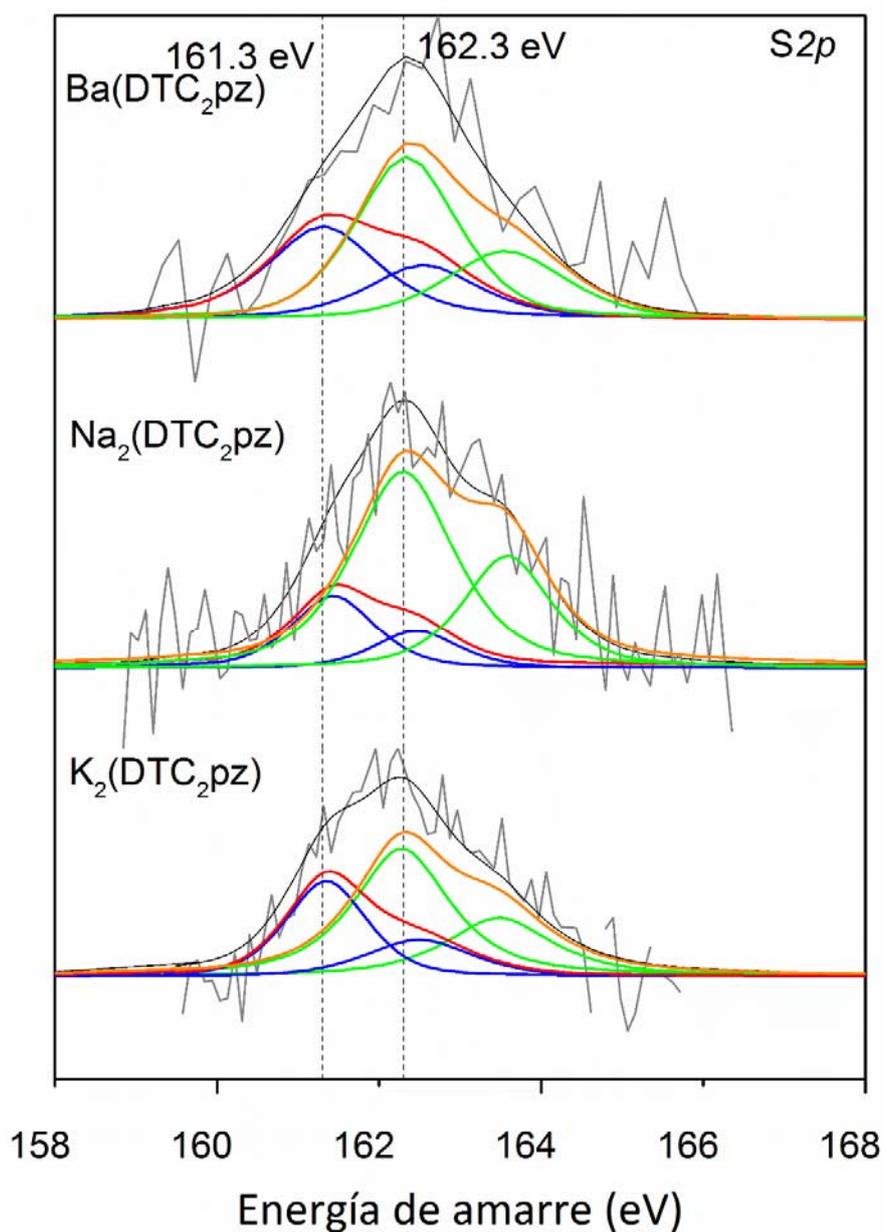


Figura 4.2: Espectro de XPS de alta resolución en la región $S2p$ de las muestras de: a) $K_2(DTC_2-pz)$, b) $Na_2(DTC_2-pz)$ y c) $Ba(DTC_2-pz)$ en $Au(111)$. Azul: $Sp_{3/2}$; verde: $Sp_{1/2}$; rojo: S monomérico; naranja: S polimérico; negro: ajuste resultante y data experimental.

El pico $S2p_{3/2}$ con energía de amarre de 161.3 eV [20], ha sido reportado para la adsorción de la especie monomérica del azufre a la superficie, y para 162.3 eV correspondiente a la presencia de especies poliméricas de azufre [55][56][65][68][80][116][134]. En este espectro no fue detectada la presencia de una componente energética en el orden de 163–164 eV, que ha sido asignada a especies de azufre débilmente enlazadas a la superficie de oro [55][67][80][116][134].

4.2.1 Conclusiones parciales

Los análisis por XPS permitieron determinar que sólo hay azufre adsorbido sobre la superficie de oro tras realizar el depósito a partir de soluciones de tres muestras de ditiocarbamatos. En todos los casos, fueron detectadas las señales correspondientes a azufre monomérico y azufre polimérico y no fue detectado el nitrógeno. Los enlaces S–C de las moléculas de DTCs se rompen, quedando solo azufre adsorbido, formando fases monoméricas y poliméricas en la superficie.

4.3 Análisis mediante microscopía de barrido por efecto túnel y simulación computacional

4.3.1 Depósito durante 24 h de $K_2(DTC_2-pz)$, $Na_2(DTC_2-pz)$ y $Ba(DTC_2-pz)$ en solución alcalina sobre Au(111)

La Figura 4.3 muestra dos imágenes de la superficie de Au(111) modificada con $K_2(DTC_2-pz)$. La Figura 4.3a muestra la imagen de mayor área, en la que apreciamos que el adsorbato cubre una extensa área de la superficie, preferentemente sobre las terrazas y en los bordes de los escalones monoatómicos, que son las zonas donde tiene lugar preferentemente la adsorción [135]. La ampliación mostrada en la Figura 4.3b, correspondiente al cuadrado inscrito en la Figura 4.3a, permite observar mejor la estructura de la fase formada producto de la adsorción. En ella son apreciables en el extremo derecho, indicado por el círculo, un conjunto de estructuras cuasi cuadradas, formadas por ocho átomos, las cuales corresponden a octámeros de azufre, integrados por ocho átomos adsorbidos sobre la superficie de Au(111) [56][65][68][80][131]. En la imagen 4.3b también podemos apreciar en su extremo inferior, varias terrazas monoatómicas de oro, cubiertas por el azufre adsorbido.

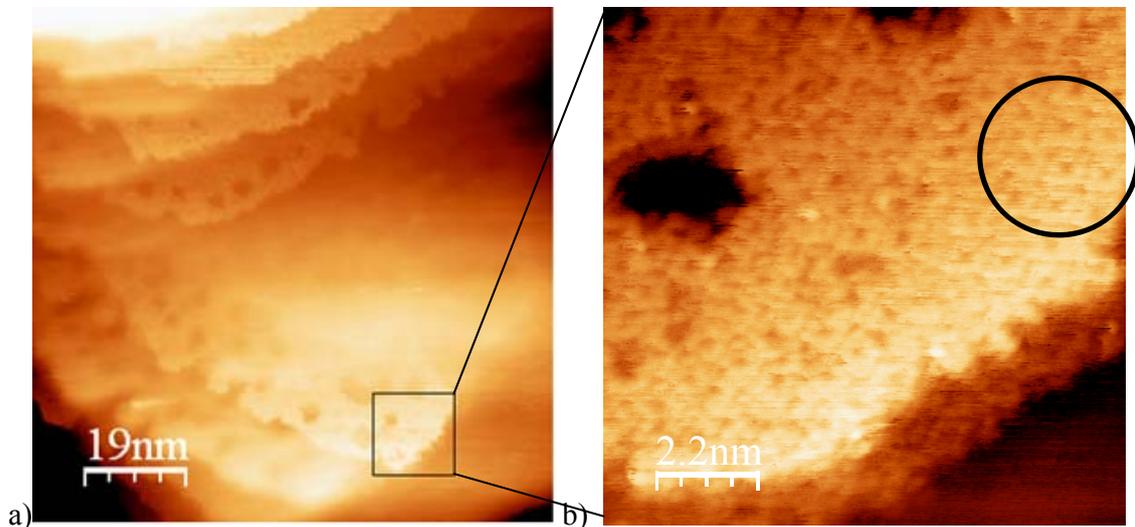


Figura 4.3: Superficie de Au(111) modificada con $K_2(DTC_2-pz)$: a) $75 \times 75 \text{ nm}^2$; b) $7 \times 7 \text{ nm}^2$. $I = 1 \text{ nA}$; $V = 25 \text{ mV}$; $f = 2.001 \text{ Hz}$ en a) y 5.086 Hz en b).

Las Figuras 4.4 a, b y c muestran las imágenes correspondientes a las superficies de Au(111) modificadas con las soluciones de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$, $\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ y $\text{Ba}(\text{DTC}_2\text{-pz})$. En ellas podemos apreciar claramente los octámeros de azufre y mediante círculos amarillos indicamos las posiciones de los átomos de azufre que conforman los octámeros.

En los perfiles presentados, cada pico corresponde a las posiciones de los átomos de azufre. En cada caso, pueden apreciarse seis picos, agrupados en dos grupos de tres, correspondientes a los átomos de azufre de dos octámeros vecinos. A partir de estos perfiles es posible determinar el tamaño y período de los octámeros.

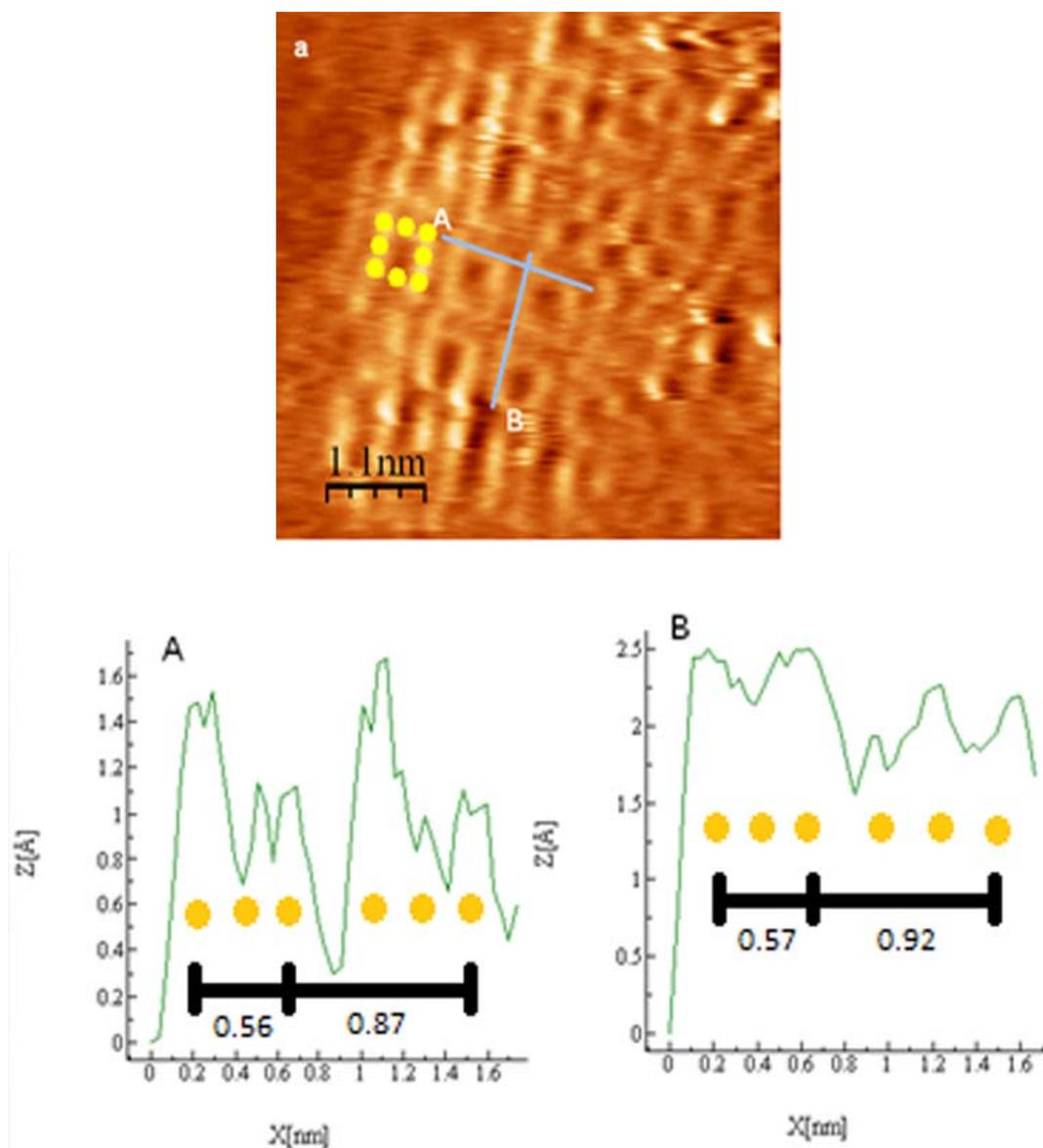


Figura 4.4a: Imágenes por STM y perfiles de Au(111) con octámeros formados a partir de soluciones de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$: $I = 1 \text{ nA}$; $V = 7.793 \text{ mV}$; $f = 7.181 \text{ Hz}$.

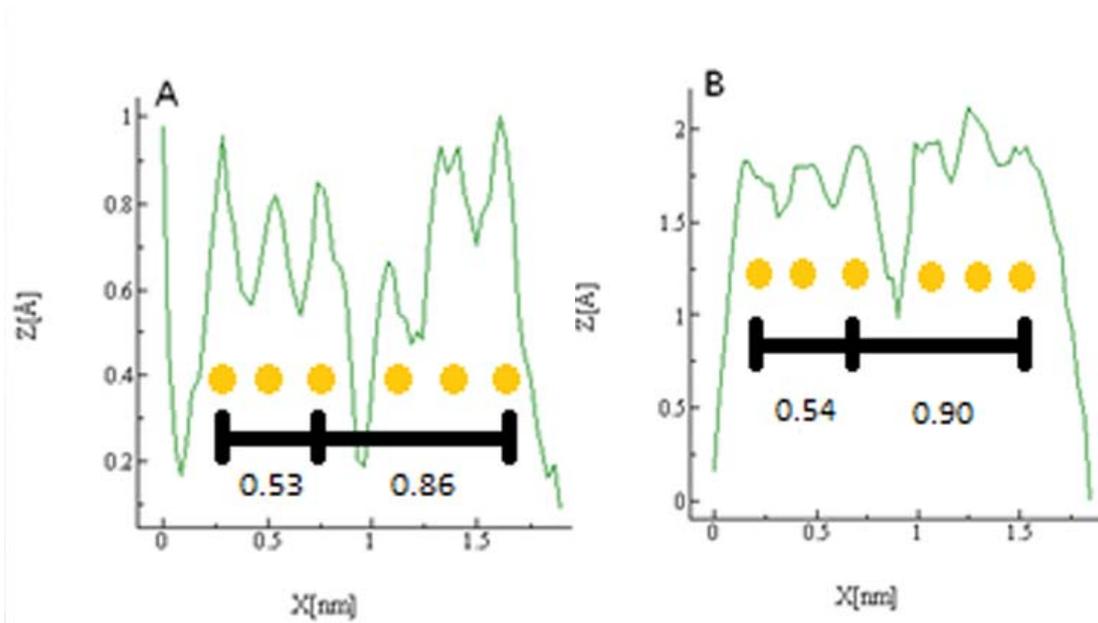
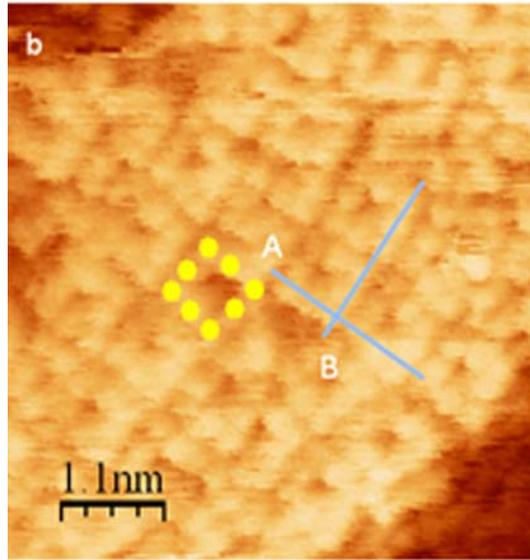


Figura 4.4b: Imágenes y perfiles por STM de Au(111) con octámeros formados a partir de soluciones de $K_2(DTC_2-pz)$: $I = 2.594 \text{ nA}$; $V = 25 \text{ mV}$; $f = 4.360 \text{ Hz}$.

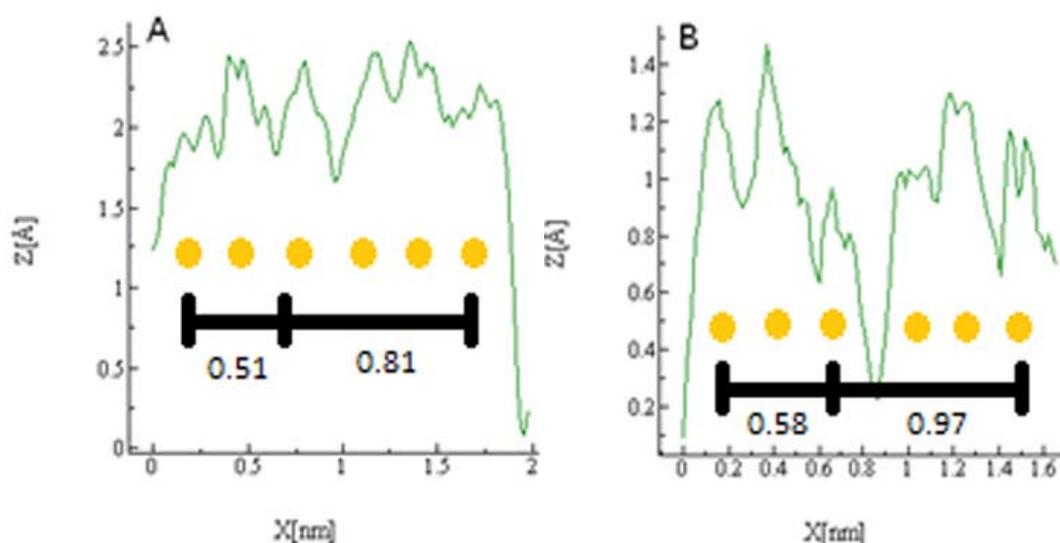
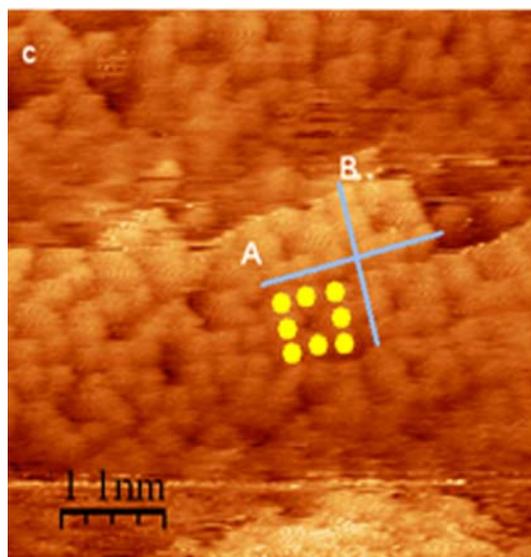


Figura 4.4c: Imágenes y perfiles por STM de Au(111) con octámeros formados a partir de soluciones de Ba(DTC₂-pz): $I = 5 \text{ nA}$; $V = 13 \text{ mV}$; $f = 20.35 \text{ Hz}$.

A partir del análisis estadístico de 20 perfiles de alturas, determinamos los parámetros estructurales de los octámeros. Éstos tienen un tamaño promedio de $0.57 \pm 0.03 \times 0.56 \pm 0.04 \text{ nm}$ en el caso de K₂(DTC₂-pz); $0.54 \pm 0.05 \times 0.53 \pm 0.02 \text{ nm}$ para el Na₂(DTC₂-pz) [86]; y $0.58 \pm 0.03 \times 0.51 \pm 0.03 \text{ nm}$ en el Ba(DTC₂-pz). El período de los octámeros es de $0.92 \pm 0.03 \times 0.87 \pm 0.01 \text{ nm}$; $0.90 \pm 0.04 \times 0.86 \pm 0.04 \text{ nm}$ [86]; y $0.97 \pm 0.03 \times 0.81 \pm 0.01 \text{ nm}$ para K₂(DTC₂-pz), Na₂(DTC₂-pz) y Ba(DTC₂-pz) respectivamente. Estos resultados

muestran que los parámetros estructurales de los octámeros son similares, independientemente del catión del precursor empleado.

Por otra parte, las alturas de los octámeros en los perfiles, de 0.20 ± 0.03 nm, enfatizan que las estructuras observadas no corresponden con la de los aniones $(\text{DTC}_2\text{-pz})^{2-}$, que son mucho mayores, de aproximadamente 0.65 nm (ver Figura 2.1). Un resumen de los parámetros estructurales de los octámeros es mostrado en la Tabla 4.1, así como su diferencia con los reportes de otros autores.

