

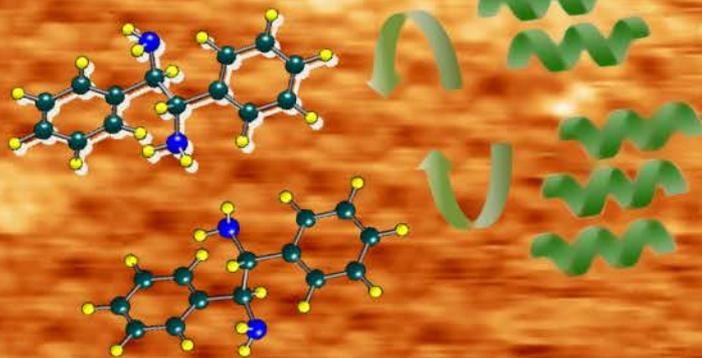
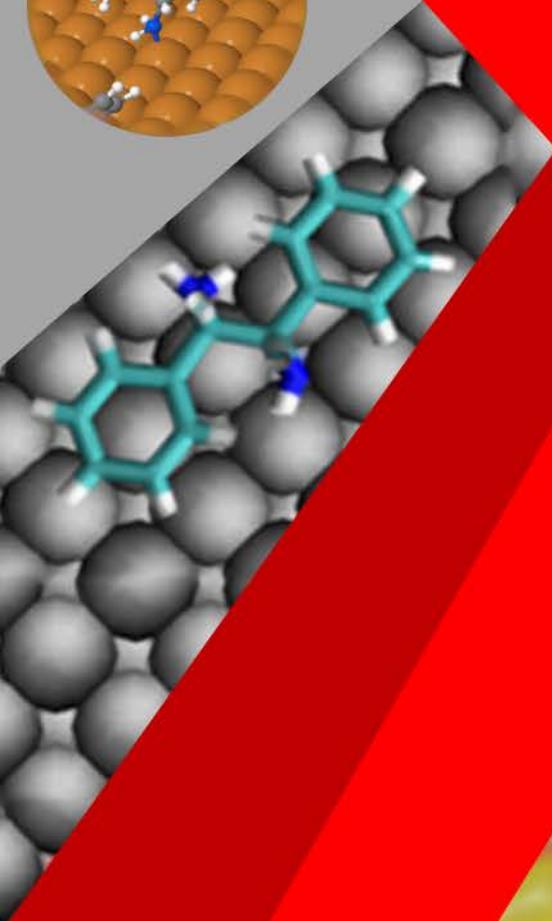
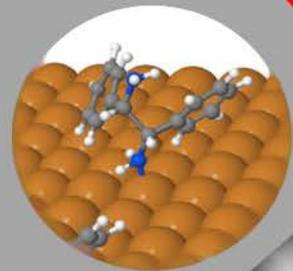


Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

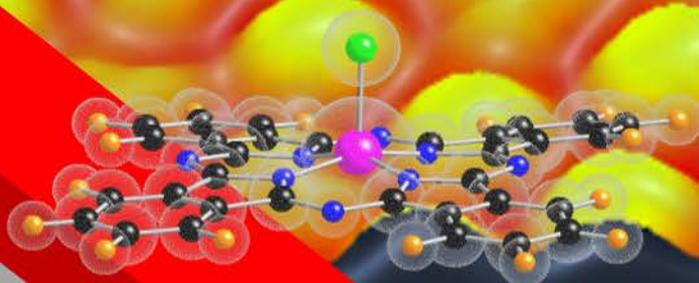


*Descripción a Nivel Molecular de
Propiedades Estructurales y Electrónicas
en Interfases Orgánicas*

P. Rogger Palacios Rivera



ICMAB



*Descripción a Nivel Molecular de
Propiedades Estructurales y Electrónicas en
Interfases Orgánicas*

Percy Rogger Palacios Rivera

Tesis Doctoral

*Departament de Física, Facultat de Ciències
Programa de Doctorat en Ciència de Materials
Universitat Autònoma de Barcelona*

Supervisoras: Dr. Esther Barrena y Prof. Carmen Ocal

Tutor: Dr. Javier Rodriguez-Viejo

*Tesis presentada para optar al grado de “Philosophiæ doctor” en Física, en el
Institut de Ciència de Materials de Barcelona. Desarrollada en el
[Physical Chemistry of Surfaces and Interfaces Group](#)*


Universitat Autònoma de Barcelona

*“A todos los años pasados y a todos los años venideros”... a la vida
prpr*

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los proyectos MAT2013-47869-C4-1-P, MAT2016-77852-C2-1-R y MAT2015-68994-REDC del programa “Severo Ochoa” para centros de excelencia en I+D (SEV-2015-0496). En particular, con el apoyo financiero del MINECO a través del programa estatal para la promoción del talento y su empleabilidad (BES-2014-067942).