	Experimento:	Experimentos de otros autores:	Diferencia (%):
Tamaño de octámeros			
$\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.54 \pm 0.05 \times 0.53 \pm 0.02$	$0.59 \pm 0.05 \times 0.51 \pm 0.05$	8.5×3.9
$\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.57 \pm 0.03 \times 0.56 \pm 0.04$ [86]	[55][65][67]	3.3×8.9
$\text{Ba}(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.58 \pm 0.03 \times 0.51 \pm 0.03$		1.7×0.0
Período de octámeros			
$\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.90 \pm 0.04 \times 0.86 \pm 0.04$	$0.87 \pm 0.05 \times 0.84 \pm 0.05$	3.4×2.3
$\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.92 \pm 0.03 \times 0.87 \pm 0.05$ [86]	[55][65][67]	5.7×3.6
$\text{Ba}(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.97 \pm 0.03 \times 0.81 \pm 0.05$		11.4×3.6

La Tabla 4.1 muestra la similitud de los octámeros obtenidos a partir de los tres precursores empleados con los valores reportados por otros autores. Las diferencias pueden ser explicadas teniendo en cuenta que los datos experimentales de STM deben de ser determinados a partir de perfiles realizados en las imágenes, los cuales, debido a tratarse de mediciones en la nanoescala, son extremadamente irregulares y sensibles a cualquier error cometido por el experimentador en el trazado de los perfiles.

Como ya fue indicado, octámeros similares han sido reportados en el estudio de adsorción de otros compuestos sulfurados. Por ejemplo, hay reportes de octámeros obtenidos a partir de compuestos tan variados como Na_2S , $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$, $(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{S}$, y otros aún más complejos, en los que los tamaños de los octámeros oscilan entre los 0.5–0.6 nm y los períodos de los octámeros varían entre 0.8–0.9 nm [3][55][56][65]–[67][80][83][131]–[134], en coincidencia con nuestros resultados.

En la literatura existe el criterio de que la descomposición de las moléculas organosulfuradas dejando solo azufre adsorbido sobre la superficie, es debido a un proceso autocatalítico de disociación reductiva. En él inicialmente tiene lugar la fisisorción de la

molécula, seguida de la transferencia de electrones desde la superficie, provocando su reducción y la consiguiente ruptura de los enlaces S–C, quedando el resto de la molécula en la solución [43][55][66]. Este es un proceso que es favorecido por el incremento de la concentración de la molécula [43], de modo que es de esperar que a elevadas concentraciones tengamos la adsorción solo de átomos de azufre sobre la superficie de oro, en correspondencia con los elevados niveles de cubrimiento necesarios para la formación de octámeros.

Las imágenes de STM presentadas corroboran los resultados obtenidos por XPS, implicando que sólo el azufre queda adsorbido sobre el oro. Nuestros estudios fueron los primeros en reportar por primera vez la formación de octámeros a partir de ditiocarbamatos sobre Au(111) [86].

Una fase diferente, aunque cubriendo áreas mucho menores que la fase de octámeros pero en coexistencia con éstos, está presente en la muestra de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$. En ella los átomos forman un patrón en zigzag (Figura 4.5) [86]. Esta fase aparece representada en el modelo de la Figura 4.6.

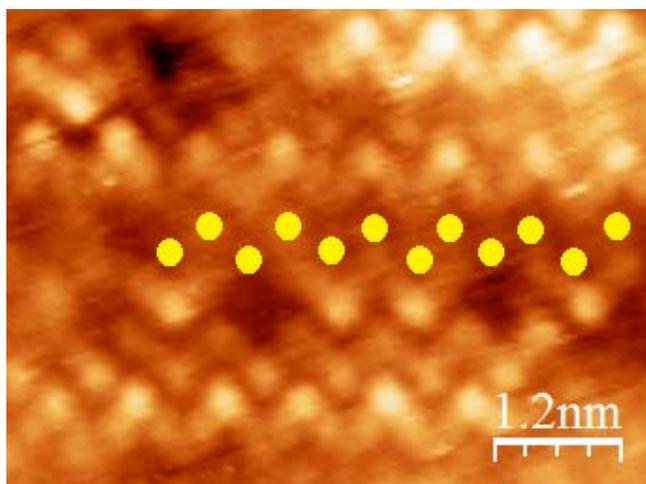


Figura 4.5: Fase de azufre adsorbido en cadena de zigzag observada en el sustrato de Au(111) modificado con la solución de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$. $I = 3.202 \text{ nA}$; $V = 7.793 \text{ mV}$; $f = 8.719 \text{ Hz}$.

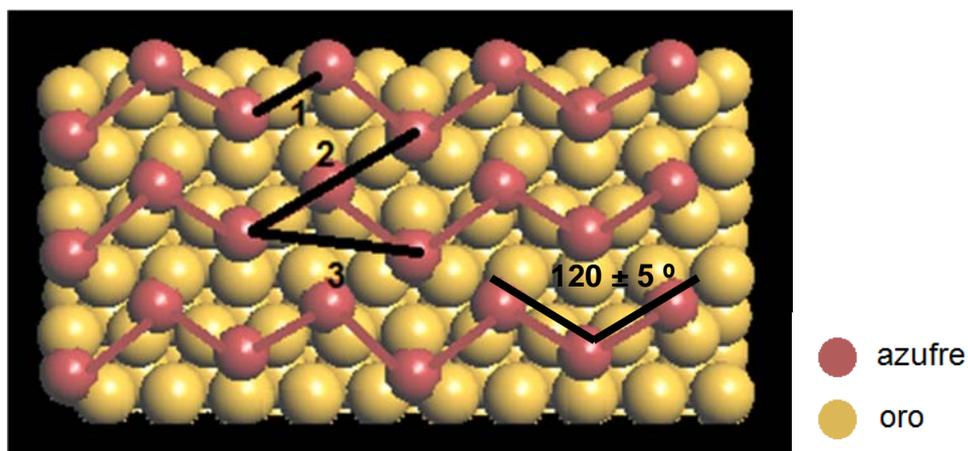


Figura 4.6: Modelo de adsorción de azufre sobre Au(111).

Previamente esta fase sólo ha sido observada en dos estudios de adsorción de átomos de azufre sobre Au(111). En esos casos los precursores fueron *p*-yodobenceno-sulfonilftalimida en solución de tetrahidrofurano y tiobis(hexametildisilazano) en acetonitrilo. La fase de zigzag fue encontrada coexistiendo con los octámeros en ambos casos, análogamente al nuestro [66][68]. Esta coexistencia es debida a que el zigzag es una fase de transición del azufre monomérico hacia el azufre polimérico que forma los octámeros [68]. En las zonas donde aparece esta fase, el proceso dinámico de formación de los octámeros aún no se ha completado, de modo que los azufres forman esta fase intermedia. La formación de los octámeros ocurre a partir de las estructuras de estas fases de baja concentración con el incremento de la cantidad de azufre.

La Tabla 4.2 resume sus características estructurales y las reportadas por otros autores, así como el por ciento de diferencia entre ambas [66][68]. Es de notar que el período entre dos cadenas de zigzags es similar al período de los octámeros, como puede apreciarse en las tablas 4.1 y 4.2, debido precisamente a que los zigzags son una fase intermedia que da lugar a la formación de los octámeros.

Tabla 4.2: Parámetros estructurales de la fase en zigzag determinados por STM (nm)			
Parámetro	Observado	Reportado	Diferencia (%)
Distancia entre átomos vecinos (1)	0.47 ± 0.05 [86]	0.44 ± 0.03 [66]	6.8
Período entre dos cadenas de zigzags (2)	0.93 ± 0.05 [86]	0.86 ± 0.05 [66]	8.1
Período de los átomos a través del eje de cada zigzag (3)	0.75 ± 0.05 [86]	0.73 ± 0.04 [66]	2.7
Ángulo entre los átomos de la cadena de zigzag	$120 \pm 5^\circ$	–	–

La señal correspondiente a la especie monomérica de azufre detectada por XPS, puede provenir de átomos aislados de azufre adsorbidos fuertemente a la superficie de oro, o de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, que aparece comúnmente en la adsorción de azufre en este sustrato [132]. Sin embargo, en todos los análisis realizados por STM en la superficie Au(111) no observamos esa fase. Al ser el XPS una técnica que abarca áreas de la muestra mucho mayores que el STM, es posible detectar con ella la presencia de fases no apreciadas en la microscopía, que están presentes en la muestra cubriendo menores áreas que otras fases.

Para cubrimientos por encima de 0.33 ML, los átomos de azufre tienden a formar agregados S_n , donde $n \geq 2$, como pueden ser: S_2 , S_4 , S_6 y S_8 [116]. En particular, las simulaciones por DFT han demostrado que los octámeros aparecen para $\theta \geq 1$ ML [116]. Las estructuras de azufre polimérico S–S aparecen por el debilitamiento de los enlaces Au–S y el incremento de la concentración de azufre. Esto provoca cambios en los sitios de adsorción, y conduce a la formación de enlaces S–S para grandes cubrimientos de azufre, dando lugar a estas fases poliméricas [116]. De esta manera, la adsorción de azufre sobre la superficie crece con el incremento del tiempo de depósito y el aumento de la concentración de precursores de azufre, favoreciendo la aparición de fases poliméricas, y finalmente de los octámeros. De este modo explicamos la presencia mayoritaria de los octámeros sobre la superficie de Au(111). La elevada densidad de azufre en la superficie provoca la

polimerización de los átomos de la monocapa, formando estructuras muy compactas y energéticamente estables.

4.3.2 Análisis computacional de la formación de octámeros sobre la superficie Au(111)

Para explicar la estructura de la fase de octámeros han sido planteados previamente dos modelos computacionales por DFT. El primero de éstos propone que los octámeros son una fase superficial bidimensional de AuS con estequiometría 1:1 [112][113]. El período de esta fase es descrita mediante una supercelda formada por cuatro átomos de oro y cuatro de azufre en diferentes sitios de coordinación [112][113]. La estabilidad de esta estructura es atribuida a la reducción de la energía superficial y a la transferencia de carga del Au(111) a la fase AuS [112][113].

El otro modelo existente considera a los octámeros como ocho átomos de azufre depositados sobre el Au(111) reconstruido. En este modelo, el octámero contiene un trímero de azufre, dos dímeros de azufre, y un átomo de azufre; provocando con su formación el levantamiento de un átomo de oro de la superficie (en inglés: *adatom*) [80]. Este modelo simula claramente el patrón de octámeros, sin embargo no reproduce adecuadamente su tamaño [80].

Con el objetivo de explicar la estructura atómica y los parámetros estructurales de los octámeros, nuestro grupo ha propuesto un modelo basado en el ordenamiento de dímeros de azufre colocados en posiciones encima de los átomos de oro (en inglés: *top site*) y entre dos átomos de oro (en inglés: *bridge site*) [48][86].

La simulación computacional utilizó la teoría de funcionales DFT con el código VASP. La Figura 4.7 muestra dos modelos de dímeros dispuestos sobre la superficie reconstruida de Au(111) antes de la relajación. En ella, la superficie de Au(111) está representada mediante la red de triángulos, donde cada vértice simboliza las posiciones de los átomos de oro y los puntos indican los sitios correspondientes a un apilamiento de los átomos de oro del tipo hexagonal compacto (HCP, del inglés *hexagonal compact packing*). Los dímeros de azufre aparecen señalados mediante las barras negras, correspondiendo las posiciones de los átomos de azufre a sus extremos. La Figura 4.7 permite distinguir las diferencias entre ambos modelos: en el modelo 2 los dímeros localizados en la dirección $[1\bar{1}0]$ están desplazados con respecto a los dímeros del modelo 1. Otros modelos que fueron probados resultaron energéticamente inestables o dieron resultados muy alejados de los experimentos [48].

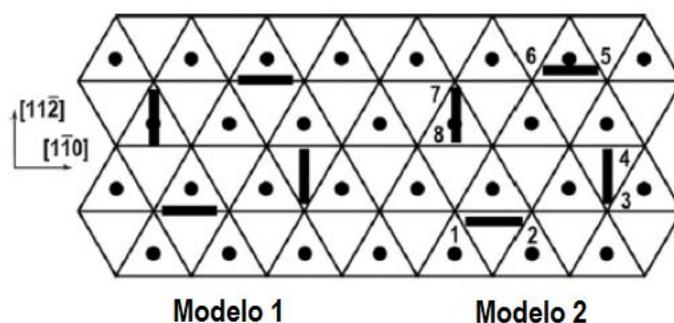


Figura 4.7: Modelos de dímeros de azufre sobre Au(111) antes de la relajación. Los triángulos representan la superficie de Au(111), los puntos los sitios de apilamiento compacto y las barras negras los dímeros.

La Tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos después de minimizar la energía en ambos modelos y su comparación con el experimento. La energía de adsorción de los átomos de azufre sobre el sustrato limpio fue calculada para ambos modelos, obteniendo el mismo valor de -3.60 eV y dando ambos valores similares para la energía de adsorción de los átomos de azufre adicionales. La distancia promedio entre los dos átomos de azufre de cada dímero es 0.20 nm, ligeramente superior a la correspondiente para la molécula libre de S_2 (0.19 nm), lo que implica la existencia de una interacción con la superficie [86]. La distancia promedio entre los átomos de azufre en los octámeros dio 0.27 nm, próxima al valor obtenido experimental de 0.30 nm. En estos modelos, los tamaños calculados de los octámeros son

0.551 × 0.533 nm para el modelo 1 y 0.549 × 0.542 nm para el modelo 2, en excelente concordancia con los resultados experimentales. También ambos modelos reproducen el valor experimental de la altura de los octámeros, aproximadamente 0.2 nm.

Tabla 4.3: Parámetros estructurales de los octámeros sobre Au(111) calculados mediante simulación por DFT				
	Modelo 1	Modelo 2	Experimento	Diferencia (%)
Energía de adsorción azufre–sustrato limpio (eV)	-3.60	-3.60	–	–
Energía de adsorción átomos adicionales de azufre (eV)	-3.29	-3.28	–	–
Distancia promedio S–S en octámero (nm)	0.272 ± 0.005	0.274 ± 0.005	0.30 ± 0.01	10.3; 9.5
Tamaño de octámero (nm)	0.55 ± 0.01 0.53 ± 0.04	0.55 ± 0.01 0.54 ± 0.01	0.57 ± 0.03 0.56 ± 0.04	3.6; 3.6 5.4; 3.7
Altura promedio de octámero (nm)	0.225 ± 0.004	0.223 ± 0.004	0.20 ± 0.03	11.1; 10.3

La simulación de las imágenes de STM para ambos modelos aparece en la Figura 4.8. Las zonas claras representan las densidades de estados calculadas a partir de la simulación por DFT.

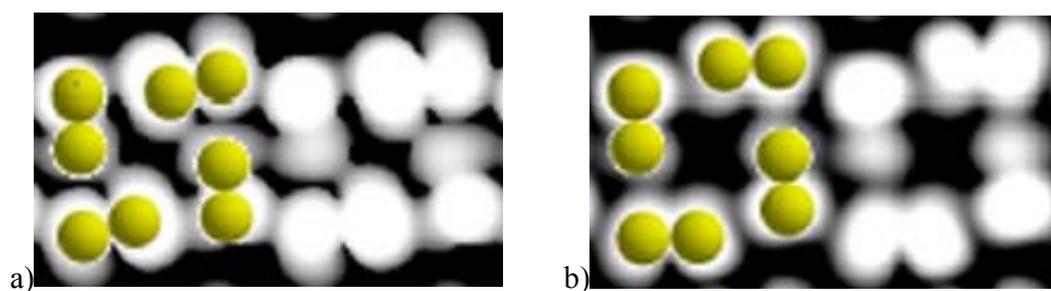


Figura 4.8: Simulación por DFT de las imágenes de STM de los modelos 1 y 2 de la Figura 4.7 después de la optimización.

4.3.3 Depósito durante 14 h de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ en solución alcalina sobre Au(111)

La adsorción de átomos de azufre sobre Au(111) a partir de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ en solución alcalina fue analizada también para un tiempo de depósito de 14 h, para estudiar el efecto del tiempo de depósito en la formación de las fases de azufre. La Figura 4.9 muestra una imagen de STM, en la que aparece una fase cuasihexagonal de átomos, indicados con círculos amarillos. En la figura puede apreciarse también la repetición de zonas claras y oscuras, que forman un patrón periódico superpuesto a la estructura cuasihexagonal, cuya celda unidad como aparece indicada en el cuadro insertado en la figura. Para explicar este patrón periódico analizaremos en detalle los perfiles de esta imagen.

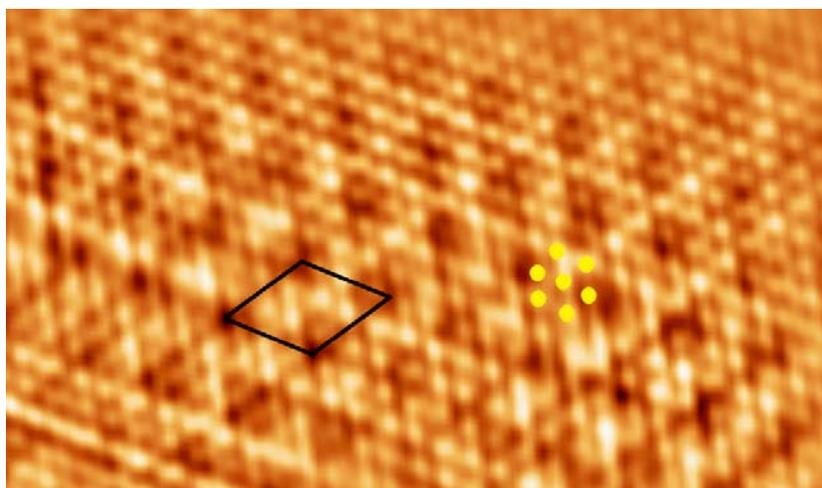


Figura 4.9: Superficie de Au(111) tras ser modificada por la solución de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ durante 14 h. La imagen ha sido tratada utilizando transformada rápida de Fourier (FFT) [117] mediante WSxM. Tamaño de imagen: $10 \text{ nm} \times 5.7 \text{ nm}$. $I = 3.5 \text{ nA}$; $V = 13.9 \text{ mV}$; $f = 5.086 \text{ Hz}$. Los círculos amarillos indican los átomos de azufre y el cuadro negro la celda unidad del patrón periódico de zonas claras y oscuras.

El análisis de los perfiles de esta fase (Figura 4.10) muestra que los átomos de azufre presentan diferentes alturas, apareciendo dos átomos con mayor altura en el perfil seguidos de uno con una altura mucho menor, lo que corresponde a las zonas claras y oscuras de la imagen, respectivamente. Las imágenes de microscopía dan un período de esta zonas claras y oscuras de $1.15 \pm 0.05 \times 1.20 \pm 0.05$ nm.

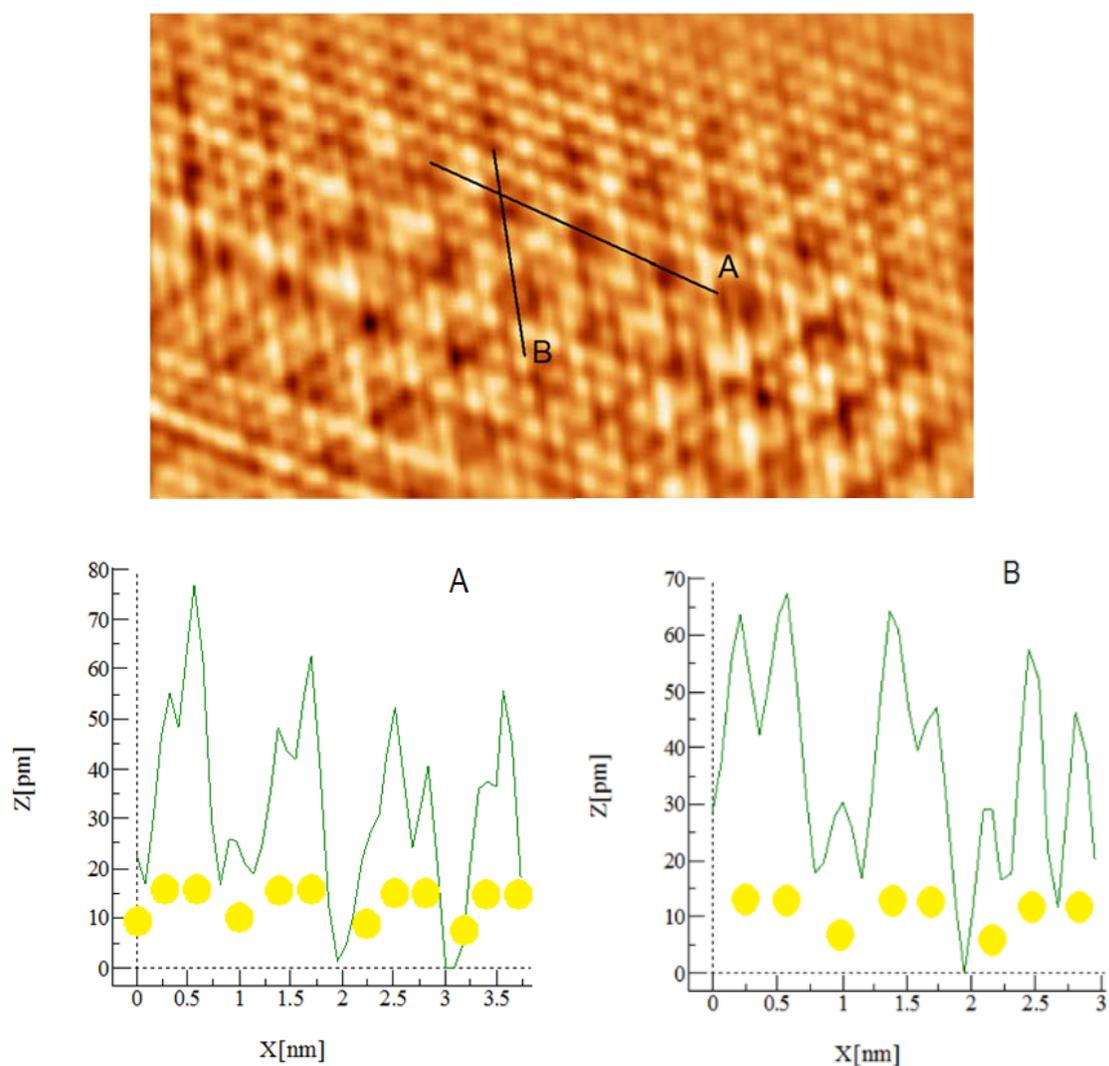


Figura 4.10: Superficie de Au(111) tras ser modificada por la solución de $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ durante 14 h y sus correspondientes perfiles. Imagen de $10 \text{ nm} \times 5.7 \text{ nm}$. $I = 3.5 \text{ nA}$; $V = 13.9 \text{ mV}$; $f = 5.086 \text{ Hz}$. Los círculos amarillos indican los átomos de azufre.

El modelo que aparece en la Figura 4.11 es nuestra propuesta para representar esta estructura. En él dos átomos de azufre se encuentran separados 0.288 nm (marcado como 1 en la Figura 4.11), mientras que 0.384 nm y 0.480 nm separan a un tercer átomo de cada uno de los dos átomos anteriores (marcado como 2 y 3). De esta forma, el arreglo tiene un período total de 1.152 nm en esta dirección (marcado como 4). En la otra dirección espacial, los átomos aparecen igualmente espaciados, separados 0.388 nm (marcado como 5), dando un período total de 1.166 nm (marcado como 6).

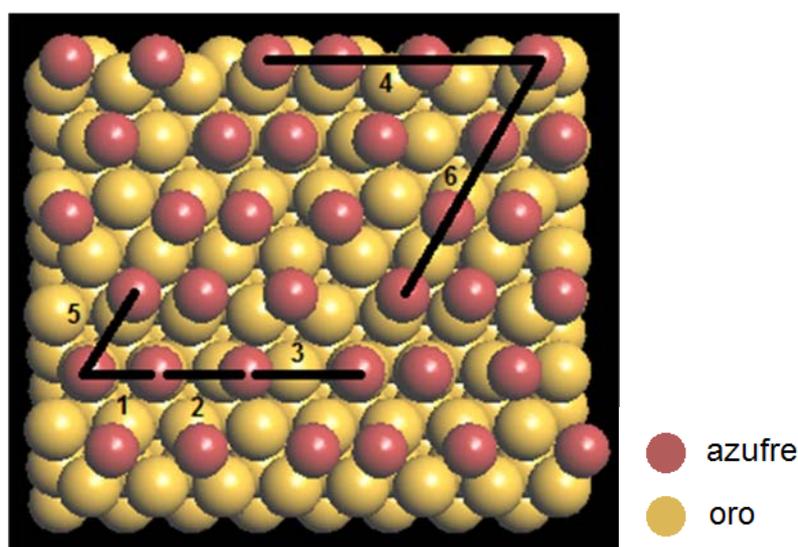


Figura 4.11: Modelo de adsorción de azufre en Au(111) formando una fase cuasihexagonal.

En este modelo, los átomos pueden tomar posiciones en un sitio *top*, en una posición intermedia asimétrica entre dos átomos de oro, o en sitios *hollow*, como muestra la Figura 4.11. Estas posiciones determinan las diferencias de alturas resultantes entre los átomos de azufre apreciadas en la imagen de STM, correspondiendo las zonas más brillantes con los sitios *top* y las más oscuras con los *hollow*. El efecto resultante es la aparición de zonas claras y oscuras con simetría hexagonal.

Esto podemos apreciarlo mejor al analizar la Figura 4.12. En ella mostramos el patrón de Fourier de la imagen de STM (a), y la descomposición en los tres períodos que la componen, así como la reconstrucción de las imágenes en el espacio directo correspondientes a estos tres patrones (b, c, d). El patrón b corresponde los átomos separados 0.288 nm, el c a los separados 0.480 nm y el d es el patrón correspondiente al período total de la estructura (zonas claras y oscuras). Esta fase no ha sido reportada previamente en la literatura científica.

Esta fase es posiblemente el resultado de la distorsión de una fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ producto de la dinámica de los átomos de azufre, que con el incremento del cubrimiento inician la transición desde la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($\theta = 0.33$ ML) para formar fases más complejas.

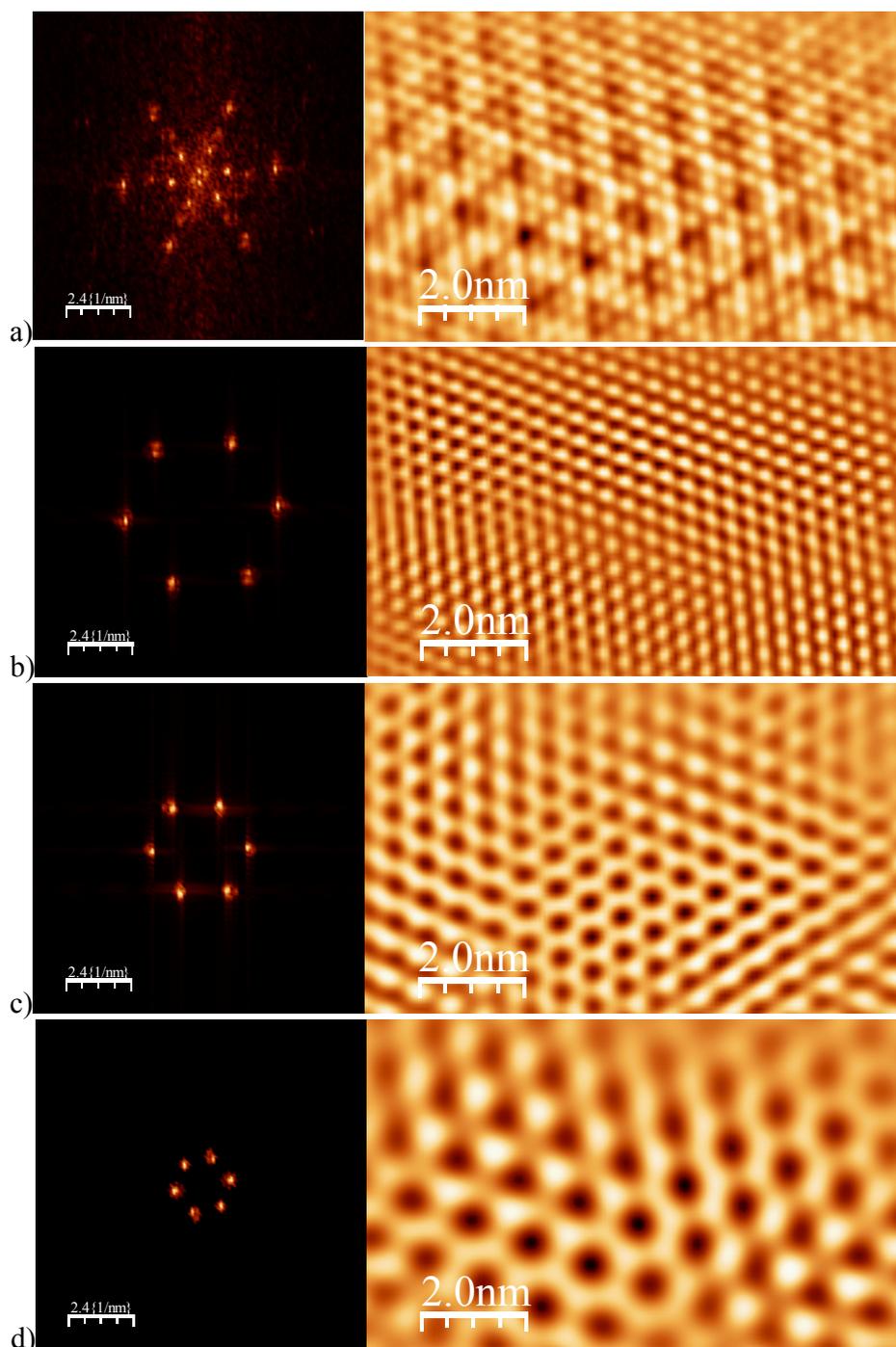


Figura 4.12: a) Patrón de Fourier de la imagen de microscopía; b) c) y d) descomposición del patrón de Fourier y sus imágenes correspondientes en el espacio directo.

4.3.4 Conclusiones parciales

El depósito durante 24 h de ditiocarbamatos sobre Au(111) estudiado por STM da por resultado la formación de las fases de octámeros de azufre y zigzag en monocapas. Además, el depósito durante 14 h dio por resultado la observación de la fase cuasihexagonal, por primera vez reportada. La simulación computacional permitió determinar que los octámeros se forman a partir de dímeros de azufre.

4.3.5 Depósito durante 24 h de $K_2(DTC_2-pz)$ y $Na_2(DTC_2-pz)$ en solución alcalina sobre la superficie de un monocristal de Au(100)

La Figura 4.13 muestra dos imágenes con diferente resolución, correspondientes a la superficie del monocristal de Au(100) modificada con las soluciones alcalinas de $K_2(DTC_2-pz)$. En ella podemos apreciar la superficie presentando un gran número de zonas más brillantes o islas, y zonas más oscuras, que aparecen como resultado del levantamiento de la reconstrucción.

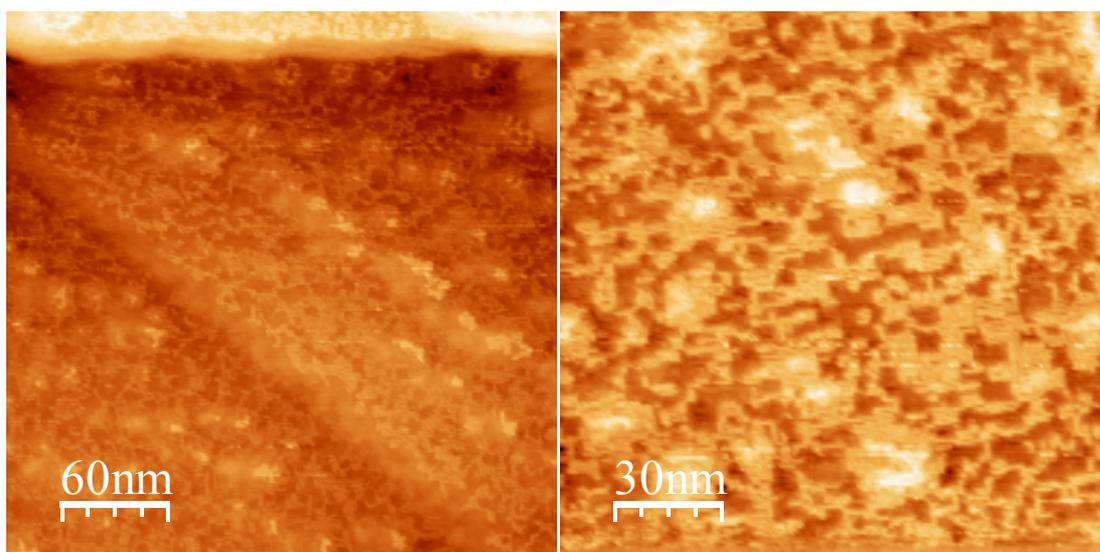


Figura 4.13: Superficie de Au(100) modificada con $K_2(DTC_2-pz)$. $I = 1.0 \text{ nA}$; $V = 13.4 \text{ mV}$; $f = 3.5 \text{ Hz}$

En la Figura 4.14a, podemos apreciar una imagen ampliada, en la que las islas son los sitios más brillantes formada a partir de átomos de oro expulsados de la primera capa superficial, marcados con el número 3. El perfil presentado en la Figura 4.14b muestra además que estas islas están sobre zonas rectangulares, a las que llamaremos dominios, que son zonas donde está presente la superficie de Au(100) no reconstruida (1×1) producto del

levantamiento de la reconstrucción, marcadas con el número 2 en 4.14a. Además existen regiones más oscuras (marcadas como 1), correspondientes a zonas donde hay vacancias o ausencias de átomos de oro de la superficie de Au(100) no reconstruida (1×1). En todos los casos, la diferencia de alturas entre estas regiones es de 0.2 nm [85], lo que corresponde con la altura de los escalones monoatómicos de Au(100) formados por el levantamiento de la reconstrucción del Au(100) [109].

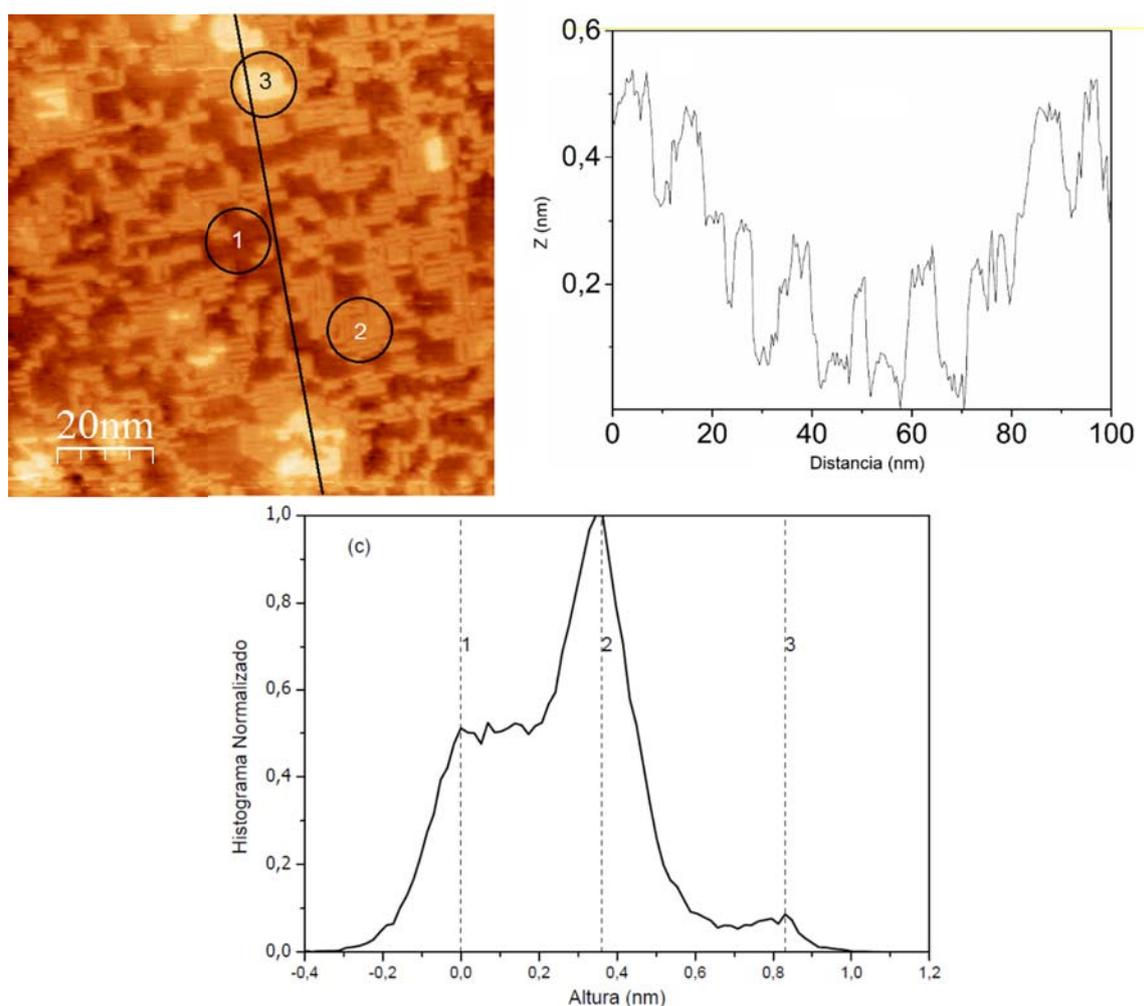


Figura 4.14: Escalones, dominios y vacancias en la superficie de Au(100) después de la modificación con la solución de $K_2(DTC_2-pz)$: a) Imagen de STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$). $I = 2.5 \text{ nA}$; $V = 13.4 \text{ mV}$; $f = 4 \text{ Hz}$; b) Perfil mostrando los escalones monoatómicos; c) histograma normalizado de alturas de la imagen a). 1: Vacancias en la superficie; 2: dominios de Au(100); 3: islas de Au.

El histograma presentado en la Figura 4.14c corresponde con la distribución normalizada de las alturas de la imagen de la Figura 4.14a [85]. Como puede apreciarse, en

el histograma aparecen tres picos, en las posiciones 0; 0.21 y 0.4 nm, correspondientes a las regiones 1, 2 y 3, de modo tal que la región 1 (más oscura) corresponde a la compuesta por las vacancias de átomos de oro en la superficie y las regiones 2 y 3 por dominios e islas monoatómicas de Au respectivamente [26][70][105].

De este modo, la formación sobre la superficie de tres regiones bien diferenciadas: islas, zonas donde hay vacancias y dominios es producto del proceso de levantamiento de la reconstrucción debido a la adsorción del azufre [27][70][109].

4.3.5.1 Multicapas de azufre sobre escalones monoatómicos de oro usando como precursor $K_2(DTC_2-pz)$

En la Figura 4.15 mostramos tres ampliaciones diferentes de una misma área del sustrato de Au(100) modificado con $K_2(DTC_2-pz)$. En ellas aparecen dos fases diferentes a distintos niveles, una sobre la otra, a diferencia de la superficie Au(111), donde solo apreciábamos la presencia de una fase. En este caso, son apreciables dos fases formando múltiples capas. Una fase está formada por anillos cuasi cuadrados de ocho átomos, muy similares a los octámeros de azufre sobre Au(111), mientras que la otra la integran cuatro átomos en los vértices de una estructura cuasi cuadrada, a la que llamaremos tetrámeros.

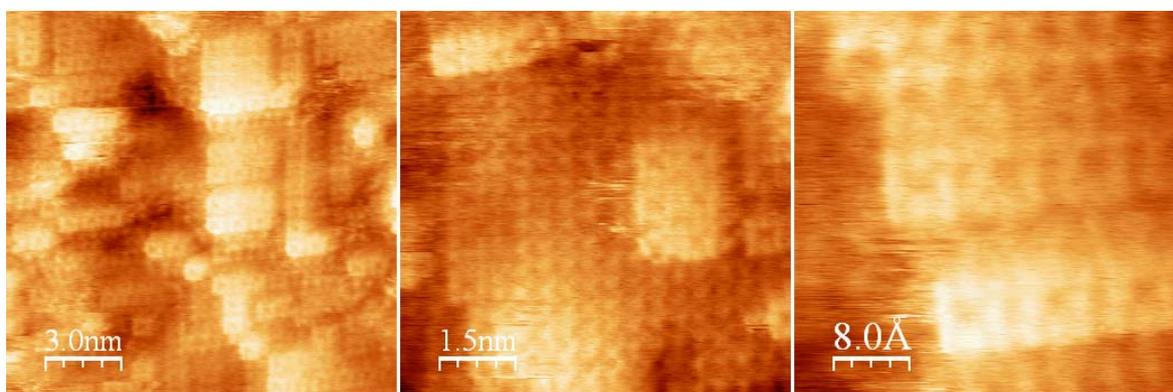


Figura 4.15: Tres ampliaciones diferentes de un sustrato de Au(100) modificado con $K_2(DTC_2-pz)$. $I = 5 \text{ nA}$; $V = 13.4 \text{ mV}$; $f = 15.2 \text{ Hz}$ en a) y 10.1 Hz en b) y c).

La determinación de la estructura de las multicapas requirió un análisis de los perfiles de altura. La Figura 4.16 muestra el arreglo de las capas y su estructura. El análisis del perfil mostrado en la Figura 4.16b sugiere la presencia de un arreglo de dos capas, en las que los octámeros crecen encima de la fase de tetrámeros, esta última directamente adsorbida sobre la superficie no reconstruida de oro. La diferencia de altura entre las capas A y C, que corresponde a dos capas de tetrámeros ubicados sobre la superficie de oro, tiene un valor de 0.22 ± 0.03 nm, es el mismo que hay en la diferencia de altura entre las capas B y D de octámeros.