Índice General

I	Primera Parte	1
1	Motivación y Objetivos	3
1.1	Organización de la Tesis	4
	Bibliografía	5
2	Introducción	7
2.1	Semiconductores Orgánicos	9
2.2	Adsorción en UHV	10
2.3	Interacciones Molécula–Sustrato y Molécula–Molécula	11
2.3.1	Fisisorción	11
2.3.2	Quimisorción	12
2.3.3	Balance Energético en la Interfase OSC/Metal	13
2.3.4	Heteroestructura Donor–Aceptor, de Moléculas Orgánicas	14
2.4	Microscopía de Barrido de Efecto Túnel (STM)	16
2.4.1	Principio de Funcionamiento	17
2.4.2	Teoría del STM	18
2.5	Microscopía de Fuerza Atómica en Modulación de Frecuencia (FM-AFM)	19
2.5.1	I_t en una Punta Oscilante	21
2.5.2	Equipo Combinado STM/FM-AFM	22
2.6	Fuerzas entre Punta y Muestra	24
2.6.1	Interacciones Químicas	25
2.6.2	Fuerzas de van der Waals	25
2.6.3	Fuerza Electrostática	26
2.7	Espectroscopias	27
2.7.1	Espectroscopia de Fuerza en Función de la Distancia	28
2.7.2	Espectroscopia de Corriente en Función de la Distancia	28
2.7.3	Espectroscopia de Fuerza en Función del Voltaje	29

2.8	Técnicas de Caracterización de Superficies	30
2.8.1	Difracción de Electrones de Baja energía (LEED)	30
2.8.2	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	31
2.8.3	Espectroscopia de Fotoelectrones Ultravioleta (UPS)	34
2.8.4	Estructura Fina Cerca del Borde de Absorción de Rayos X (NEXAFS) .	35
	Bibliografía	37
3	Detalles Experimentales	43
3.1	STM/FM-AFM SPM 150 Aarhus en UHV	44
3.1.1	Configuración del STM/FM-AFM.	45
3.1.2	Sensor Comercial Kolibri (Specs)	45
3.1.3	Calibración de la Amplitud de Oscilación	46
3.2	Preparación de Sustratos Limpios	47
3.2.1	Características de la Superficie Au(111)	49
3.3	Sublimación Directa de Capas Orgánicas	51
	Bibliografía	53
II	Segunda Parte	55
4	Autoensamblado Quiral de Estructuras Supramoleculares Enantiopuras	57
4.1	Introducción	58
4.2	Quiralidad y Moléculas Quirales	60
4.3	Manifestación Quiral Sobre Superficies	62
4.4	Difeniletildiamina (DPEDA) Sobre Cu(100)	64
4.4.1	Bajo Recubrimiento DPEDA ($\theta < 1ML$)	64
4.4.2	Alto Recubrimiento DPEDA ($\theta > 1ML$)	66
4.5	Simulaciones de Dinámica Molecular	73
4.6	Medidas NEXAFS en el Sistema DPEDA/Cu(100)	75
4.7	Conclusiones	78
	Bibliografía	79
5	Redistribución de Carga en Dipolos Moleculares Sobre Metales	85
5.1	Introducción	86
5.2	Ftalocianina de Cloro-Aluminio Sobre Cu(111) y Au(111)	89
5.2.1	ClAlPc/Cu(111)	89
5.2.2	ClAlPc/Au(111)	91