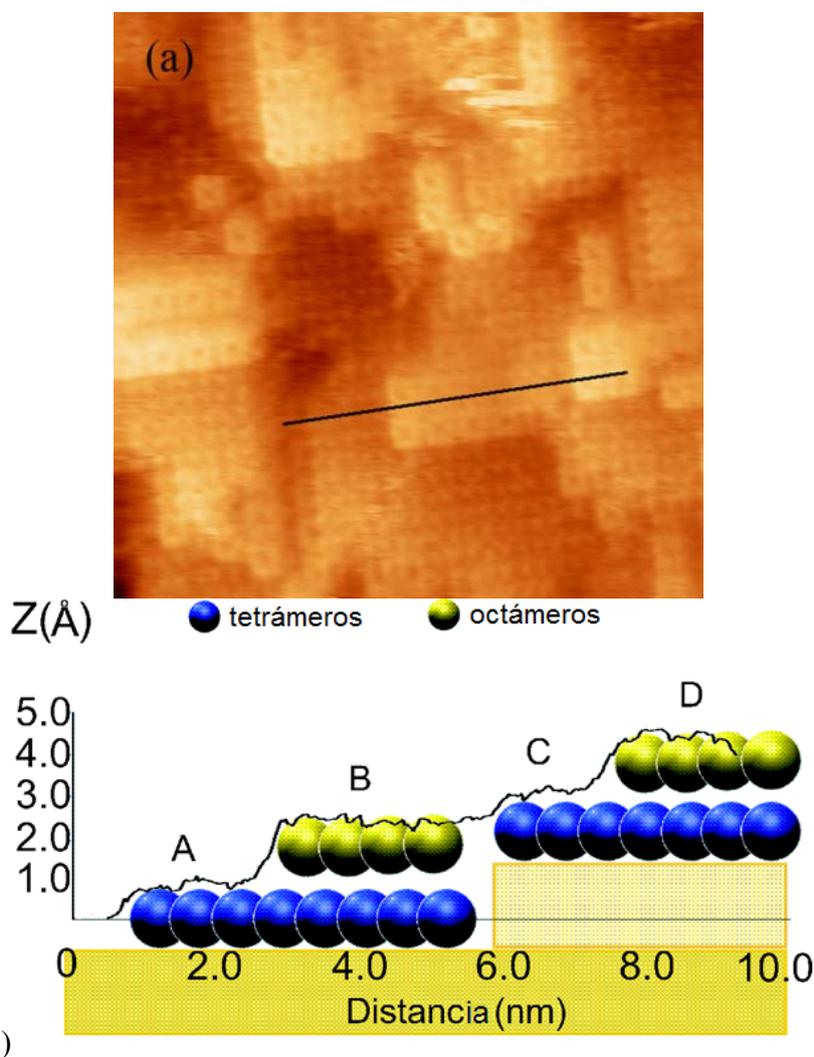


Figura 4.16: Superficie de Au(100) modificada con la solución de K_2DTC_2-pz . a) Imagen de 15×15 nm²; $I = 5$ nA, $V = 13.4$ mV, $f = 15.2$ Hz. b) Perfil y modelo de octámeros (círculos amarillos) colocados sobre los tetrámeros (círculos azules), a su vez adsorbidos sobre la superficie de Au(100).

Esos valores pueden ser asociados a las alturas de los escalones monoatómicos de oro formados a partir del levantamiento de la reconstrucción, como ya explicamos en la Figura 4.14. La diferencia de altura de las capas de octámeros sobre las de tetrámeros, identificados como A y B, y C y D en 4.16b es de 0.16 ± 0.02 nm [85]. A su vez, la capa A tiene una altura de 0.09 nm con respecto a la superficie no reconstruida [85]. Más de 600 perfiles como los de la Figura 4.16 fueron procesados para determinar las alturas entre las distintas fases presentes en la multicapas, con respecto al sustrato y a los escalones monoatómicos de oro.

En la Figura 4.17 mostramos el análisis de los perfiles de los octámeros y de la estructura de cuatro átomos. Los perfiles a lo largo de las direcciones I y II en la Figura 4.17 muestran el período de los átomos individuales en los octámeros (Figura 4.17a, a la derecha) y en las estructuras de cuatro átomos (Figura 4.17b, a la derecha).

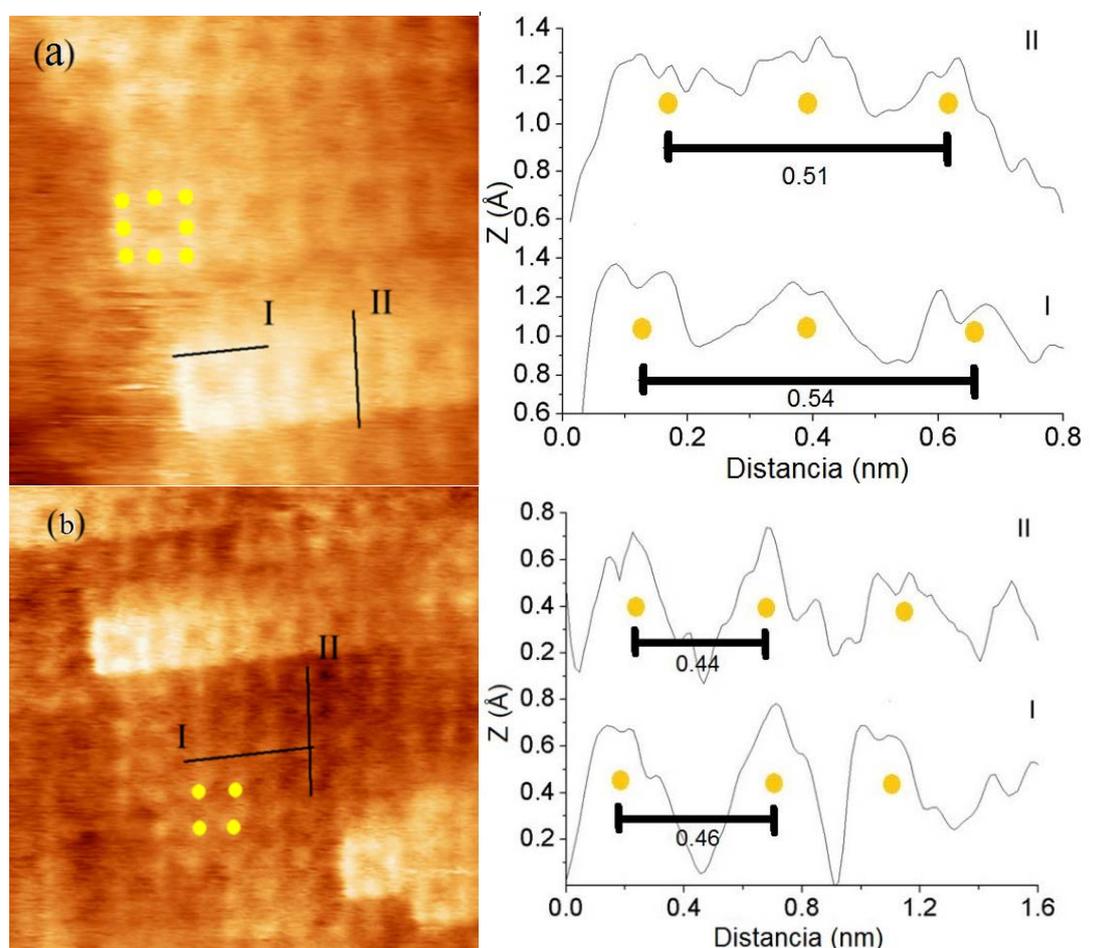


Figura 4.17: Superficie de Au(100) modificada con la solución de K_2DTC_2-pz . a) Imagen de $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ mostrando los octámeros y sus perfiles. b) Imagen de $5.7 \times 5.7 \text{ nm}^2$ mostrando los tetrámeros y sus perfiles. Los perfiles están trazados en las direcciones I y II. Condiciones de trabajo: a) $I = 5 \text{ nA}$, $V = 13.4 \text{ mV}$, $f = 8 \text{ Hz}$; b) $I = 5 \text{ nA}$, $V = 13.4 \text{ mV}$, $f = 10.1 \text{ Hz}$.

Los octámeros tienen un período de $0.89 \pm 0.03 \text{ nm} \times 0.89 \pm 0.03 \text{ nm}$, teniendo un tamaño promedio de $0.53 \pm 0.03 \text{ nm} \times 0.52 \pm 0.04 \text{ nm}$ y una distancia promedio entre sus átomos de $0.27 \pm 0.02 \text{ nm} \times 0.26 \pm 0.03 \text{ nm}$ [85].

Los átomos en los tetrámeros tienen un período de $0.46 \pm 0.04 \text{ nm} \times 0.44 \pm 0.04$. Esta fase ha sido reportada por primera vez por nuestro grupo para azufre sobre Au(100) [85].

La imagen de STM de la Figura 4.18 muestra las capas de ambas fases: octámeros y tetrámeros. En ella, los octámeros de la región 1 están desplazados hacia la derecha en relación con los ubicados en 2, mientras que los tetrámeros mantienen el mismo período en ambas regiones. Este desplazamiento es ilustrado en el esquema de la derecha de la figura, en el que los círculos amarillos representan a los octámeros y los azules a los tetrámeros [85]. Como muestra la Figura 4.18, las monocapas de octámeros y de tetrámeros conforman las multicapas de azufre, apiladas de modo tal que en el centro de cada octámero hay un átomo de azufre correspondiente a la capa inferior de tetrámeros [85], lo que explica porqué la distancia entre los átomos de los tetrámeros es la mitad del período de los octámeros.

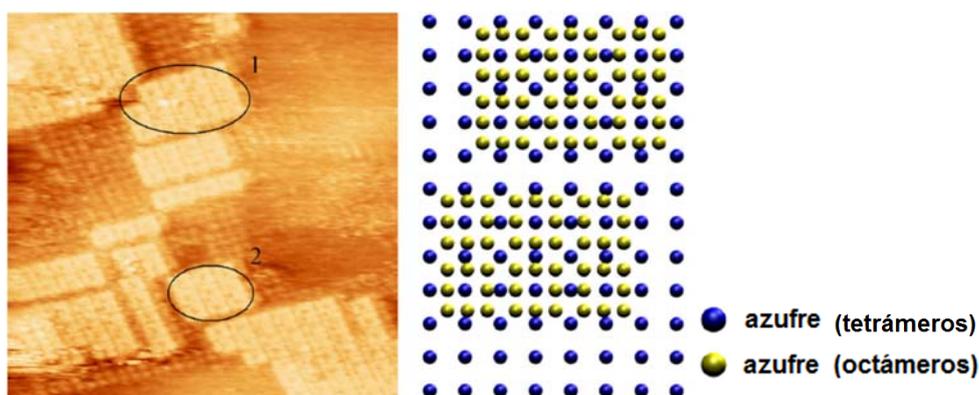


Figura 4.18: Izquierda: imagen de STM de $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ mostrando el comportamiento dinámico de los octámeros, señalado en las regiones 1 y 2. Derecha: Modelo de dinámica de las fases de azufre en las zonas 1 y 2. $I = 5 \text{ nA}$, $V = 13.4 \text{ mV}$; $f = 10.1 \text{ Hz}$

Las imágenes aquí presentadas, en las que los tetrámeros coexisten con octámeros, demuestran la estabilidad de las diferentes estructuras formadas como resultado de la adsorción de azufre en oro. Estos resultados coinciden con los obtenidos por experimentos de XPS de Rodríguez y colaboradores, que plantean la coexistencia de diferentes fases de azufre formando multicapas [116]. Las estructuras de multicapas han sido observadas también mediante STM por Houmam y colaboradores empleando diferentes precursores organosulfurados sobre Au(111) [65][68].

En la Figura 4.19 mostramos una secuencia de imágenes por STM de la superficie de Au(100) modificada con $K_2(DTC_2-pz)$, tomadas a intervalos de 100 s, las cuales muestran un comportamiento dinámico en los octámeros. En las imágenes son notables la desintegración y formación de octámeros partiendo de la unión entre sí de átomos individuales de azufre. También es apreciable cómo diferentes octámeros cambian sus posiciones relativas. Por ejemplo, en el área oval a la izquierda, aparece un octámero adicional, alineado paralelamente a los octámeros contiguos. En el área circular aparecen nuevos octámeros. En el área rectangular, la aparición de nuevos octámeros conduce a la formación de una columna adicional de éstos [85].

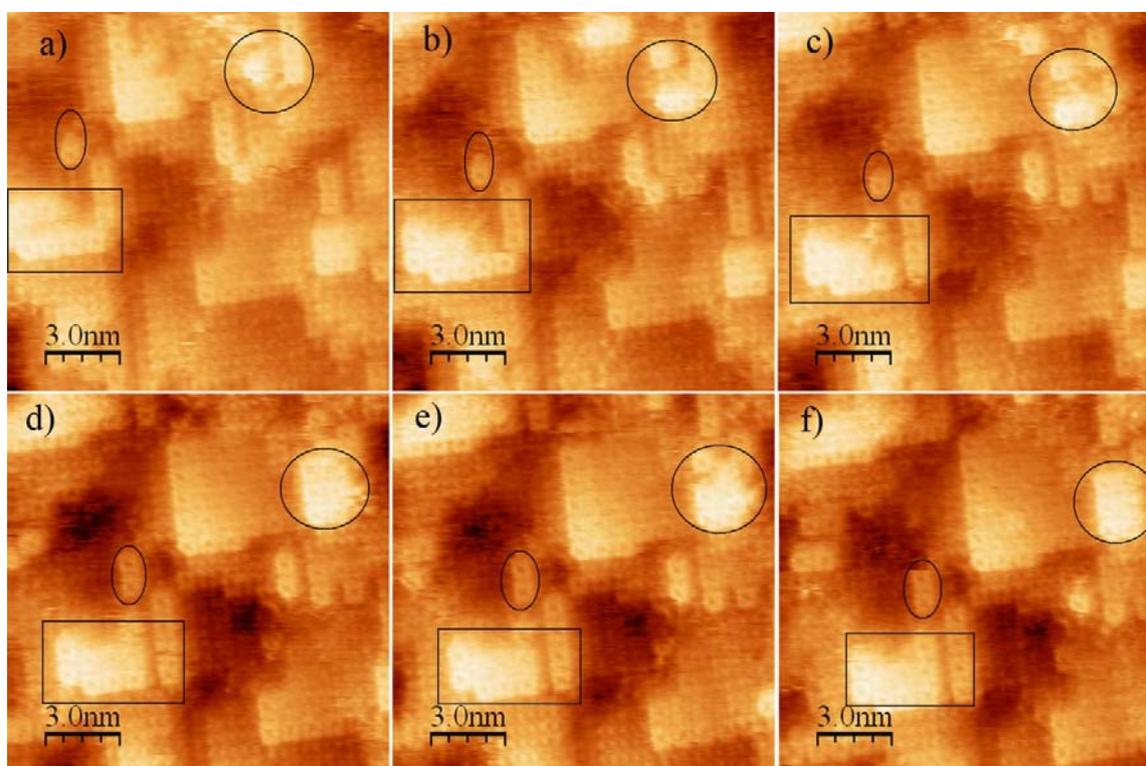


Figura 4.19: Secuencia de imágenes de STM $15 \times 15 \text{ nm}^2$ del sustrato de Au(100) modificado con $K_2(DTC_2-pz)$. Imágenes tomadas a intervalos de 100 s. $I = 1 \text{ nA}$; $V = 25 \text{ mV}$; $f = 15.2 \text{ Hz}$.

Como ya referimos, los octámeros también han sido interpretados como una fase AuS [7][8][91][112][113][119][120]. Sin embargo, el carácter dinámico demostrado por las fases de octámeros no puede ser explicado mediante la presencia de un complejo rígido de AuS.

La Figura 4.20 muestra la imagen de otra área de la muestra de $K_2(DTC_2-pz)$. En 4.20a aparecen dos fases; una de ellas, ubicada dentro del cuadro corresponde a los

tetrámeros, apareciendo ampliada en la imagen insertada en la propia figura. La distancia entre sus átomos tiene valor de $0.44 \pm 0.02 \text{ nm} \times 0.40 \pm 0.02 \text{ nm}$. La otra fase aparece en la zona circulada, y ampliada en 4.20b. En ella apreciamos una estructura rectangular compuesta de seis átomos (hexámeros), reportada por primera vez en el trabajo [85]. El perfil a la derecha de la Figura 4.20a muestra la presencia de estas dos fases. La diferencia de alturas entre la capa superior de tetrámeros y los hexámeros de la capa inferior es de $0.10 \pm 0.03 \text{ nm}$, lo cual implica que estos tetrámeros están adsorbidos sobre un escalón monoatómico de oro, de forma análoga a como ocurre entre las capas B y C en la Figura 4.16. Los hexámeros lo largo de la línea I tienen un tamaño de $0.41 \pm 0.04 \text{ nm}$ y de $0.37 \pm 0.04 \text{ nm}$ en la dirección de la línea II. El período del patrón de hexámeros es $0.81 \pm 0.04 \text{ nm} \times 0.88 \pm 0.05 \text{ nm}$ [85]. Los hexámeros tienen también un período similar al de los octámeros, por tratarse de una fase intermedia de la adsorción de azufre en dependencia de la concentración, evolucionando los hexámeros a octámeros al incrementarse la cantidad de azufre.

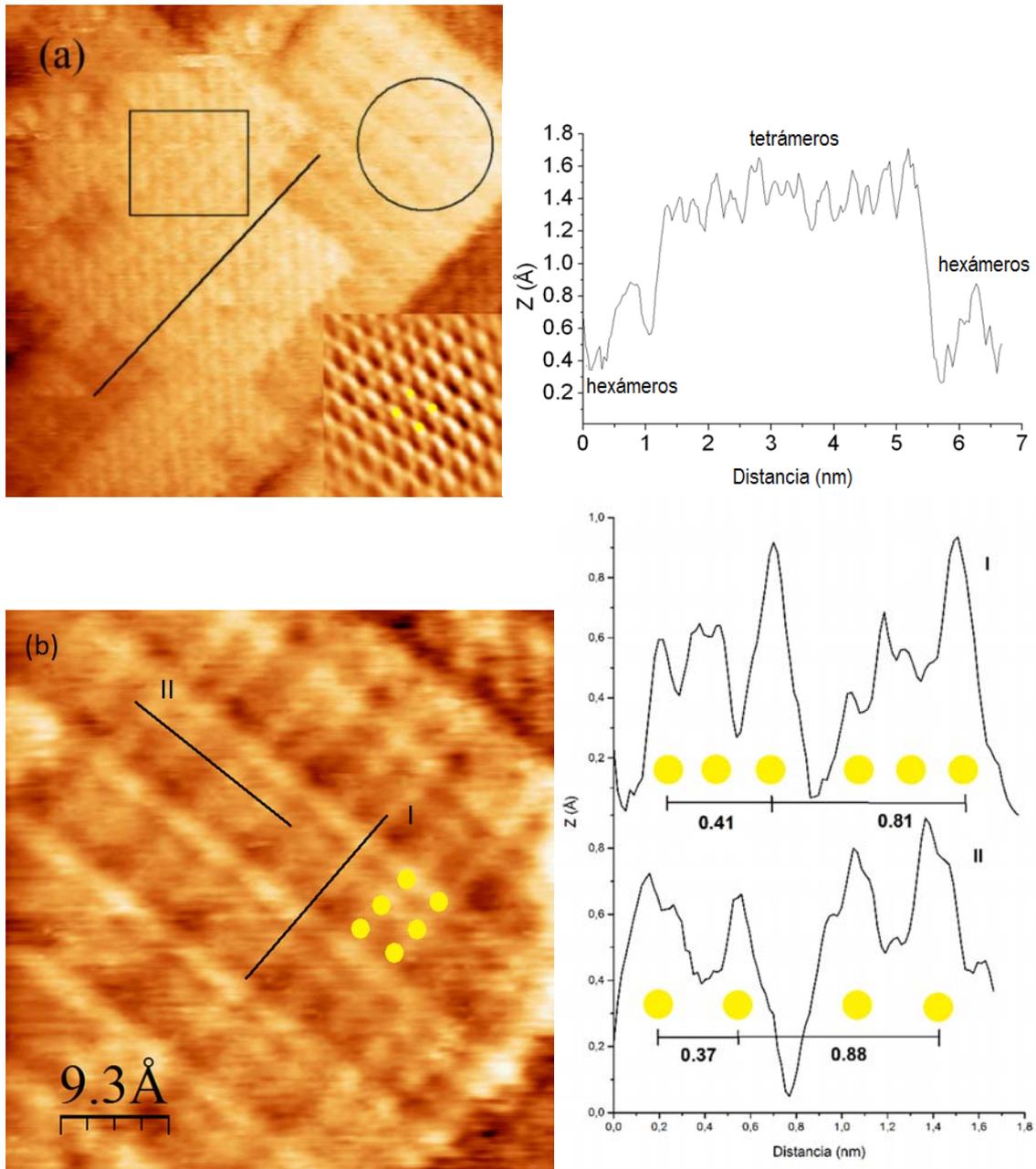


Figura 4.20: Superficie de Au(100) modificada con $K_2(DTC_2-pz)$. a) Izquierda: imagen de $14 \times 14 \text{ nm}^2$ y ampliación del área encerrada en el cuadrado, mostrando los tetrámeros (en la imagen insertada, de $3 \times 3 \text{ nm}^2$); derecha: perfil a lo largo de la línea negra. b) Ampliación de la zona encerrada en el círculo, mostrando los hexámeros; derecha: perfiles a lo largo de las direcciones I y II. Los átomos de azufre son indicados con círculos amarillos. $I = 3.5 \text{ nA}$, $V = 13.4 \text{ mV}$; $f = 10.1 \text{ Hz}$ en a) y $f = 15.26 \text{ Hz}$ en b).

4.3.5.2 Multicapas de azufre sobre escalones monoatómicos de oro usando como precursor $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$

La superficie de Au(100) tras la modificación con $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ aparece en tres diferentes ampliaciones en la Figura 4.21. En ella aparecen los octámeros con un tamaño de $0.55 \pm 0.05 \text{ nm} \times 0.50 \pm 0.03 \text{ nm}$ y un período de $0.89 \pm 0.05 \times 0.87 \pm 0.03 \text{ nm}$, similar a los valores reportados para los octámeros formados a partir de $\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$. También aparecen una serie de puntos brillantes correspondientes a los tetrámeros sobre los cuales están localizados los octámeros.

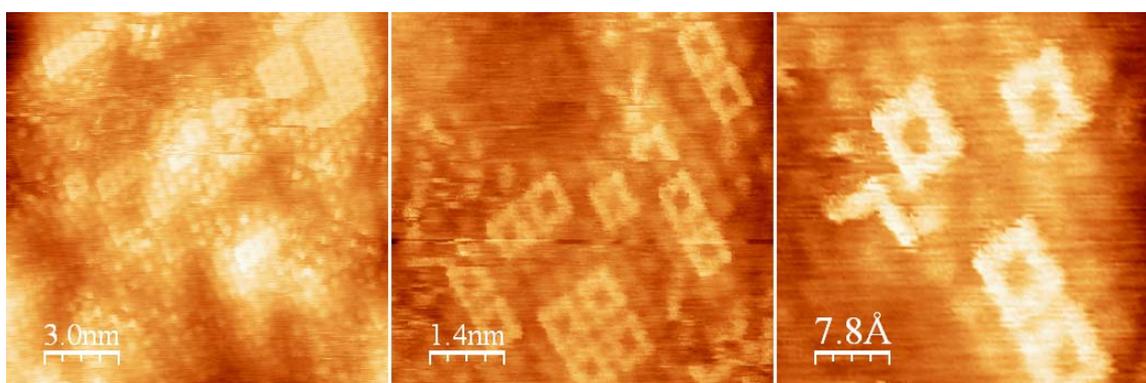


Figura 4.21: Tres ampliaciones diferentes de un sustrato de Au(100) modificado con $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$. $I = 2.671 \text{ nA}$; $V = 11.18 \text{ mV}$; $f = 4.63 \text{ Hz}$ en a) e $I = 4.44 \text{ nA}$; $V = 10.05 \text{ mV}$; $f = 10.17 \text{ Hz}$ en b) y c).

Los parámetros estructurales de los octámeros estudiados anteriormente, de $\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ y $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$, aparecen resumidos en la Tabla 4.4, y son comparados con el único reporte existente en la literatura mostrando la diferencia entre ellos [120].

Tabla 4.4: Parámetros estructurales experimentales de los octámeros de azufre sobre Au(100) determinados por STM (nm)			
	Experimento	Otros autores	Diferencia (%)
Tamaño			
$\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.54 \pm 0.05 \times$ 0.51 ± 0.04 [85]	–	–
$\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.55 \pm 0.05 \times$ 0.50 ± 0.03		
Período			
$\text{K}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.90 \pm 0.03 \times$ 0.89 ± 0.03 [85]	$0.85 \pm 0.05 \times$ 0.85 ± 0.05 [120]	5.8×4.8
$\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$	$0.89 \pm 0.03 \times$ 0.87 ± 0.03		4.8×2.4

4.3.5.3 Conclusiones parciales

El depósito durante 24 de DTCs sobre Au(100) da por resultado la adsorción de azufre formando monocapas. Como resultado, ocurre el levantamiento de la reconstrucción, apareciendo islas y vacancias en la superficie. El azufre forma tetrámeros y octámeros en multicapas, y hexámeros. Los octámeros mostraron propiedades dinámicas en las imágenes de STM.

4.3.6 Análisis computacional de la formación de las multicapas sobre Au(100)

El objetivo de la simulación computacional del sistema de multicapas de azufre sobre Au(100) es establecer un modelo que explique las interacciones de las monocapas de tetrámeros y octámeros entre ellas y con la superficie de oro.

Bajo el criterio de que los átomos de los tetrámeros están ubicados en los sitios de mayor coordinación de la superficie no reconstruida de oro, obtenemos que teóricamente la distancia entre los átomos de azufre de los tetrámeros debe ser 0.41 nm [49]. Los resultados experimentales de STM muestran que esta fase tiene un tamaño de $0.46 \pm 0.04 \text{ nm} \times 0.44 \pm 0.04 \text{ nm}$ [85]. Una propuesta de este trabajo es que la discrepancia entre los valores teóricos y experimentales de la distancia entre S-S puede ser explicada considerando que el proceso de adsorción del azufre provoca una expansión de la superficie de Au(100) al menos en las dos primeras capas de átomos de oro [49].

Un estudio sobre el efecto del incremento del cubrimiento de azufre en la formación de monocapas de azufre adsorbido directamente sobre la superficie de Au(100) permitió establecer las estructuras más estables en dependencia del cubrimiento. Para esto, empleamos una supercelda estándar $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ con una distancia entre átomos de oro de 0.294 nm. Los átomos de azufre pueden colocarse sobre el Au(100) en tres diferentes posiciones: con cuatro vecinos (en inglés: *four-fold*), en puente entre dos átomos (*bridge*) y *top*, que mostramos en la Figura 4.22.

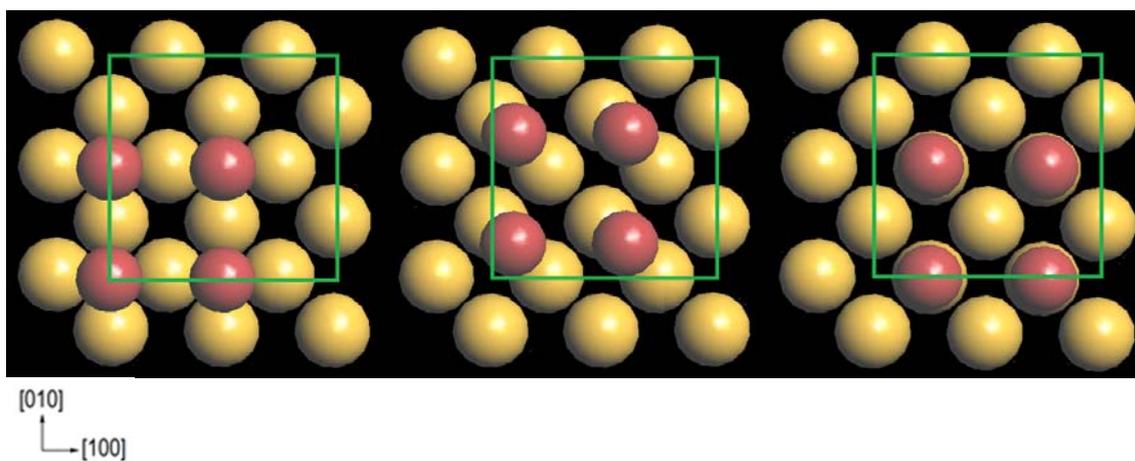


Figura 4.22: Sitios de adsorción de azufre sobre la superficie de Au(100), empleando una supercelda $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ (cuadrado verde). Los sitios son, de izquierda a derecha: *four-fold*, *bridge* y *top*. Los círculos amarillos representan los átomos del sustrato y los rojos los de azufre.

La energía de adsorción por átomo de azufre creció constantemente al incrementar el número de átomos añadidos en las posiciones *four-fold* y *bridge*, como muestra la Figura 4.23. Por el contrario, la adsorción en las posiciones *top* devino más favorable con la adición de más átomos de azufre. Al alcanzar valores de cubrimiento de 1 ML y superior, las energías de adsorción de las posiciones *bridge* y *top* coinciden, mientras que la posición *four-fold* fue desechada por ser el ordenamiento menos estable.

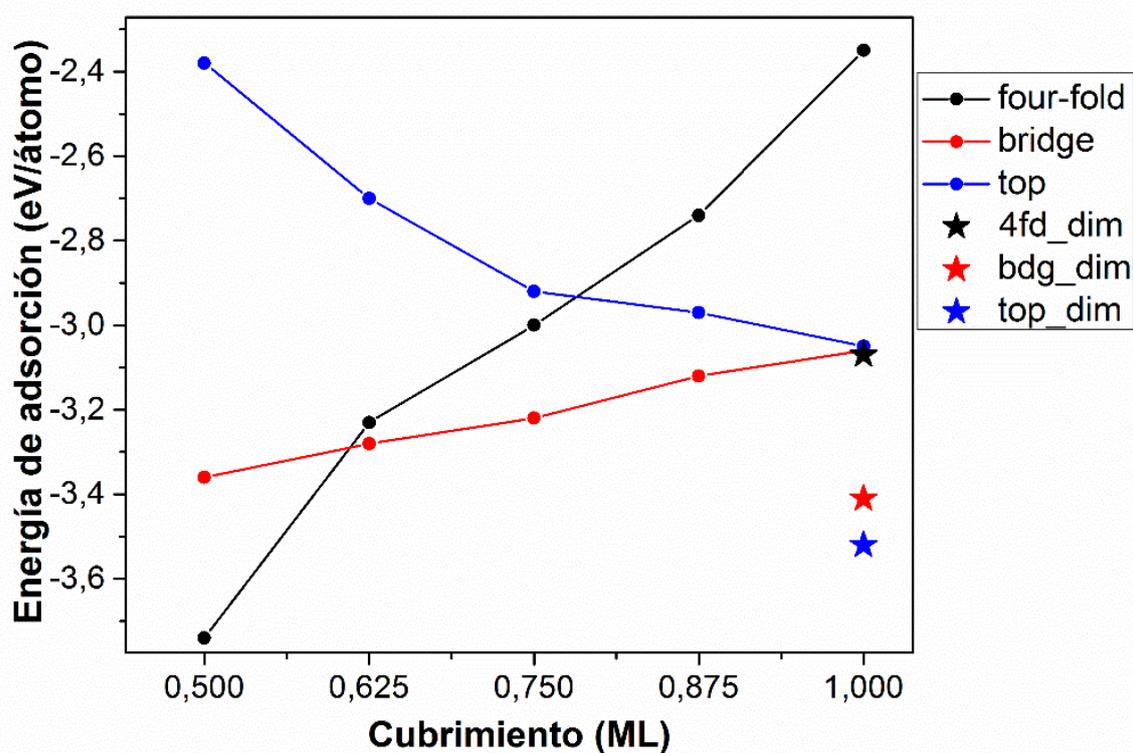


Figura 4.23: Evolución de la energía de adsorción por átomo de azufre con respecto al cubrimiento de azufre. Leyenda: *four-fold*, posición con 4 vecinos (*four-fold*); *bridge*, posición en puente (*bridge*); *top*, posición encima (*top*); *4fd_dimer*, posición de dímeros con 4 vecinos (*four-fold*); *bdg_dimer*, posición de dímeros en puente (*bridge*); *top_dimer*, posición de dímeros encima (*top*).

También tuvimos en cuenta la posibilidad de formación de dímeros de azufre en la superficie con estos niveles de cubrimiento. La Figura 4.24 muestra las tres configuraciones de adsorción de dímeros de azufre. Las energías de adsorción calculadas enfatizan la tendencia a la formación de dímeros para altos cubrimientos de azufre [48][116]. Al adsorber dímeros en lugar de átomos individuales, la estabilidad del sistema con cubrimiento total aumenta, producto de crecer la energía de adsorción aproximadamente entre 0.40–0.50 eV por átomo (indicado con estrellas en el gráfico de la Figura 4.23).

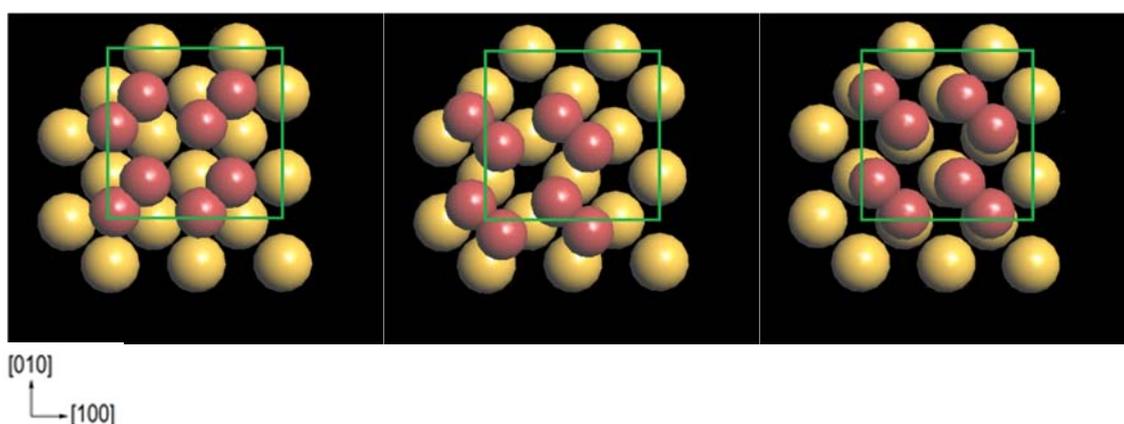


Figura 4.24: Representación esquemática de la adsorción de cuatro dímeros de azufre sobre la superficie de Au(100) usando una supercelda con período $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ (cuadrado verde). Los sitios son, de izquierda a derecha: *four-fold*, *bridge* y *top*. Los círculos amarillos representan los átomos del sustrato y los rojos los de azufre.

Los experimentos por STM no mostraron alteraciones de la capa de tetrámeros, no hay cambios de posiciones ni formación de dímeros, al tener un cubrimiento de 1 ML [85]. El movimiento de los átomos de azufre desde los sitios *four-fold* hacia posiciones más estables, sea como átomos individuales o como dímeros es energéticamente desfavorable [122]. Este comportamiento puede ser explicado por la expansión de la superficie, la cual podría obstaculizar el proceso de dimerización de esta capa, dado que estabiliza la configuración *four-fold* [49]. De esta manera, los átomos de azufre adicionales no contribuyen a incrementar el cubrimiento en la primera capa, por lo que formarán dímeros y luego octámeros, pero en una segunda capa de azufre. Esta situación contrasta con lo que sucede en la superficie de Au(111), donde los octámeros adsorben directamente sobre la superficie [80][48], y la transición a partir de azufre monoatómico a diatómico y la subsiguiente formación de octámeros ocurre directamente sobre la superficie de Au(111) [48][116].

Con el objetivo de estudiar el efecto de las islas de oro sobre la formación de las fases de azufre, realizamos la modelación del sistema teniendo en cuenta la adsorción de azufre sobre las islas. Para ello, es escogida la supercelda $(10\sqrt{2} \times 10\sqrt{2})$ mostrada en la Figura 4.25.

En esta celda hay una isla de oro de 112 átomos, y sobre ella, están adsorbidos 49 átomos de azufre con una estructura de tetrámeros de malla $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, como aparece en la Figura 4.25. En este modelo empleamos sólo dos capas internas de átomos de oro para disminuir el tiempo de cómputo [49].

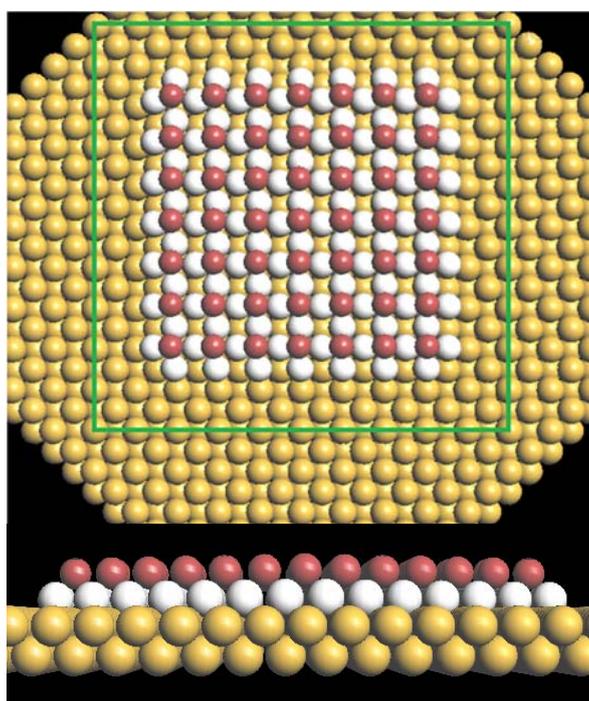


Figura 4.25: Supercelda $(10\sqrt{2} \times 10\sqrt{2})$ (cuadrado verde) de átomos de oro (círculos amarillos), con una isla de 112 átomos de oro (círculos blancos) y 49 de azufre (círculos rojos).

La Figura 4.26 muestra dos gráficos correspondientes a las distancias Au–Au y S–S después de la optimización del sistema ilustrado en la Figura 4.25, con respecto a la distancia del par de átomos al centro de la isla. La distancia Au–Au en la isla sin el azufre permaneció alrededor de 0.294 nm, alcanzando cerca de 0.300 nm en el borde de la isla. Con la adsorción del azufre, la distancia Au–Au en los bordes de la isla alcanza un valor de alrededor de 0.310 nm [49]. En el caso de los átomos de azufre, las distancias S–S están en un rango de 0.43 ± 0.01 nm, en concordancia con los resultados de la microscopía [49][86].

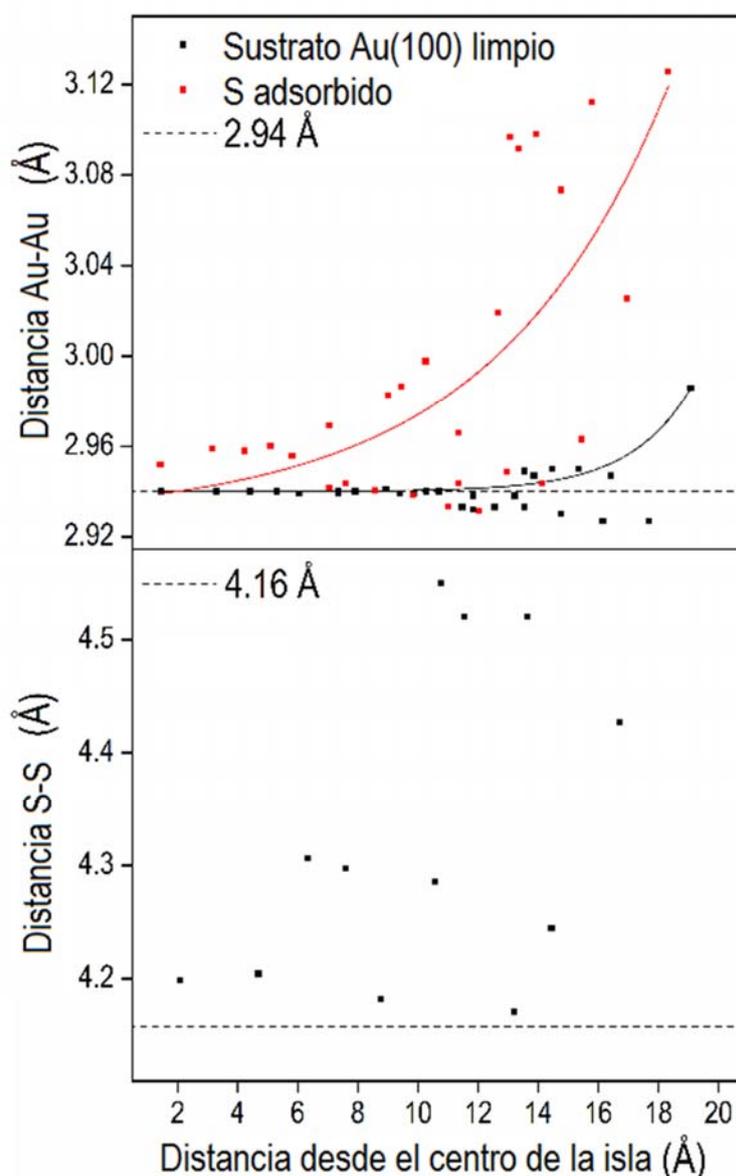


Figura 4.26: Correlación entre las distancias Au–Au (arriba) y S–S (abajo) con respecto a la distancia al punto medio entre dos átomos de azufre con respecto al centro de la isla de oro.