5.2.3	Espectroscopia- z Sobre una Molécula de ClAlPc	96
5.2.4	Cambio Local de Función de Trabajo	98
5.3	Modelo Teórico del Sistema ClAlPc/Au(111) por DFT	100
5.3.1	Imágenes STM Teóricas	100
5.4	Conclusiones	105
	Bibliografía	106
6	Heteroestructuras Orgánico-Donor/Orgánico-Aceptor (D/A)	113
6.1	Introducción	114
6.2	Resultados	117
6.2.1	C ₆₀ /Au(111)	117
6.2.2	C ₆₀ /ClAlPc/Au(111)	118
6.2.3	ClAlPc/C ₆₀ /Au(111)	124
6.2.4	ClAlPc/C ₆₀ /Cu(111)	125
6.3	Conclusiones	127
	Bibliografía	128
7	Ftalocianina Flúor-Aluminio (FAIPc) Sobre Au(111)	133
7.1	Introducción	134
7.2	Resultados	138
7.2.1	Orden Supramolecular del Sistema FAIPc/Au(111)	138
7.2.2	XPS, UPS: FAIPc/Au(111) y FAIPc/SiO ₂	143
7.3	Conclusiones	148
	Bibliografía	149
8	Estabilidad de C₆₀F₄₈ Sobre Superficies Metálicas	153
8.1	Introducción	154
8.2	Resultados Experimentales	157
8.2.1	C ₆₀ F ₄₈ /Au(111)	157
8.2.2	C ₆₀ F ₄₈ sobre Cu(111) y Ni(111)	159
8.2.3	Contenido de Flúor Sobre una Superficie	165
8.2.4	Función de Trabajo y Banda de Valencia de Interfases Molécula/Metal	167
8.3	Resultados de Dinámica Molecular (MD)	169
8.3.1	C ₆₀ F ₄₈ /Ni(111)	169
8.4	Conclusiones	175
	Bibliografía	177

9	Propiedades Estructurales y Electrónicas en Derivados de BTBT	183
9.1	Introducción	184
9.2	Resultados STM	187
9.2.1	BTBT-C8/Au(111)/Mica	187
9.2.2	BTBT-C8/Au(111)	189
9.2.3	BTBT-C8/Cu(111)	191
9.2.4	C8-BTBT-C8/Au(111)	192
9.2.4.1	Efecto del V_{bias} Sobre Imágenes STM	196
9.2.4.2	Imágenes a Altura Constante (h_{cte})	198
9.2.5	$C_{60}F_{48}$ /BTBT-C8/Au(111)	199
9.3	Resultados de Espectroscopias XPS/UPS y NEXAFS	199
9.3.1	C8-BTBT-C8/Au(111)	200
9.3.2	Desorción Térmica de C8-BTBT-C8/Au(111)	206
9.3.3	$C_{60}F_{48}$ /C8-BTBT-C8/Au(111)	208
9.3.4	C8-BTBT-C8/ $C_{60}F_{48}$ /Au(111)	209
9.3.5	$C_{60}F_{48}$ /BTBT-C8/Au(111)-Mica	211
9.4	Conclusiones	213
	Bibliografía	214
10	Conclusiones Generales	221
III	Tercera Parte	225
11	Agradecimientos	227
12	Acrónimos	231
12.1	Lista de Acrónimos (listado alfabéticamente)	232
13	Anexos	235
13.1	Quiralidad Supramolecular Enantiopuras	236
13.1.1	Simulaciones de Dinámica Molecular	236
13.1.1.1	Detalles Computacionales	236
13.1.1.2	Protocolos de Simulación	236
13.1.1.3	Energía Libre de Adsorción	237
13.1.2	Enantiómeros DPEDA en Fase Gas	238
13.2	Dipolos Moleculares Sobre Metales	243
13.2.1	Cálculos DFT para el Sistema ClAlPc/Au(111)	243

13.2.1.1	Detalles Computacionales	243
13.2.1.2	Cálculo de Diferentes Energías de Adsorción	243
13.2.1.3	Imágenes STM Teóricas	245
13.3	$C_{60}F_{48}$ Sobre Metales	247
13.3.1	Detalles Técnicos y Metodología para MD	247
	Bibliografía	249

I

Primera Parte

Capítulo 1

Motivación y Objetivos

En la actualidad, conseguir de un modo eficiente materiales de baja dimensionalidad, en los que poder controlar las propiedades a diferentes escalas, es de gran interés tanto básico como tecnológico. Ambas visiones se unen en el campo de la nanociencia y la nanotecnología gracias a estrategias bottom-up (de abajo a arriba). Tal es el caso del ensamblaje molecular, que permite obtener, a través de la auto-organización y métodos de crecimiento, sistemas de relativa complejidad a partir de pequeñas moléculas. La versatilidad de las propias moléculas (grupos funcionales y configuración) da lugar a una innumerable variedad de posibilidades. El estudio a escala nanométrica de las superficies de estos materiales es posible gracias al desarrollo y avance de técnicas, como las microscopias de fuerza atómica (AFM) y la de efecto túnel (STM), que proporcionan herramientas necesarias para manipular y crear objetos nanométricos, aprovechables de manera útil en aplicaciones de nanotecnología.¹

Las capas moleculares de semiconductores orgánicos son, hoy por hoy, los principales candidatos para sustituir a los semiconductores inorgánicos tradicionales en diferentes áreas y aplicaciones tecnológicas,² debido a sus atractivas propiedades electrónicas, ópticas, versatilidad y bajo coste. En este sentido, la optimización de la interfase orgánico-metal tiene una gran importancia en casi todos los aspectos del rendimiento de los dispositivos.

La complejidad de la interfase metal-orgánico involucra cuestiones fundamentales importantes como dipolos de interfase, transferencia de carga, reactividad química, alineación de niveles de energías, etc.³⁻⁵ Por otro lado, las propiedades estructurales y electrónicas de la interfase orgánico-orgánico son de vital importancia para el funcionamiento eficiente de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs),^{6,7} y dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVs).^{8,9}

Uno de los retos para la optimización de la energía fotovoltaica orgánica, es conocer las condiciones a escala molecular de interfases que favorecen la disociación del excitón en la inter-

fase orgánica–orgánica (donor(D)/aceptor(A)) y que permiten un posterior eficiente transporte de carga hacia los electrodos. En este sentido múltiples estudios han puesto de manifiesto la importancia de las interacciones específicas en las interfases orgánico–orgánico (D/A) y orgánico/metal (metal=electrodo).

Por lo tanto, es necesario utilizar metodologías experimentales que permitan investigar, a escala molecular, el grado de implicación de factores químicos y estructurales, en la generación de carga eléctrica y en los procesos de colección en los electrodos. Esta necesidad ha motivado los objetivos generales de la presente tesis: el estudio e investigación de las propiedades estructurales y electrónicas de la interfase orgánico–metal, así como de heteroestructuras orgánico–orgánico (D/A) a nivel molecular. Para ello se ha empleado un microscopio combinado STM/FM-AFM en UHV, que permite medir con resolución molecular y/o sub-molecular la estructura local, así como las espectroscopias de fotoelectrones de rayos X (XPS) o la de ultravioleta (UPS) y medidas de la estructura fina cerca del borde de absorción de rayos X (NEXAFS) en función de la polarización. El objetivo final es proporcionar una descripción a escala molecular de las interfases orgánico–metal y orgánico–orgánico que sirva como guía para el diseño de nuevos materiales basados en capas moleculares orgánicas y para la posible mejora de la eficiencia de dispositivos.

Más específicamente, la investigación está centrada en preparar, crecer, caracterizar y modelizar interfases orgánicas, basadas en moléculas orgánicas de interés como sistema donador o aceptor. Su estudio sobre diferentes superficies monocristalinas como Au, Ag, Cu y Ni, permite la influencia de la interacción orgánico–metal, así como las propiedades electrónicas a nivel local.

1.1 Organización de la Tesis

En una primera parte, se hace una introducción de los principales conceptos teóricos y descripción de: materiales orgánicos, STM/FM-AFM y técnicas complementarias usadas.

En la segunda parte se presentan los resultados experimentales y/o cálculos teóricos en algunos casos. El capítulo 4, tiene como objetivo investigar la manifestación de la quiralidad a diversos niveles de organización molecular como producto del autoensamblaje sobre Cu(100) de los enantiómeros de la molécula difeniletildiamina. Seguidamente, en el capítulo 5, se explora la transferencia de la organización quiral, estructura y distribución de la densidad electrónica, y el efecto de los dipolos moleculares en la función de trabajo para capas moleculares ordenadas de la ftalocianina de cloro-aluminio (ClAlPc) sobre superficies (111) de Au y Cu. En el capítulo 6, se expande la investigación de las moléculas orgánicas ClAlPc (D) combinándolas con fullerenos

C_{60} (A) sobre Au(111) para investigar las heterouniones de tipo D/A, como el orden y la orientación molecular pueden influir y afectar la adsorción y la auto-organización de los C_{60} sobre el sistema ClAlPc/Au(111).