Por tanto, podemos concluir que la fase de tetrámeros responde a una estructura $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, distorsionada por la expansión de la superficie de Au(100). Esta expansión ocurre debido a que las islas y vacancias de oro son formadas después del levantamiento de la reconstrucción, lo que permite el movimiento de los átomos de oro, provocando un crecimiento de la distancia Au–Au por efecto de la adsorción del azufre [49]. Como resultado de esta expansión, la altura de la capa de tetrámeros disminuye con respecto al sustrato del valor teórico de 0.13 nm [49] a 0.09 nm. Esto es debido a la separación de los átomos de oro como resultado de la expansión. Al estar ubicados los átomos de azufre en los sitios *four-fold*, la conservación de la energía de enlace obliga a un acercamiento de los átomos de azufre y de oro, disminuyendo entonces la altura de la capa de azufre con respecto a la superficie de oro.

Los octámeros fueron simulados empleando cuatro dímeros de azufre organizados en una forma rectangular ubicados sobre la capa de tetrámeros, manteniendo un átomo de éstos en el centro del octámero, y fue escogida una supercelda $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$ con una distancia entre átomos de oro de 0.294 nm, como mostramos en la Figura 4.27.

Fueron probadas varias configuraciones de octámeros con respecto a la capa subyacente de tetrámeros, pero en todos los casos la forma rectangular de los octámeros colapsó durante la optimización, con una sola excepción: el octámero colocado con un átomo de los tetrámeros en su centro (Figura 4.27), en correspondencia con nuestros resultados experimentales [85].

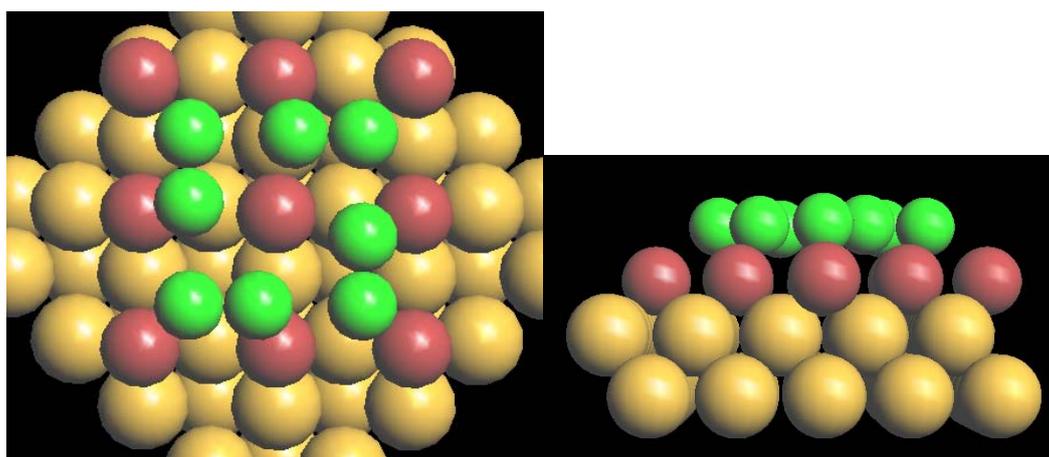


Figura 4.27: Modelo que representa las multicapas de azufre sobre Au(100) empleando una supercelda $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$. Aparecen representados el sustrato (círculos amarillos), capa de tetrámeros (círculos rojos) y octámero (círculos verdes).

Después de la relajación estructural, la simulación de las imágenes de STM mostró coincidencia con los resultados experimentales. Adicionalmente los octámeros mantuvieron la forma cuasi cuadrada con pocas deformaciones, considerando la expansión de la superficie. Ambas simulaciones aparecen en la Figura 4.28.

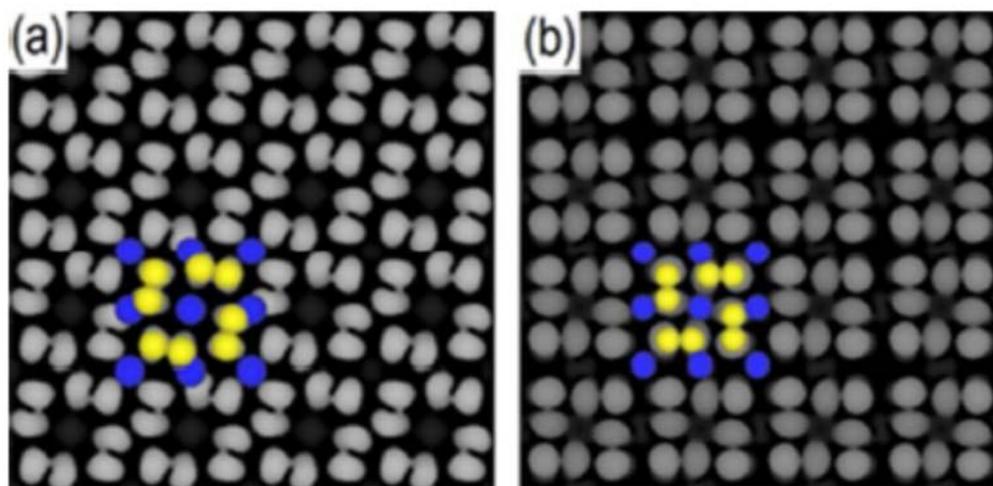


Figura 4.28: Simulación por DFT de las imágenes de STM: a) superficie expandida; b) superficie no expandida. Octámeros en amarillo y tetrámeros en azul.

La Tabla 4.5 resume los parámetros estructurales calculados para ambas fases. La primera capa, formada por la fase de tetrámeros aparece ligeramente más elevada después de la adsorción de los octámeros. Su distancia con respecto a la superficie de oro creció aproximadamente 0.2 nm lo mismo con la red superficial no expandida que expandida. La expansión de la superficie de Au(100) conduce a un incremento del tamaño de los octámeros de 0.498 nm en la red no expandida a 0.526 nm en la expandida, muy próximo al valor experimental de 0.53 nm [85]. Adicionalmente, el espacio entre las capas de octámeros y tetrámeros decreció hasta 0.149 nm, tendiendo al valor experimental de 0.16 nm.

Tabla 4.5: Parámetros estructurales calculados de los tetrámeros y octámeros de azufre sobre Au(100) determinados mediante simulación por DFT				
Parámetro	Sin expansión del sustrato		Con expansión del sustrato	
	Tetrámero	Octámero	Tetrámero	Octámero
Energía de adsorción por átomo (eV)	-3.17		-3.31	
Altura promedio entre capas (nm)	0.149 ± 0.003	0.192 ± 0.004	0.116 ± 0.002	0.149 ± 0.003
Tamaño de tetrámero (nm)	0.41 ± 0.01	–	0.43 ± 0.01	–
Tamaño de octámero (nm)	–	0.50 ± 0.01	–	0.53 ± 0.01
Distancia entre octámeros (nm)	–	0.308 ± 0.006	–	0.392 ± 0.008
Distancia entre átomos más cercanos de octámeros y tetrámeros (nm)	–	0.273 ± 0.005	–	0.285 ± 0.006
Distancia entre átomos de dímeros (nm)	–	0.192 ± 0.004	–	0.193 ± 0.004

La expansión de la superficie redujo la distancia entre los octámeros y la superficie de Au(100), lo cual repercute en la disminución de la distancia promedio entre la superficie y las capas, mientras que la distancia entre los átomos de los dímeros creció solo 0.001 nm. Al mismo tiempo, la distancia promedio entre los átomos de azufre de los tetrámeros y de los octámeros permanece alrededor de 0.27 nm, lo que no permite la formación de enlaces entre ambas capas. La dinámica observada en los octámeros puede ser explicada considerando la

debilidad de estas interacciones, que hace que los octámeros “floten” sobre la fase de tetrámeros [85].

La transferencia electrónica es débil en la superficie expandida, posiblemente debido a la desactivación parcial de la superficie del metal por la adsorción de la fase de tetrámeros, y/o debido a las grandes distancias entre los átomos de oro y azufre de los octámeros (0.303 nm como promedio). Los cambios que produce la adsorción de azufre en la estructura electrónica de la superficie del Au(100) hacen que sus estados electrónicos se hagan similares a los de las capas internas. De este modo, podemos describir este proceso de adsorción por medio de la quimisorción.

4.3.6.1 Conclusiones parciales

Las simulaciones por DFT demuestran que el azufre se deposita sobre el Au(100) formando la fase de tetrámeros. Sobre los tetrámeros crecen los octámeros formando multicapas, estando formados estos octámeros por dímeros de azufre. La formación de esta multicapa conduce a un crecimiento de las distancias S-S y Au-Au en la medida que se produce en más cerca de los bordes de las islas de oro.

Conclusiones

En esta tesis han sido estudiadas mediante el empleo de la microscopía de barrido por efecto túnel las monocapas de azufre formadas sobre las superficies de Au(111) y Au(100).

Las conclusiones de este trabajo son:

- Fue construido un microscopio de barrido por efecto túnel automatizado. Este es el primer STM construido en Cuba y fue empleado en esta tesis en la caracterización del sistema oro–azufre.
- Fueron modificadas las superficies de oro mediante la inmersión de los sustratos en soluciones alcalinas de $(\text{DTC}_2\text{-pz})^{2-}$ a $\text{pH} = 14$.
- La microscopía permitió determinar que las monocapas de azufre sobre los sustratos de Au(111) y Au(100) forman fases con estructuras bien definidas. Estas fases de azufre son, sobre Au(111): cuasihexágonos, octámeros y zigzag; sobre Au(100): octámeros, tetrámeros y hexámeros. Mediante las imágenes de STM fueron caracterizadas estructuralmente estas fases. Fue observada la coexistencia de varias de estas fases, así como sus propiedades dinámicas. La microscopía permitió determinar que la adsorción de azufre produce el levantamiento de la reconstrucción de la superficie de Au(100) provocando en el sustrato la formación de zonas de islas, dominios y vacancias, sobre las cuales se forman multicapas de azufre. Durante el proceso de formación de multicapas de azufre sobre Au(100), una monocapa de octámeros compuesta de cuatro dímeros crece ordenadamente sobre la monocapa de tetrámeros. En el caso de Au(111) no fue apreciado el levantamiento de la reconstrucción ni la formación de multicapas y los octámeros crecen directamente a partir de dímeros, sobre la superficie reconstruida.
- La caracterización por XPS de las monocapas confirmó la adsorción únicamente de azufre, no produciéndose la formación de SAMs a partir de los ditiocarbamatos.

- La simulación por DFT permitió explicar satisfactoriamente la formación y características estructurales de las fases de octámeros y de la de tetrameros que aparece sobre el Au(100).

Recomendaciones

Las recomendaciones que proponemos son:

- Perfeccionar el programa de automatización del microscopio, con vistas a su mejora y agregarle nuevas facilidades al usuario.
- Realizar un estudio sobre la resolución lateral del microscopio.
- Caracterizar mediante microscopía de barrido por efecto túnel en ambiente electroquímico la adsorción y desorción de ditiocarbamatos sobre oro.
- Caracterizar la influencia de las condiciones químico-físicas en la adsorción de azufre en oro a partir de ditiocarbamatos, para determinar bajo qué condiciones se obtienen monocapas de azufre y en cuáles autoensambles moleculares.
- Realizar estos estudios con otras moléculas sulfuradas y diferentes sustratos.

Anexo

Metodología de empleo del microscopio de barrido por efecto túnel

La metodología para el empleo del microscopio de barrido por efecto túnel es descrita en detalle en el Manual de Usuario [88]. Ofrecemos aquí un resumen.

La muestra a analizar se coloca en la parte superior de la base del microscopio, sujeta por medio de la presilla. Seguidamente colocamos el cabezal, en el cual tiene insertada una punta. El cabezal va ubicado sobre los tres tornillos de la base y posteriormente es asegurado por medio de los resortes. Todo esto debe realizarse teniendo cuidado de que la punta no haga contacto con la muestra, por lo que los dos tornillos delanteros deben de ser elevados, para que la punta quede suficientemente alejada de la muestra.

Con ayuda de una lupa observamos la posición de la punta, y girando lentamente los dos tornillos hacemos descender el cabezal, acercando la punta a la muestra. Este proceso lo hacemos hasta que la punta quede lo suficientemente cerca de la superficie a estudiar pero sin hacer contacto. Una manera muy sencilla de lograr esto es observar el reflejo de la punta en la superficie: la punta y su reflejo deben aproximarse tanto como sea posible, sin pegarse. Una vez realizado todo esto, conectamos el cabezal y colocamos la tapa.

Posteriormente son fijados los parámetros de operación: corriente de túnel y voltaje de polarización, las ganancias proporcional e integral, es activado el control del motor de pasos y del lazo de realimentación, y hacemos descender la punta mediante el movimiento del tornillo acoplado al motor de pasos. Una vez alcanzada la corriente de túnel previamente fijada, el bloque de control automáticamente detendrá el motor de pasos.

Se ejecuta el programa *STM*, donde seleccionamos los valores de amplitud y nivel de directa de las ondas X y Y, su frecuencia de barrido en X. Durante la ejecución del programa adquirimos los valores del voltaje en Z, mientras la imagen de microscopía aparece en la pantalla del programa *STM*.

Producción científica del autor relacionada con la tesis

Artículos publicados en revistas indexadas en la *Web of Science*:

- **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; VALENZUELA B., JOSÉ; CAO MILÁN, R.; HERRERA, JOSÉ; FARÍAS, MARIO H.; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2014): *A scanning tunneling microscopy investigation of the phases formed by the sulfur adsorption on Au(100) from alkaline solution of 1,4-piperazine(bis)-dithiocarbamate of potassium*. Applied Surface Science, **320**, 287.
- **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; VALENZUELA, JOSÉ; HERNÁNDEZ-TAMARGO, CARLOS E.; CAO-MILÁN, ROBERTO; HERRERA, JOSÉ A.; DÍAZ, JESÚS A.; FARÍAS, MARIO H.; MIKOSCH, HANS; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2015): *Study of sulfur adlayers on Au(1 1 1) from basic hydrolysis of piperazine bis(dithiocarbamate) sodium salt*. Applied Surface Science, **345**, 394.
- HERNÁNDEZ-TAMARGO, CARLOS E.; BARZAGA, RANSEL; MIKOSCH, HANS; **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; HERRERA, JOSÉ A.; FARÍAS, M. H.; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2016): *Density functional theory simulation of the adsorption of sulphur multilayers on Au(100)*. Physical Chemistry Chemical Physics, **18**, 29987.
- **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; VALENZUELA, JOSÉ; HERNÁNDEZ, M. P.; HERRERA, JOSÉ (2016): *Automatización de un microscopio de barrido por efecto túnel utilizando una tarjeta OMB-DaqBoard/2000 y LabVIEW*. Revista Mexicana de Física, **62**, 45.

Artículos publicados en memorias de eventos:

- HERRERA, JOSÉ A.; CHAVIANO, VÍCTOR M.; GONZÁLEZ, ALEXEI; VALENZUELA, JOSÉ; **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; HERNÁNDEZ MAYRA P. (2015): *Circuitos electrónicos de un microscopio de barrido por efecto túnel (STM) automatizado*. Memorias de la XVI Convención de Ingeniería Eléctrica “CIE-2015”, ISBN 978-959-312-025-8.

Publicaciones internas del IMRE:

- **MARTÍNEZ PONS, JAVIER A.** (2015): *Manual de usuario del programa de control del microscopio de barrido por tunelaje*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana.

Trabajos presentados en eventos internacionales:

- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, JOSÉ VALENZUELA B.: “Desarrollo de un programa de control para un microscopio STM.” XIII Simposio en Ciencia de Materiales, Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ensenada, México, 12–15 de Febrero de 2008.
- MAYRA HERNÁNDEZ, JOSÉ VALENZUELA, **JAVIER MARTÍNEZ**, CARLOS CANINO, ANTÓN MESA, JOSÉ ABAD: “Viendo átomos en Cuba. Microscopio de barrido por efecto túnel”. International Conference Material Science in the Age of Nano. La Habana, Cuba, 23–28 de Noviembre de 2009.

- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, R. CAO JR., JOSÉ VALENZUELA B., M. P. HERNÁNDEZ, R. CAO, J. A. DÍAZ, M. H. FARIAS: “Caracterización de autoensambles moleculares de ditiocarbamato de piperazina en sustratos de oro”. International Conference Material Science in the Age of Nano. La Habana, Cuba, 23–28 de Noviembre de 2009.
- J. A. HERRERA, **J. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ. “The Scanning Tunneling Microscopy in the characterization of molecules structures with application in Pharmacology.” II International Congress on Immunopharmacology, “Immunopharmacology 2011”. Varadero, Cuba, 26–30 de Junio de 2011.
- **J. A. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ, J. VALENZUELA, R. CAO JR., R. CAO, M. FARIAS: “Structure of the sulfur in the self assembled multilayers on Au (100) and Au (111) from piperazine–1.4(bis) dithiocarbamate.” International Conference New Materials in the Age of Convergence. La Habana, Cuba, 12–16 de Marzo de 2012.
- M. P. HERNÁNDEZ, **J. A. MARTÍNEZ**, J. VALENZUELA, J. A. HERRERA, C. CANINO, J. O. ABAD: “Practical lateral and vertical resolution of the Scanning Tunneling Microscope.” International Conference New Materials in the Age of Convergence. La Habana, Cuba, 12–16 de Marzo de 2012.
- MAYRA P. HERNÁNDEZ, **J. A. MARTÍNEZ**, R. CAO JR., J. VALENZUELA, M. FARIAS: “Structure of the sulfur in self assembled multilayer on Au (100) from piperazine–1,4(bis) dithiocarbamate salts.” VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica “QUIMICUBA’2012”. La Habana, Cuba, 9–12 de Octubre de 2012.
- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, JOSÉ VALENZUELA B., R. CAO JR., R. CAO, M. P. HERNÁNDEZ, M. FARIAS, J. A. DÍAZ: “Formation of sulfur adlayers on gold from dithiocarbamate salts.” 2nd International Symposium on Nanoscience and Nanomaterials “SINN 2013”. Ensenada, México, 4–8 de Marzo de 2013.
- CARLOS ERNESTO HERNÁNDEZ TAMARGO, MAYRA P. HERNÁNDEZ SÁNCHEZ, HANS MIKOSCH, **JAVIER ALBERTO MARTÍNEZ PONS**: “Simulation of the arrangement of sulfur atoms over gold (111) surfaces that give rise rectangular formations observed in STM images.” 9th Seminars of advanced studies in Molecular Modelling and Bioinformatics. La Habana–Varadero, Cuba, 7–12 de Julio de 2013.
- J. A. HERRERA, **J. MARTÍNEZ PONS**, M. P. HERNÁNDEZ: “The scanning tunnelling microscopy in the characterization of molecules structures with application in pharmacology.” XX Congreso Latinoamericano de Farmacología y Terapéutica “LATINFARMA 2013”. La Habana, Cuba, 21–25 de Octubre de 2013.
- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ, VÍCTOR MANUEL TORRES AGÜERO: “Efecto de la corriente de túnel y del voltaje de polarización en la resolución lateral de un microscopio de barrido por efecto túnel.” XIII Simposio y XI Congreso de la Sociedad Cubana de Física. La Habana, Cuba, 17–21 de Marzo de 2014.
- M. P. HERNÁNDEZ, **J. A. MARTÍNEZ**, J. VALENZUELA, J. A. HERRERA: “Role of applied bias and tunneling current in the scanning tunneling microscopy imaging of highly oriented pyrolytic graphite.” International Conference Materials Science in the Age of Sustainability. La Habana, Cuba, 29 de Junio–1 de Julio de 2015.
- JOSÉ A. HERRERA, VÍCTOR M. CHAVIANO, ALEXEI GONZÁLEZ, JOSÉ VALENZUELA, **JAVIER MARTÍNEZ**, MAYRA P. HERNÁNDEZ: “Circuitos electrónicos de un microscopio de barrido por efecto túnel (STM) automatizado.” XVI Convención de Ingeniería Eléctrica “CIE–2015”. Cayo Santa María, Cuba, 16–19 de Junio del 2015.

- **JAVIER MARTÍNEZ**, MAYRA P. HERNÁNDEZ: “The Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Highly Oriented Pyrolytic Graphite: The Role of Tunneling Current and Bias in Vertical Resolution.” 9th Congress of Chemical Sciences, Technology and Innovation “QUIMICUBA 2015”. La Habana, Cuba, 13–16 de Octubre de 2015.
- CARLOS E. HERNANDEZ–TAMARGO, RANSEL BARZAGA, HANS MIKOSCH, **JAVIER A. MARTÍNEZ**, JOSÉ A. HERRERA, M. H. FARIÁS, MAYRA P. HERNÁNDEZ: “Study of Sulfur Multilayers on Au(100) surface by Density Functional Theory.” NanoInBio 2016. Le Gosier, Guadalupe, Francia, 31 de Mayo–5 de Junio de 2016.