Por otro lado, en el capítulo 7 se estudian las propiedades estructurales de las ftalocianinas de flúor-aluminio (FAIPc) sobre la superficie de Au(111). En el capítulo 8, se deposita el fullereno fluorado $C_{60}F_{48}$ (acceptor que se usa como dopante tipo p en dispositivos) sobre superficies metálicas (111), para investigar la estructura electrónica de las moléculas, la alineación los niveles energéticos en la interfase molécula-metal, y los mecanismos que afectan al grado de estabilidad de la especie química sobre las diferentes superficies, más (Cu y Ni), o menos reactivas (Au). En el capítulo 9 se investigan las propiedades estructurales y electrónicas (usando radiación sincrotrón) de las moléculas de tipo donador octil benzotieno benzotiofeno (BTBT-C8) y dioctil benzotieno benzotiofeno (C8-BTBT-C8) tras ser depositadas sobre la superficie de Au(111). Para finalizar, se ha estudiado la heterounión orgánico-orgánico tras incorporar el acceptor $C_{60}F_{48}$ como dopante molecular. En el capítulo 10 se dan las conclusiones generales.

Por último, la tercera parte de la tesis, incluye los agradecimientos, una lista de acrónimos usados y anexos.

Bibliografía

- [1] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986, ([DOI:10.1063/1.96937](https://doi.org/10.1063/1.96937)).
- [2] J. Fraxedas, “Perspectives on thin molecular organic films,” *Advanced Materials*, vol. 14, no. 22, pp. 1603–1614, 2002, ([DOI:10.1002/1521-40952002111](https://doi.org/10.1002/1521-40952002111)).
- [3] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, “Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces,” *Advanced Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, 1999, ([DOI:10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199906\)118605](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199906)118605)).
- [4] J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn, “Energetics of metal-organic interfaces: new experiments and assessment of the field,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 64, no. 1, pp. 1–31, 2009, ([DOI:10.1016/j.mser.200812001](https://doi.org/10.1016/j.mser.200812001)).
- [5] Y. Gao, “Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 3, pp. 39–87, 2010, ([DOI:10.1016/j.mser.201001001](https://doi.org/10.1016/j.mser.201001001)).
- [6] N.-C. Chang, C.-T. Tsai, W.-L. Huang, S.-Y. Chu, and P.-C. Kao, “Investigation of the impact and mechanisms of changes in the process evaporation rate in high efficiency exciplex-based OLEDs,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 854, p. 157127, 2021 (in progress), ([DOI:10.1016/j.jallcom.2020.157127](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157127)).
- [7] F. Huang, H. Liu, X. Li, and S. Wang, “Highly efficient hole injection/transport layer-free OLEDs based on self-assembled monolayer modified ITO by solution-process,” *Nano Energy*, vol. 78, p. 105399, 2020, ([DOI:10.1016/j.nanoen.2020.105399](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105399)).
- [8] J. Liu, Y. Cui, Y. Zu, C. An, B. Xu, H. Yao, S. Zhang, and J. Hou, “Organic photovoltaic cells for low light applications offering new scope and orientation,” *Organic Electronics*, vol. 85, p. 105798, 2020, ([DOI:10.1016/j.orgel.2020.105798](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105798)).
- [9] M. A. Fusella, Y. L. Lin, and B. P. Rand, “20-Organic photovoltaics (OPVs): device physics,” in *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices (Second Edition)* (O. Ostroverkhova, ed.), Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, ch. 20, pp. 665–693, Woodhead Publishing, second edition ed., 2019, ([DOI:10.1016/B978-0-08-102284-9.000206](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102284-9.000206)).

Capítulo 2

Introducción

2.1	Semiconductores Orgánicos	9
2.2	Adsorción en UHV	10
2.3	Interacciones Molécula–Sustrato y Molécula–Molécula	11
2.3.1	Fisisorción	11
2.3.2	Quimisorción	12
2.3.3	Balance Energético en la Interfase OSC/Metal	13
2.3.4	Heteroestructura Donor–Aceptor, de Moléculas Orgánicas	14
2.4	Microscopía de Barrido de Efecto Túnel (STM)	16
2.4.1	Principio de Funcionamiento	17
2.4.2	Teoría del STM	18
2.5	Microscopía de Fuerza Atómica en Modulación de Frecuencia (FM-AFM)	19
2.5.1	I_t en una Punta Oscilante	21
2.5.2	Equipo Combinado STM/FM-AFM	22
2.6	Fuerzas entre Punta y Muestra	24
2.6.1	Interacciones Químicas	25
2.6.2	Fuerzas de van der Waals	25
2.6.3	Fuerza Electroestática	26
2.7	Espectroscopias	27
2.7.1	Espectroscopia de Fuerza en Función de la Distancia	28
2.7.2	Espectroscopia de Corriente en Función de la Distancia	28
2.7.3	Espectroscopia de Fuerza en Función del Voltaje	29
2.8	Técnicas de Caracterización de Superficies	30

2.8.1	Difracción de Electrones de Baja energía (LEED)	30
2.8.2	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	31
2.8.3	Espectroscopia de Fotoelectrones Ultravioleta (UPS)	34
2.8.4	Estructura Fina Cerca del Borde de Absorción de Rayos X (NEXAFS)	35
	Bibliografía	37

2.1 Semiconductores Orgánicos

Los semiconductores orgánicos (OSC) basados en moléculas pequeñas, tienen una serie de propiedades que han potenciado su uso en energía fotovoltaica, diodos emisores de luz (OLEDs, organic light-emitting diodes¹) y transistores de efecto de campo (OFETs, organic field-effect transistor²), constituyendo actualmente una alternativa económica y ecológica a los dispositivos inorgánicos tradicionales. En semiconductores inorgánicos, las interacciones entre átomos vecinos y la estructura que forman, determinan la estructura de bandas. Los niveles ocupados y desocupados (bandas de conducción y valencia) y una débil interacción entre portadores y red cristalina, dan lugar a un transporte de carga que está descrito adecuadamente por ondas Bloch deslocalizadas. Frente a este escenario, en semiconductores orgánicos, los niveles de energía (ocupados y desocupados) están formados por orbitales moleculares localizados. En la mayoría de los OSC, los enlaces pi entre átomos de C usualmente forman el HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y el LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía). Las interacciones entre moléculas es de tipo van der Waals, con un pequeño solape entre funciones de onda electrónicas. Esto involucra un mecanismo muy diferente para el transporte de carga y generalmente una baja conductividad (las conductividades eléctricas de los OSC comúnmente se encuentran en el rango de 10^{-12} – $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente³). La estructura química de las moléculas orgánicas en sí mismas hace que algunos OSC sean favorables para la conducción de electrones o conducción por huecos. Ahora bien, como en el caso de los inorgánicos, en ocasiones se utiliza el dopaje (introduciendo iones o pequeñas moléculas) para modificar las propiedades electrónicas del OSC.⁴

Las propiedades de los OSC están fuertemente influenciadas por el entorno circundante. Las moléculas aisladas en la fase gaseosa tienen propiedades y geometría molecular similares a las moléculas solvatadas en solución, sin embargo, cuando se forman agregados sólidos de OSC, las propiedades dependen en gran medida de la organización de las moléculas dentro del agregado. Para OSC, los orbitales moleculares tienen contribuciones de un gran número de átomos dentro de la molécula. Esto da como resultado que la orientación específica entre las moléculas influyan en el acoplamiento de estos orbitales moleculares y cambien la eficiencia de la transferencia de carga de una molécula a otra, además de influir en el momento dipolar de transición y, por lo tanto, en la absorbancia y la intensidad de emisión y longitud de onda.^{5–7}

Tanto las interfases entre materiales orgánicos (orgánico/orgánico) como las formadas entre materiales orgánicos e inorgánicos (orgánico/inorgánico) son muy importantes en aplicaciones. En particular, las heterouniones OSC donador/ OSC aceptor (D/A) y los contactos OSC/metal llegan a determinar las propiedades de circuitos y dispositivos electrónicos donde los electrodos y las interfases entre capas múltiples de OSC son interfases necesarias.^{8–11}

Nuestras investigaciones a escala atómica y/o molecular están enmarcadas en el estudio de propiedades físicas y químicas en sistemas 2D orgánico-orgánico, orgánico-sustrato, así como sus propiedades estructurales y electrónicas. Para ello, utilizaremos principalmente la combinación de las microscopias de efecto túnel y la de fuerza atómica en modulación de frecuencia (STM/FM-AFM) en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y a temperatura ambiente (RT). La combinación de técnicas de sonda local (SPM) es poco frecuente y pretende proporcionar una correlación desacoplada entre estructura geométrica y electrónica. Investigamos la quiralidad sobre superficies a diversos niveles de organización molecular, de importancia en una posible selectividad de espín inducida por quiralidad; la función de trabajo (φ) y su modificación debido a la capa molecular; alineación de los niveles de energía; efecto de los dipolos moleculares y propiedades estructurales de interfases en heterouniones de tipo donor-aceptor. También se aborda la reactividad de los metales y el papel de su superficie en ciertas reacciones químicas. Las moléculas estudiadas son: los enantiómeros (R,R) y (S,S) de la molécula difeniletildiamina (DPEDA), ftalocianinas como cloro-aluminio (ClAlPc) y flúor-aluminio (FAlPc), fullereno C_{60} , fullereno fluorado $C_{60}F_{48}$, y las moléculas simétrica dioctil benzotieno-benzotiofeno (C8-BTBT-C8) y asimétrica octil benzotieno-benzotiofeno (BTBT-C8) (figura 2.1).