Trabajos presentados en eventos nacionales:

- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, JOSÉ VALENZUELA B.: “Desarrollo de un programa de control para un microscopio STM.” III Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2008.
- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ: “Determinación de tamaño de partículas y caracterización de superficies en la nanoescala”. Seminario Abierto “Red de Nanotecnologías”, XV Escuela Internacional de Verano de Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Julio de 2008.
- MAYRA HERNÁNDEZ, JOSÉ VALENZUELA B., **JAVIER MARTÍNEZ**, CARLOS CANINO, ANTÓN MESA, JOSÉ O. ABAD: “Construcción de un microscopio de barrido por efecto túnel”. Forum de Ciencia y Técnica y IV Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2009.
- A. MESA, M. P. HERNÁNDEZ, **J. MARTÍNEZ**, R. CAO, G. HERNÁNDEZ: “Fabricación de puntas para un microscopio de barrido por efecto túnel”. Forum de Ciencia y Técnica y IV Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2009.
- MAYRA HERNÁNDEZ, JOSÉ VALENZUELA B., **JAVIER MARTÍNEZ**, CARLOS CANINO, ANTÓN MESA, JOSÉ O. ABAD: “Construcción de un microscopio de barrido por efecto túnel”. Forum Municipal de Ciencia y Técnica, Plaza de la Revolución, La Habana, Julio de 2009.
- MAYRA HERNÁNDEZ, JOSÉ VALENZUELA B., **JAVIER MARTÍNEZ**, CARLOS CANINO, ANTÓN MESA, JOSÉ O. ABAD: “Construcción de un microscopio de barrido por efecto túnel”. Forum Provincial de Ciencia y Técnica, Ciudad de La Habana, La Habana, Julio de 2009.
- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ: “Calibración de un microscopio STM”. V Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Julio de 2010.
- **J. A. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ, JOSÉ VALENZUELA B., R. CAO JR., R. CAO: “Molecular self-assembles on Au (111) and Au (100) substrates of the bis-thiocarbamate piperazine”. VI Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Mayo de 2011.
- M. P. HERNÁNDEZ, **J. A. MARTÍNEZ**, J. VALENZUELA: “Resolución lateral y vertical de un microscopio de barrido por efecto túnel”. VII Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2012.

- **J. A. MARTÍNEZ**, M. P. HERNÁNDEZ, VÍCTOR MANUEL TORRES AGÜERO: “Influencia de los parámetros de operación en la resolución lateral de un microscopio de barrido por efecto túnel.” VIII Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2013.
- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, MAYRA P. HERNÁNDEZ, JOSÉ VALENZUELA B.: “Calibración de la resolución vertical de un microscopio de barrido por efecto túnel.” IX Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2014.
- **JAVIER A. MARTÍNEZ**, MAYRA P. HERNÁNDEZ: “Implementación de mejoras en el programa de control de un microscopio de barrido por efecto túnel.” IX Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2014.
- ÁNGEL POMPA PERNÍA, ALEXEI GONZÁLEZ DOPICO, **JAVIER MARTÍNEZ PONS**, MAYRA P. HERNÁNDEZ Y JOSÉ A. HERRERA: “Diseño sobre tecnología FPGA de los circuitos digitales de un Microscopio de barrido por efecto túnel automatizado.” IX Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2014.
- JOSÉ A. HERRERA, ÁNGEL POMPA PERMIA, ALEXEI GONZÁLEZ DOPICO, **JAVIER MARTÍNEZ**, MAYRA P. HERNÁNDEZ, GEMA NAVARRO, RANSEL BARZAGA: “Puesta en marcha y calibración de circuitos de un Microscopio de barrido por efecto túnel en ambiente electroquímico.” X Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2016.
- CARLOS E. HERNÁNDEZ–TAMARGO, RANSEL BARZAGA, HANS MIKOSCH, **JAVIER A. MARTÍNEZ**, JOSÉ A. HERRERA, M. H. FARIÁS, MAYRA P. HERNÁNDEZ: Estudio computacional de la formación de multicapas de azufre en la superficie Au(100). X Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2016.
- MAYRA P. HERNÁNDEZ, **JAVIER A. MARTÍNEZ**, JOSÉ VALENZUELA B, CARLOS E. HERNÁNDEZ–TAMARGO, JOSÉ A. HERRERA, JULIO C. ZUAZNÁBAR, JESÚS A. DÍAZ, MARIO H. FARIÁS, HANS MIKOSCH. “Propiedades electrónicas de la adsorción de azufres sobre superficie de Au(111).” X Jornada Científica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Junio de 2016.

Bibliografía

- [1] ALSHAMAILEH, EHAB; SAADEH, HAYTHAM; FAVRY, VALÉRIE (2013): *Modification of Gold Surface with Gold Nanoparticles and Cyclohexyl Dithiocarbamate as a Selective Sensor for Cysteine*. Journal of Chemistry, **2013**, 383921.
- [2] AST, CHRISTIAN R.; ASSIG, MAXIMILIAN; AST, ALEXANDRA; KERN, KLAUS (2008): *Design criteria for scanning tunneling microscopes to reduce the response to external mechanical disturbances*. Review of Scientific Instruments, **79**, 093704.
- [3] ANDREASEN, G.; VERICAT, C.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. (1999): *Dynamics of sulfur adlayer transformations at metal/electrolyte interfaces*. Journal of Chemical Physics, **111**, 9457.
- [4] BAI CHUNLI (1995): *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*. Shanghai Scientific and Technical Publishers/Springer, Shanghai/Berlín.
- [5] BARDEEN, J. (1960): *Tunnelling from a Many Particles Point of View*. Physical Review Letters, **6**, 57.
- [6] BESENBACHER, F.; LAURITSEN, J. V.; LINDEROTH, T. R.; LÆGSGAARD, E.; VANG, R. T.; WENDT, S. (2009): *Atomic-scale surface science phenomena studied by scanning tunneling microscopy*. Surface Science, **603**, 1315.
- [7] BIENER, MONIKA M.; BIENER, JUERGEN; FRIEND, CYNTHIA M. (2005): *Revisiting the S–Au(111) Interaction: Static or Dynamic?* Langmuir, **21**, 1668.
- [8] BIENER, MONIKA M.; BIENER, JUERGEN; FRIEND, CYNTHIA M. (2007): *Sulfur-induced mobilization of Au surface atoms on Au(111) studied by real-time STM*. Surface Science, **601**, 1659.
- [9] BILJAN, IVANA; KRALJ, MARKO; MIŠIĆ RADIĆ, TEA; SVETLIČIĆ, VESNA; VANČIK, HRVOJ (2011): *Dimerization of Nitrosobenzene Derivatives on an Au(111) Surface*. The Journal of Physical Chemistry C, **115**, 20267.
- [10] BINNIG, G.; ROHRER, H. (1982): *Scanning tunneling microscopy*. Helvetica Physica Acta, **55**, 726.
- [11] BINNIG, GERD; ROHRER, HEINRICH (1987): *Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence*. Reviews of Modern Physics, **59**, 615; también en: BINNIG,

- GERD; ROHRER, HEINRICH (1987): *Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence (Nobel Lecture)*. Angewandte Chemie International Edition English, **26**, 606.
- [12] BINNIG, G.; ROHRER, H., GERBER, CH., WEIBEL, E. (1982): *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, **40**, 178.
- [13] BINNIG, G.; SMITH, D. P. E. (1986): *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*. Review of Scientific Instruments, **57**, 1688.
- [14] BINNING [sic], G.; ROHRER, H.; GERBER, CH.; WEIBEL, E. (1982): *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, **49**, 57.
- [15] BLÖCHL, P. E. (1994): *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, **50**, 17953.
- [16] BOGNER, LEA; YANG ZECHAO; CORSO, MARTÍN; FITZNER, ROLAND; BÄUERLE, PETER; FRANKE, KATHARINA J.; PASCUAL, JOSÉ IGNACIO; TEGEDER, PETRA (2015): *Electronic structure and excited state dynamics in a dicyanovinyl-substituted oligothiophene on Au(111)*. Physical Chemistry, Chemical Physics, **17**, 27118.
- [17] BOSCOBOINIK, J. ANÍBAL; KOHLMAYER, RYAN R.; CHEN JIAN; TYSOE, WILFRED T. (2011): *Efficient Transport of Gold Atoms with a Scanning Tunneling Microscopy Tip and a Linker Molecule*. Langmuir, **27**, 9337.
- [18] CHAIKA, A. N.; NAZIN, S. S.; SEMENOV, V. N.; BOZHKO, S. I.; LÜBBEN, O.; KRASNIKOV, S. A.; RADICAN, K.; SHVETS, I. V. (2010): *Selecting the tip electron orbital for scanning tunneling microscopy imaging with sub-ångström lateral resolution*. Europhysics Letters, **92**, 46003.
- [19] CHAIKA, A. N.; NAZIN, S. S.; SEMENOV, V. N.; ORLOVA, N. N.; BOZHKO, S. I.; LÜBBEN, O.; KRASNIKOV, S. A.; RADICAN, K.; SHVETS, I. V. (2013): *High resolution STM imaging with oriented single crystalline tips*. Applied Surface Science, **267**, 219.
- [20] CHASTAIN, JILL (ed.) (1992): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2ed. Perkin Elmer, Eden Prairie.
- [21] CHEN, C. JULIAN (1993): *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, Nueva York.
- [22] CHIANG, SHIRLEY (2011): *Imaging atoms and molecules on surfaces by scanning tunnelling microscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, **44**, 464001.

- [23] CISTERNAS, E.; STAVALE, F.; FLORES, M.; ACHETE, C. A.; VARGAS, P. (2009): *First-principles calculation and scanning tunneling microscopy study of highly oriented pyrolytic graphite (0001)*. Physical Review B, **79**, 205431.
- [24] CORTHEY, GASTÓN; GIOVANETTI, LISANDRO J.; RAMALLO-LÓPEZ, JOSÉ M.; ZELAYA, EUGENIA; RUBERT, ALDO A.; BENÍTEZ, GUILLERMO A.; REQUEJO, FÉLIX G.; FONTICELLI, MARIANO H.; SALVAREZZA, ROBERTO C. (2010): *Synthesis and Characterization of Gold@Gold(I) – Thiomalate Core@Shell Nanoparticles*. ACS Nano, **4**, 3413.
- [25] CREPALDI, A.; PONS, S.; FRANTZESKAKIS, E.; CALLEJA, F.; ETZKORN, M.; SEITSONEN, A. P.; KERN, K.; BRUNE, H.; GRIONI, M. (2013): *Combined ARPES and STM study of Pb/Au(111) Moiré structure: One overlayer, two symmetries*. Physical Review B, **87**, 115138.
- [26] DAI, Y.; METZLER, M.; JACOB, T.; KOLB, D. M.; ZIENER, U. (2014): *Fast vs. Slow: Electrolyte and Potential Dependent Adlayer Switching of an Oligopyridine on Au(111)*. Electrochimica Acta, **137**, 416.
- [27] DAKKOURI, A. S.; KOLB, D. M. (1999): *Reconstruction of gold surfaces*, en: WIĘCKOWSKI, ANDRZEJ (ed.): *Interfacial Electrochemistry*. Marcel Dekker, Nueva York.
- [28] DATASHEET ARCHIVE (2016): *Analog Devices High Performance BiFET Operational Amplifiers AD/542/AD544/AD547*. <http://www.datasheetarchive.com/dlmain/Datasheets-4/DSA-74199.pdf>, consultado el 21 de Abril de 2016.
- [29] DATASHEET ARCHIVE (2016): *UCN-4204B and UCN-4205B-2 Stepper-Motor Translators/Drivers*. <http://www.datasheetarchive.com/dlmain/Datasheets-110/DSAP0015877.pdf>, consultado el 6 de Abril de 2016.
- [30] EBL PRODUCTS (2016): *Piezoceramic Tubes*. <http://www.eblproducts.com/piezotube.html>, consultado el 23 de Enero de 2016.
- [31] FISCHER, NINA V.; MITRA, UTPAL; WARNICK; KARL-GEORGE; DREMOV, VIACHESLAV; STOCKER, MICHAEL; HIERINGER, WOLFGANG; HEINEMANN, FRANK W.; BURZLAFF, NICOLAI; GÖRLING, ANDREAS; MÜLLER, PAUL (2014): *High Resolution*

- Scanning Tunneling Microscopy of a 1D Coordination Polymer with Imidazole-based N,N,O Ligands on HOPG*. Chemistry – A European Journal, **20**, 11863.
- [32] FISCHER, JEISON A.; ZOLDAN, VINÍCIUS C.; BENÍTEZ, GUILLERMO; RUBERT, ALDO A.; RAMÍREZ, EDUARDO A.; CARRO, PILAR; SALVAREZZA, ROBERTO C.; PASA, ANDRÉ A.; VELA, MARÍA E. (2012): *Sulfidization of Gold (111) from Thioacetic Acid: An Experimental and Theoretical Study*. Langmuir, **28**, 15278.
- [33] FLORES, M.; CISTERNAS, E.; CORREA, J. D.; VARGAS, P. (2013): *Moiré patterns on STM images of graphite induced by rotations of surface and subsurface layers*. Chemical Physics, **423**, 49.
- [34] FORD, WILLIAM E.; GAO DEQING; SCHOLZ, FRANK; NELLES, GABRIELE; WROCHEM, FLORIAN VON (2013): *Resistive Switching of Tetraaniline Films: From Ultrathin Monolayers to Robust Polymeric Blends*. Chemistry of Materials, **25**, 3603.
- [35] FORD, WILLIAM E.; GAO DEQING; SCHOLZ, FRANK; NELLES, GABRIELE; WROCHEM, FLORIAN VON (2013): *Conductance Modulation in Tetraaniline Monolayers by HCl-Doping and by Field-Enhanced Dissociation of H₂O*. ACS Nano, **7**, 1943.
- [36] FOSTER, A.; HOFER, W. (2006): *Scanning Probe Microscopy. Atomic Scale Engineering by Forces and Currents*. Springer, Nueva York.
- [37] FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. (1928): *Electron Emission in Intense Electric Fields*. Proceedings of the Royal Society A, **119**, 173.
- [38] GAO DEQING; SCHOLZ, FRANK; NOTHOFFER, HEINZ-GEORG; FORD, WILLIAM E.; SCHERF, ULLRICH; WESSELS, JURINA M.; YASUDA AKIO; WROCHEM, FLORIAN VON (2011): *Fabrication of Asymmetric Molecular Junctions by the Oriented Assembly of Dithiocarbamate Rectifiers*. Journal of the American Chemical Society, **133**, 5921.
- [39] GRIMME, STEFAN (2006): *Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction*. Journal of Computational Chemistry, **27**, 1787.
- [40] GRUMELLI, DORIS; LOBO MAZA, FLAVIA; KERN, KLAUS; SALVAREZZA, ROBERTO C.; CARRO, PILAR (2015): *Surface Structure and Chemistry of Alkanethiols on Au(100)-(1 × 1) Substrates*. The Journal of Physical Chemistry C, **120**, 291.

- [41] GUILLÉN RODRÍGUEZ, J.; VALAGUEZ – VELÁZQUEZ, E.; ZAPATA–NAVARRO, A.; MÁRQUEZ–HERRERA, A.; MELÉNDEZ–LIRA, M.; ZAPATA–TORRES, M. (2013): *Desarrollo de un microscopio electroquímico basado en servomecanismos*. Revista Mexicana de Física, **59**, 208.
- [42] GUO QUANMIN; LI FANGSEN (2014): *Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: resolving the complex structure at the interface by STM*. Physical Chemistry Chemical Physics, **16**, 19074.
- [43] HAMED, EMAD M.; KOCZKUR, KALLUM M.; HOUMAM, ABDELAZIZ (2014): *Electrochemical reduction of N,N'-thiobisphthalimide and N,N'-dithiobisphthalimide: ejection of diatomic sulfur through an autocatalytic mechanism*. Physical Chemistry Chemical Physics, **16**, 22600.
- [44] HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. (1999): *Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew–Burke–Ernzerhof functionals*. Physical Review B, **59**, 7413.
- [45] HAMMER, R.; SANDER, A.; FÖRSTER, S.; KIEL, M.; MEINEL, K.; WIDDRA, W. (2014): *Surface reconstruction of Au(001): High-resolution real-space and reciprocal-space inspection*. Physical Review B, **90**, 035446.
- [46] HANSMA, PAUL K.; TERSOFF, JERRY (1987): *Scanning tunneling microscopy*. Journal of Applied Physics, **61**, R1.
- [47] HECHT, EUGENE (2002): *Optics*, 4ed. Addison–Wesley, San Francisco.
- [48] HERNÁNDEZ–TAMARGO, CARLOS E.; MONTERO–ALEJO, ANA LILIAN; CODORNÍU PUJALS, DANIEL; MIKOSCH, HANS; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2014): *Sulfur dimers adsorbed on Au(111) as building blocks for sulfur octomers formation: A density functional study*. The Journal of Chemical Physics, **141**, 044713.
- [49] HERNÁNDEZ–TAMARGO, CARLOS E.; BARZAGA, RANSEL; MIKOSCH, HANS; **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; HERRERA, JOSÉ A.; FARIÁS, M. H.; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2016): *Density functional theory simulation of the adsorption of sulphur multilayers on Au(100)*. Physical Chemistry Chemical Physics, **18**, 29987.
- [50] HOFFMANN, ROALD (1963): *An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons*. The Journal of Chemical Physics, **39**, 1397.

- [51] HOHENBERG, P.; KOHN, W. (1964): *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, **136**, B 864.
- [52] HORCAS, I.; FERNÁNDEZ, R.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. M.; COLCHERO, J.; GÓMEZ-HERRERO, J.; BARÓ, A. M. (2007): *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, **78**, 013705.
- [53] HOUMAM, ABDELAZIZ; MUHAMMAD, HAMIDA; CHAHMA, M'HAMED; KOCZKUR, KALLUM; THOMAS, DANIEL F. (2011): *4-Nitrophenyl sulfenyl chloride as a new precursor for the formation of aromatic SAMs on gold surfaces*. Chemical Communications, **47**, 7095.
- [54] HOUMAM, ABDELAZIZ; MUHAMMAD, HAMIDA; KOCZKUR, KALLUM (2011): *Physical Structure of Standing-Up Aromatic SAMs Revealed by Scanning Tunneling Microscopy*. Langmuir, **27**, 13544.
- [55] HOUMAM, ABDELAZIZ; KOCZKUR, KALLUM M.; MOULA, GOLAM; HAMED, EMAD M. (2012): *New Insights into Sulfur Deposition on Gold Using Dithiobisphthalimide as a New Precursor*. ChemPhysChem, **13**, 1240.
- [56] HOUMAM, ABDELAZIZ; MUHAMMAD, HAMIDA; KOCZKUR, KALLUM M. (2012): *Rapid Formation of a Dense Sulfur Layer on Gold through Use of Triphenylmethane Sulfenyl Chloride as a Precursor*. Langmuir, **28**, 16881.
- [57] HUMBLLOT, VINCENT; TIELENS, FREDERIK; LUQUE, NOELIA B.; HAMPARTSOUMIAN, HAROUT; MÉTHIVIER, CHRISTOPHE; PRADIER, CLAIRE-MARIE (2014): *Characterization of Two-Dimensional Chiral Self-Assemblies L- and D-Methionine on Au(111)*. Langmuir, **30**, 203.
- [58] IBE, J. P.; BEY, P. P.; BRANDOW, S. L.; BRIZZOLARA, R. A.; BURNHAM, N. A.; DI LELLA, D. P.; LEE, K. P.; MARRIAN, C. R. K.; COLTON, R. J. (1990): *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*. Journal of Vacuum Science and Technology A, **8**, 3570.
- [59] JIANG YUE; LIANG XIHUI; REN SHENDONG; CHEN CHI-LU; FAN LIANG-JEN; YANG YAW-WEN; TANG JIAN-MING; LUH DAH-AN (2015): *The growth of sulfur adlayers on Au(100)*. The Journal of Chemical Physics, **142**, 064708.

- [60] KANG HUNGU; LEE HAIWON; KANG YOUNGJONG; HARA MASAHIKO; NOH JAEGEUN (2008): *Two-dimensional ordering of benzenethiol self-assembled monolayers guided by displacement of cyclohexanethiols on Au(111)*. Chemical Communications, **2008**, 5197.
- [61] KANO SHINYA; TADA TSUKASA; MAJIMA YUTAKA (2015): *Nanoparticle characterization based on STM and STS*. Chemical Society Review, **44**, 970.
- [62] KHAN, YASSER; AL-FALIH, HISHAM; ZHANG YAPING; NG TIEN KHEE; OOI BOON S. (2012): *Two-step controllable electrochemical etching of tungsten scanning probe microscopy tips*. Review of Scientific Instruments, **83**, 063708.
- [63] KIENLE, D.; CERDÁ, J. I.; GHOSH, A. W. (2006): *Extended Hückel theory for band structure, chemistry, and transport. I. Carbon nanotubes*. Journal of Applied Physics, **100**, 043714.
- [64] KING, H. W. (2003): *Crystal structures and Lattice Parameters of Allotropes*, en: LIDE, DAVID R. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84ed. CRC, Boca Ratón.
- [65] KOCZKUR, KALLUM M.; HAMED, EMAD M.; HESP, COLIN R.; HOUMAM, ABDELAZIZ (2011): *Gold catalyzed reduction of a hexavalent aromatic sulfonyl phthalimide to sulfur*. Chemical Communications, **47**, 12128.
- [66] KOCZKUR, KALLUM M.; HAMED, EMAD M.; HESP, COLIN R.; HOUMAM, ABDELAZIZ (2013): *The intriguing reaction of aromatic sulfonyl phthalimides with gold surfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, **15**, 348.
- [67] KOCZKUR, KALLUM M.; HAMED, EMAD M.; HOUMAM, ABDELAZIZ (2011): *Sulfur Multilayer Formation on Au(111): New Insights from the Study of Hexamethyldisilathiane*. Langmuir, **27**, 12270.
- [68] KOCZKUR, KALLUM M.; HOUMAM, ABDELAZIZ (2014): *Thiobis(hexamethyldisilazane) as a new precursor for the deposition of sulfur on gold: A one-step concerted adsorption process*. Surface Science, **624**, 44.
- [69] KOHN, W.; SHAM, L. J. (1965): *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, **140**, A 1133.
- [70] KOLB, D. M. (1996): *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces*. Progress in Surface Science, **51**, 109.