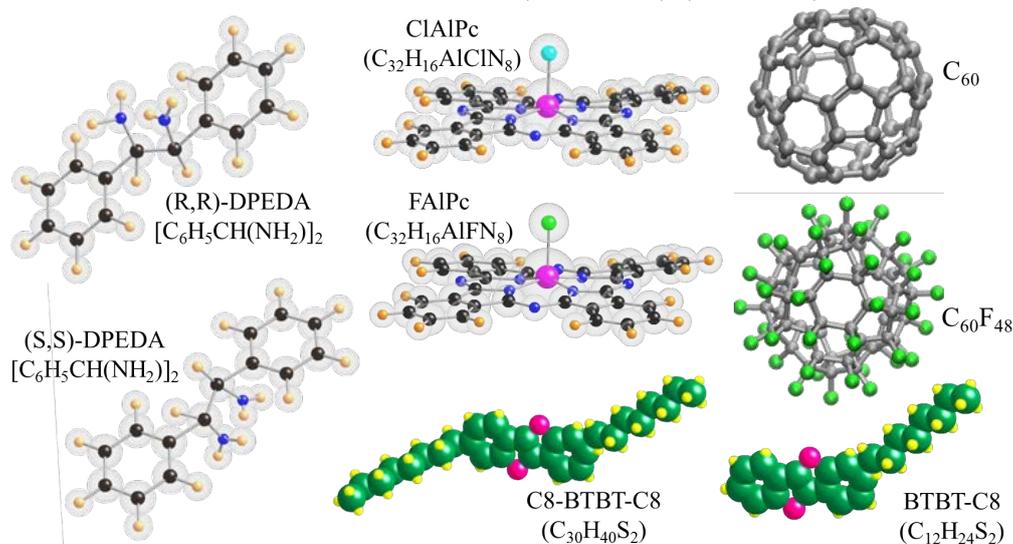


Figura 2.1: Representación de las moléculas usadas en los temas de investigación presentados en los capítulos experimentales (4, 5, 6, 7, 8 y 9) de esta tesis.

2.2 Adsorción en UHV

Cuando átomos, iones o moléculas de gases (adsorbatos), se adsorben a una superficie (adsorbente), la cantidad de adsorbato por unidad de superficie o recubrimiento (θ) superficial, se define como:

$$\theta = N_s/N, \quad (2.1)$$

donde N_s es el número de sitios ocupados por moléculas en la superficie y N el número total de sitios de adsorción en el sustrato. Para sistemas atómicos, N es numéricamente equivalente al número total de átomos de superficie del sustrato y $\theta = 1$ equivale a 1ML. Considerando la teoría cinética de los gases, la tasa de moléculas que llegan a la superficie (Z) a una presión y temperatura determinada, viene dada por:

$$Z = p/2\pi mkT \cdot cm^{-2}s^{-1}, \quad (2.2)$$

donde p es la presión ambiental (N/cm^2), m la masa molecular ($kg/molécula$), T la temperatura absoluta (K), y k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

En los diferentes sistemas investigados aquí, es importante lograr una buena caracterización a nivel atómico, por lo que se requiere UHV para minimizar contaminaciones en la superficie. En este sentido, veamos cómo influye el rango de las presiones en las que se trabaja.

La tasa de contaminación en una superficie depende de la probabilidad de adherencia S , ya que la molécula en fase gas puede colisionar con la superficie, sin adherirse. Para $S = 1$, podemos estimar a partir de las ecuaciones (2.1) y (2.2), el recubrimiento del contaminante típico como el CO ($MA = 28$) presente a RT (≈ 300 K) a una presión de 10^{-6} y 10^{-10} torr:

$$\begin{aligned} Z_{10^{-6}torr} &\approx 3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \\ Z_{10^{-10}torr} &\approx 3.82 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Se observa que cuanto más baja sea la presión, menor será la cantidad de moléculas CO que lleguen al sustrato. Si se supone una densidad atómica $d = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (típica de la mayoría de superficies), la tasa de contaminación superficial de CO a RT sería: Z/d , de donde se obtiene que 1ML de contaminación se forma en 2.6 s a 10^{-6} torr y en 7.3 h a 10^{-10} torr, dejando claro así, la importancia del UHV.