- [71] KOO HYUNMO; KANO SHINYA; TANAKA DAISUKE; SAKAMOTO MASANORI; TERANISHI TOSHIHARU; CHO GYOUJIN; MAJIMA YUTAKA (2012): *Characterization of thiol-functionalized oligo(phenylene-ethylene)-protected Au nanoparticles by scanning tunneling microscopy and spectroscopy*. Applied Physics Letters, **101**, 083115.
- [72] KOSLOWSKI, BERNDT; TSCHETSCHETKIN, ANNA; MAURER, NORBERT; ZIEMAN, PAUL; KUČERA, JAN; GROß, AXEL (2013): *4,4'-Dithiopyridine on Au(111): A Combined STM, STS, and DFT Study*. The Journal of Physical Chemistry C, **117**, 20060.
- [73] KRESSE, GEORG; MARSMAN, MARTIJN; FURTHMÜLLER, JÜRGEN (2014): *VASP the guide*. Universidad de Viena, Viena.
- [74] LECADRE, F.; MAROUN, F.; BRAEMS, I.; BERTHIER, F.; GOYHENEX, C.; ALLONGUE, P. (2013): *AuNi alloy monolayer films electrodeposited on Au(111): An in situ STM study*. Surface Science, **607**, 25.
- [75] LEGROS, JEAN-PIERRE; TROY, DANIELLE; GALY, JEAN (1984): *Structure of Disodium 1,4-Piperazinedicarbodithioate Hexahydrate, $2\text{Na}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4^{2-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallographica, **C40**, 801.
- [76] LEE, DAVID Y.; JOBBINS, MATTHEW M.; GANS, ASHLEY R.; KANDEL, S. ALEX (2013): *The role of defects in the reaction of chlorine atoms with alkanethiol self-assembled monolayers*. Physical Chemistry Chemical Physics, **15**, 18844.
- [77] LI HUI; FU HUI-XIA; MENG SHENG (2015): *Silicene: from monolayer to multilayer – A concise review*. Chinese Physics B, **24**, 086102.
- [78] LI ZHIHAI; SMEU, MANUEL; PARK TAE-HONG; RAWSON, JEFF; XING YANGJUN; THERIEN, MICHAEL J.; RATNER, MARK A.; BORGUET, ERIC (2014): *Hapticity-Dependent Charge Transport through Carbodithioate-Terminated [5,15-Bis(phenylethynyl)porphinato]zinc(II) Complexes in Metal-Molecule-Metal Junctions*. Nano Letters, **14**, 5493.
- [79] LOVE, J. CHRISTOPHER, ESTROFF, LARA A.; KRIEBEL, JENNAH K.; NUZZO, RALPH G.; WHITESIDES, GEORGE M. (2005): *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chemical Review, **105**, 1103.

- [80] LUSTEMBERG, P. G.; VERICAT, C.; BENÍTEZ, G. A.; VELA, M. E.; TOGNALLI, N.; FAINSTEIN, A.; MARTIARENA, M. L.; SALVAREZZA, R. C. (2008): *Spontaneously Formed Sulfur Adlayers on Gold in Electrolyte Solutions: Adsorbed Sulfur or Gold Sulfide?* Journal of Physical Chemistry C, **112**, 11394.
- [81] MAMUN, ABDULLA HEL AL; SON SEUNG BAE; HAHN JAE RYANG (2011): *Effects of Tunneling Current on STM Imaging Mechanism for Alkanethiol Self-assembled Monolayers on Au(111)*. Bulletin of the Korean Chemical Society, **32**, 281.
- [82] MÁNDI GÁBOR; TEOBALDI, GILBERTO; PALOTÁS KRISZTIÁN (2014): *Contrast stability and 'stripe' formation in scanning tunnelling microscopy imaging of highly oriented pyrolytic graphite: the role of STM-tip orientations*. Journal of Physics: Condensed Matter, **26**, 485007.
- [83] MARTÍN, H.; VERICAT, C.; ANDREASEN, G.; HERNÁNDEZ CREUS, A.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. (2001): *The Kinetics of the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Sulfur Lattice Stripping from Au(111): Competitive Desorption–Hole Nucleation and Growth Model*. Langmuir, **17**, 2334.
- [84] MARTÍN-RECIO, A.; ROMERO-MUÑIZ, C.; MARTÍNEZ-GALERA, A. J.; POU, P.; PÉREZ, R.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. M. (2015): *Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moiré patterns on a strongly interacting grapheme–metal system*. Nanoscale, **7**, 11300.
- [85] **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; VALENZUELA B., JOSÉ; CAO MILÁN, R.; HERRERA, JOSÉ; FARÍAS, MARIO H.; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2014): *A scanning tunneling microscopy investigation of the phases formed by the sulfur adsorption on Au(100) from alkaline solution of 1,4-piperazine(bis)-dithiocarbamate of potassium*. Applied Surface Science, **320**, 287.
- [86] **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; VALENZUELA, JOSÉ; HERNÁNDEZ-TAMARGO, CARLOS E.; CAO-MILÁN, ROBERTO; HERRERA, JOSÉ A.; DÍAZ, JESÚS A.; FARÍAS, MARIO H.; MIKOSCH, HANS; HERNÁNDEZ, MAYRA P. (2015): *Study of sulfur adlayers on Au(1 1 1) from basic hydrolysis of piperazine bis(dithiocarbamate) sodium salt*. Applied Surface Science, **345**, 394.

- [87] **MARTÍNEZ, JAVIER A.**; VALENZUELA, JOSÉ; HERNÁNDEZ, M. P.; HERRERA, JOSÉ (2016): *Automatización de un microscopio de barrido por efecto túnel utilizando una tarjeta OMB–DaqBoard/2000 y LabVIEW*. Revista Mexicana de Física, **62**, 45.
- [88] **MARTÍNEZ PONS, JAVIER A.** (2015): *Manual de usuario del programa de control del microscopio de barrido por tunelaje*. Publicación interna. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana.
- [89] MATERIAL–TECHNOLOGIE & KRISTALLE (2016): *Metal single crystals*. http://www.mateck.de/index.php?option=com_content&view=article&id=6&Itemid=7, consultado el 23 de Enero de 2016.
- [90] MICROSCOPE MASTER (2016): *The Scanning Tunneling Microscope (STM)*. <http://www.microscopemaster.com/scanning-tunneling-microscope.html>, consultado el 22 de Abril de 2016.
- [91] MIN, B. K.; ALEMOZAFAR, A. R.; BIENER, M. M.; BIENER, J.; FRIEND, C. M. (2005): *Reaction of Au(111) with sulfur and oxygen: scanning tunneling microscopy study*. Topics in Catalysis, **36**, 77.
- [92] MORF, PETER; RAIMONDI, FABIO; NOTHOFER, HEINZ–GEORG; SCHNYDER, BERNHARD; YASUDA AKIO; WESSELS, JURINA M.; JUNG, THOMAS A. (2006): *Dithiocarbamates: Functional and Versatile Linkers for the Formation of Self-Assembled Monolayers*. Langmuir, **22**, 658.
- [93] MORF, PETER; BALLAV, NIRMALYA; PUTERO, MAGALI; WROCHEM, FLORIAN VON; WESSELS, JURINA M.; JUNG, THOMAS A. (2010): *Supramolecular Structures and Chirality in Dithiocarbamate Self-Assembled Monolayers on Au (111)*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **1**, 813.
- [94] MUHAMMAD, HAMIDA SULTAN (2013): *Organic Sulfenyl Chlorides as Precursors for the Modification of Gold Surfaces*. (Tesis de Doctorado en Filosofía en Química.) Universidad de Guelph, Guelph.
- [95] MUHAMMAD, HAMIDA; KOCZKUR, KALLUM M.; KYCIA, ANNIA H.; HOUMAM, ABDELAZIZ (2012): *Nitro-Substituted Arene Sulfenyl Chlorides as Precursors to the Formation of Aromatic SAMs*. Langmuir, **28**, 15853.

- [96] MÜLLER, THOMAS (2007): *Scanning Tunneling Microscopy of Physisorbed Monolayers: From Self-Assembly to Molecular Devices*, en: BHUSHAN, BHARAT; KAWATA SATOSHI (eds.): *Applied Scanning Probe Methods VI*, Springer, Berlín.
- [97] NATIONAL INSTRUMENTS (2003): *LabVIEW™ User Manual*. National Instruments, Austin.
- [98] NISHIMURA TAKASHI; HASSAN, AMER MAHMOUD AMER; TOMITORI MASAHIKO (2013): *Electrochemical etching of metal wires in low-stress electric contact using a liquid metal electrode to fabricate tips for scanning tunneling microscopy*. *Applied Surface Science*, **284**, 715.
- [99] NIU TIANCHAO; LI ANG (2013): *Exploring Single Molecules by Scanning Tunneling Microscopy: Porphyrin and Phtalocyanine*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4**, 4095.
- [100] NUZZO, RALPH G.; ALLARA, DAVID L. (1983): *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 4481.
- [101] OGATA KATSUHIKO (1998): *Ingeniería de control moderna*, 3ed. Pearson, México.
- [102] OLIVA, A. I.; REJÓN, V.; LÓPEZ SALAZAR, N.; ÁVILA, E., KANTÚN, T.; CORONA, J. E.; PEÑA, J. L. (1994): *Microscopio de efecto túnel con resolución atómica*. *Revista Mexicana de Física*, **40**, 106.
- [103] OMEGA ENGINEERING (2002): *User's Guide. Omega OMB-DaqBoard-2000 Series*. Omega Engineering, Stamford.
- [104] OKANO M.; KAJIMURA K.; WAKIYAMA S.; SAKAI F.; MIZUTANI W.; ONO M. (1987): *Vibration isolation for scanning tunneling microscopy*. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **5**, 3313.
- [105] OURA K.; LIFSHITS, V. G.; SARANIN, A. A.; ZOTOV, A. V.; KATAYAMA M. (2003): *Surface Science. An Introduction*. Springer, Berlín.
- [106] PARK SANG-IL; QUATE, C. F. (1987): *Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscopy*. *Review of Scientific Instruments*, **58**, 2004.

- [107] PENZA, EVANGELINA; CORTÉS, EMILIANO; CORTHEY, GASTÓN; CARRO, PILAR; VERICAT, CAROLINA; FONTICELLI, MARIANO H.; BENÍTEZ, GUILLERMO; RUBERT, ALDO A.; SALVAREZZA, ROBERTO C. (2012): *The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model*. Accounts of Chemical Research, **45**, 1183.
- [108] PERDEW, JOHN P.; BURKE, KIERON; ERNZERHOF, MATTHIAS (1996): *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, **77**, 3865.
- [109] PERDEW, JOHN P.; WANG YUE (1992): *Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy*. Physical Review B, **45**, 13244.
- [110] POIRIER, G. E. (1996): *Buthanethiol self–assembly on Au(001): The 1×4 Au missing row, c(2×8) molecular lattice*. Journal of Vacuum Science and Technology B, **14**, 1453.
- [111] P4VASP (2016): <http://www.p4vasp.at/>. Consultado el 8 de Marzo de 2016.
- [112] QUEK SU YING; BIENER, MONIKA M.; BIENER, JUERGEN; BHATTACHARJEE, JOYDEEP; FRIEND, CYNTHIA M.; WAGHMARE, UMESH V.; KAXIRAS, EFTHIMIOS (2006): *Rich Coordination Chemistry of Au Adatoms in Gold Sulfide Monolayer on Au(111)*. The Journal of Physical Chemistry B, **110**, 15663.
- [113] QUEK SU YING; BIENER, MONIKA M.; BIENER, JUERGEN; BHATTACHARJEE, JOYDEEP; FRIEND, CYNTHIA M.; WAGHMARE, UMESH V.; KAXIRAS, EFTHIMIOS (2007): *Structure of incommensurate gold sulfide monolayer on Au(111)*. The Journal of Chemical Physics, **127**, 104704.
- [114] RAIGOZA, ANNETTE F.; KOLETTIS, GEORGE; VILLALBA, D. ANDRÉS; KANDEL, S. ALEX (2011): *Restructuring of Octanethiolate and Dialkyldithiocarbamate Monolayers in the Formation of Sequentially Adsorbed Mixed Monolayers*. The Journal of Physical Chemistry C, **115**, 20274.
- [115] REYES VALENZUELA, ANTELMO (2003): *Diseño de un controlador electrónico para la fabricación de puntas metálicas para un microscopio de efecto túnel*. (Tesis de Ingeniería en Electrónica.) Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, 2003.
- [116] RODRÍGUEZ, JOSÉ A.; DVOŘÁK, JOSEPH; JIRSÁK, THOMAS; LIU GANG; HRBEK, JAN; ARAY, YOSSLLEN; GONZÁLEZ, CARLOS (2003): *Coverage Effects and the Nature*

- of the Metal–Sulfur Bond in S/Au(111): High–Resolution Photoemission and Density–Functional Studies*. Journal of the American Chemical Society, **125**, 276.
- [117] RUSS, JOHN C. (2007): *The Image Processing Handbook*, 5ed. CRC/Taylor and Francis, Boca Ratón.
- [118] RUSSELL, SELINA M.; KIM YOUSOO; LIU DA–JING; EVANS, J. W.; THIEL, P. A. (2013): *Communication: Structure, formation, and equilibration of ensembles of Ag–S complexes on an Ag surface*. The Journal of Chemical Physics, **138**, 071101.
- [119] SCHLAUP, C; FRIEBEL, D.; BROEKMANN, P.; WANDEL, K. (2008): *Potential dependent adlayer structures of a sulfur–covered Au (111) electrode in alkaline solution: An in situ STM study*. Surface Science, **602**, 864.
- [120] SCHLAUP, CHRISTIAN; WANDEL, KLAUS (2015): *In–situ STM study of sulfide adsorption on Au(100) in alkaline solution*. Surface Science, **631**, 165.
- [121] SCHRÖER, DIRK (2016): *Gold arrandee™ / Au(111)*. <http://arrandee.com/our-products/gold-on-glass.html>, consultado el 23 de Enero de 2016.
- [122] ŚLUSARSKI, T.; KOSTYRKO, T. (2009): *An Effective Hamiltonian for Sulfur Adsorption at Au(100) Surface*. Surface Science, **603**, 1150.
- [123] SNEGIR, SERGII V.; YU PEI; MAUREL, FRANÇOIS; KAPITANCHUK, OLEKSIY L.; MARCHENKO, ALEXANDR A.; LACAZE, EMMANUELLE (2014): *Switching at the Nanoscale: Light– and STM–Tip–Induced Switch of a Thiolated Diarylethene Self–Assembly on Au(111)*. Langmuir, **30**, 13556.
- [124] SYMON, KEITH R. (1970): *Mecánica*. Aguilar, Madrid.
- [125] TALLEY, MICHAEL A. (2010): *Theory of Shock and Vibration Isolation*, en: PIERSOL, ALLAN G.; PÁEZ, THOMAS L. (eds.): *Harris’ Shock and Vibration Handbook*, 6ed. McGraw–Hill, Nueva York.
- [126] TERSOFF, J.; HAMANN, D. R. (1983): *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters, **50**, 1998.
- [127] TEXAS INSTRUMENTS (1995): *TL081, TL081A, TL081B, TL082, TL082A, TL082B, TL082Y, TL084, TL084A, TL084B, TL084Y*. *JFET–Input Operational Amplifiers*. Texas Instruments, Dallas.
- [128] TOMITORI MASAHIKO (2007): *Scanning Tunneling Microscopy*, en: MORITA S. (ed.): *Roadmap of Scanning Probe Microscopy*. Springer, Berlín.

- [129] ULMAN, ABRAHAM (1996): *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chemical Review, **96**, 1533.
- [130] VELA, M. E.; MARTIN, H.; VERICAT, C.; ANDREASEN, G.; HERNÁNDEZ CREUS, A.; SALVAREZZA, R. C. (2000): *Electrodesorption Kinetics and Molecular Interactions in Well-Ordered Thiol Adlayers On Au(111)*. Journal of Physical Chemistry B, **104**, 11878.
- [131] VERICAT, C.; ANDREASEN, G.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. (2000): *Dynamics of Potential-Dependent Transformations in Sulfur Adlayers on Au(111) Electrodes*. Journal of Physical Chemistry B, **104**, 302.
- [132] VERICAT, C.; VELA, M. E.; ANDREASEN, G.; SALVAREZZA, R. C.; VÁZQUEZ, L.; MARTÍN-GAGO, J. A. (2001): *Sulfur-Substrate Interactions in Spontaneously Formed Sulfur Adlayers on Au(111)*. Langmuir, **17**, 4919.
- [133] VERICAT, C.; VELA, M. E.; ANDREASEN, G.; SALVAREZZA, R. C.; BORGATTI, F.; FELICI, R.; LEE T.-L.; RENNER, F.; ZEGENHAGEN, J.; MARTÍN-GAGO, J. A. (2003): *Following Adsorption Kinetics at Electrolyte/Metal Interfaces through Crystal Truncation Scattering: Sulfur on Au(111)*. Physical Review Letters, **90**, 075506.
- [134] VERICAT, C.; VELA, M. E.; GAGO, J.; SALVAREZZA, R. C. (2004): *Sulfur electroadsorption on Au(1 1 1)*. Electrochimica Acta, **49**, 3643.
- [135] VERICAT, C.; VELA, M. E.; BENÍTEZ, G. A.; MARTÍN GAGO, J. A.; TORRELLES, X.; SALVAREZZA, R. C. (2006): *Surface characterization of sulfur and alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)*. Journal of Physics: Condensed Matter, **18**, R867.
- [136] WALLEN, HOLLY; LIU DA-JIANG; OH JUNEPYO; LIM HYUNSEOB; EVANS, J. M.; KIM YOUSOO; THIEL, P. A. (2015): *Self-organization of S adatoms on Au(111): $\sqrt{3}R30^\circ$ rows at low coverage*. The Journal of Chemical Physics, **143**, 014704.
- [137] WALLEN, HOLLY; LIU DA-JIANG; OH JUNEPYO; YANG HYUN JIN; KIM YOUSOO; THIEL, PATRICIA A. (2015): *Long-Range Displacive Reconstruction of Au(110) Triggered by Low Coverage of Sulfur*. The Journal of Physical Chemistry C, **119**, 21000.

- [138] WALEN, HOLLY; LIU DA–JIANG; OH JUNEPYO; YANG HYUN JIN; KIM YOUSOO; THIEL, P. A. (2016): *Identification of S–Au Complexes on Au(100)*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 4891.
- [139] WANG JUNTING; GE WEIFENG; HOU YUBIN; LU QINGYOU (2015): *Scanning tunneling microscopy evidences for surface electron scattering by underlying atoms*. *Carbon*, **84**, 74.
- [140] WANG DONG; WAN LI–JUN; BAI CHUN–LI (2010): *Formation and structural transition of molecular self–assembly on solid surface investigated by scanning tunneling microscopy*. *Materials Science and Engineering R*, **70**, 169.
- [141] WATTS, JOHN F.; WOLSTENHOLME, JOHN (2003): *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, Chichester.
- [142] WIESENDANGER, ROLAND (1994): *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [143] WONG H. S.; DURKAN, C. (2012): *Shifting atomic patterns: on the origin of the different atomic–scale patterns of graphite as observed using scanning tunnelling microscopy*. *Nanotechnology*, **23**, 185703.
- [144] WROCHEM, FLORIAN VON; GAO DEQING; NOTHOFFER, HEINZ–GEORG; NELLES, GABRIELE; WESSELS, JURINA M. (2010): *Efficient electronic coupling and improved stability with dithiocarbamate–based molecular junctions*. *Nature Nanotechnology*, **5**, 618.
- [145] YU MIAO; ASCOLANI, H.; ZAMPIERI, G.; WOODRUFF, D. P.; SATTERLEY, C. J.; JONES, ROBERT G.; DHANAK, V. R. (2007): *The Structure of Atomic Sulfur Phases on Au(111)*. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10904.
- [146] ZHAO AIDI; TAN SHIJING; LI BIN; WAN BING; YANG JINGLONG; HO J. G. (2013): *STM tip–assisted single molecule chemistry*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 12428.