2.3 Interacciones Molécula–Sustrato y Molécula–Molécula

La adsorción es la primera etapa en el crecimiento de capas moleculares, en general se clasifica en una adsorción física (fisorción) o en una adsorción química (quimisorción), dependiendo de las interacciones molécula-sustrato.¹²

2.3.1 Fisorción

La fisorción (en ocasiones llamada adsorción de Van Der Waals), se da cuando las moléculas son retenidas sobre la superficie sólida mediante fuerzas atractivas de Van Der Waals (largo alcance). A temperatura ambiente la molécula no queda fija en un lugar específico de la superficie, y por ello es libre de trasladarse. La molécula fisorbida mantiene su identidad, aunque su geometría puede estar distorsionada. Las fuerzas de van der Waals no solo existen entre molécula y

sustrato, sino también entre moléculas. Las interacciones laterales son muy importantes para las moléculas fisisorbidas y pueden ser tan fuertes como la interacción molécula-sustrato. Además, la fisorción es menos específica que la quimisorción, por lo tanto, se pueden formar estructuras ordenadas que no tienen registro con el sustrato.

En la fisorción, la estructura electrónica de la molécula experimenta poco o ningún cambio. Sin embargo, cuando existen interacciones más fuertes, se pueden formar enlaces químicos reales entre la molécula y la superficie, y los orbitales moleculares de la molécula se pueden modificar sustancialmente. En tales casos, hablamos de quimisorción.^{13,14}

2.3.2 Quimisorción

En la quimisorción, la capa afectada tiene un grosor de una molécula ya que la reacción química (de naturaleza covalente o iónica) solo puede darse directamente con la superficie.¹⁴ Sobre sustratos metálicos como el Au, la Ag o el Cu, se encuentran todo el rango de las interacciones entre la fisorción y la quimisorción, dependiendo de las propiedades específicas de la superficie. La interacción con bandas anchas, como las bandas *s* o *p*, da lugar a un acoplamiento débil, que provoca un descenso y un ensanchamiento de los orbitales moleculares, mientras que la interacción de un nivel molecular con una banda metálica estrecha y más localizada, como una banda *d*, resulta en interacción más fuerte (debido a que el acoplamiento a la banda *d* del metal resulta atractiva, dado que los estados enlazante (de baja energía) y anti-enlazante (de alta energía), están por debajo de EF).¹³

Fisorción	Quimisorción
1. Implica una polarización entre la molécula y la superficie.	1. Implica una transferencia de carga (e^-) entre molécula y superficie.
2. Causado por fuerzas atractivas vdW o electrostáticas (dipolo).	2. Causado por la formación de enlaces químicos.
3. El Calor de adsorción es pequeño, aprox. del orden de $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.	3. El Calor de adsorción es grande, aprox. del orden de $20\text{-}100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. Es un proceso reversible.	4. Es un proceso irreversible.
5. Ocurre rápidamente a baja T.	5. Aumenta al subir la T.
6. Es proporcional a ΔP .	6. ΔP , no tiene tales efectos.
7. Da lugar a multicapas sobre superficies.	7. Afecta a monocapas sobre superficies.

Tabla 2.1: Comparación entre fisorción y quimisorción.^{13,14}

2.3.3 Balance Energético en la Interfase OSC/Metal

La alineación de los niveles de energía de un semiconductor orgánico sobre un metal es uno de los puntos clave en el funcionamiento de un dispositivo. Dado su importancia en las últimas décadas, numerosos estudios experimentales y teóricos han centrado sus esfuerzos en las propiedades electrónicas de la interfase metal–orgánico. Se han propuesto muchos modelos para describir la alineación de los niveles de energía, sin embargo, ninguno ha logrado describir de manera satisfactoria todos los sistemas posibles.

La estructura electrónica típica de una interfase metal–OSM se muestra en la figura 2.2 (a). Los niveles electrónicos importantes son el nivel de Fermi del metal (E_F), los orbitales moleculares ocupados de más alta energía y los orbitales moleculares desocupados de más baja energía del semiconductor, HOMO y LUMO (highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals), respectivamente. La función de trabajo del metal (φ_M), la energía de ionización (IE) y la afinidad electrónica (EA) del semiconductor se definen como la diferencia de energía entre el nivel de vacío (E_{vac}) respecto del nivel de Fermi del metal, y el HOMO o LUMO, respectivamente. φ_{Bn} y φ_{Bp} son las barreras de inyección de electrones y huecos.¹⁵

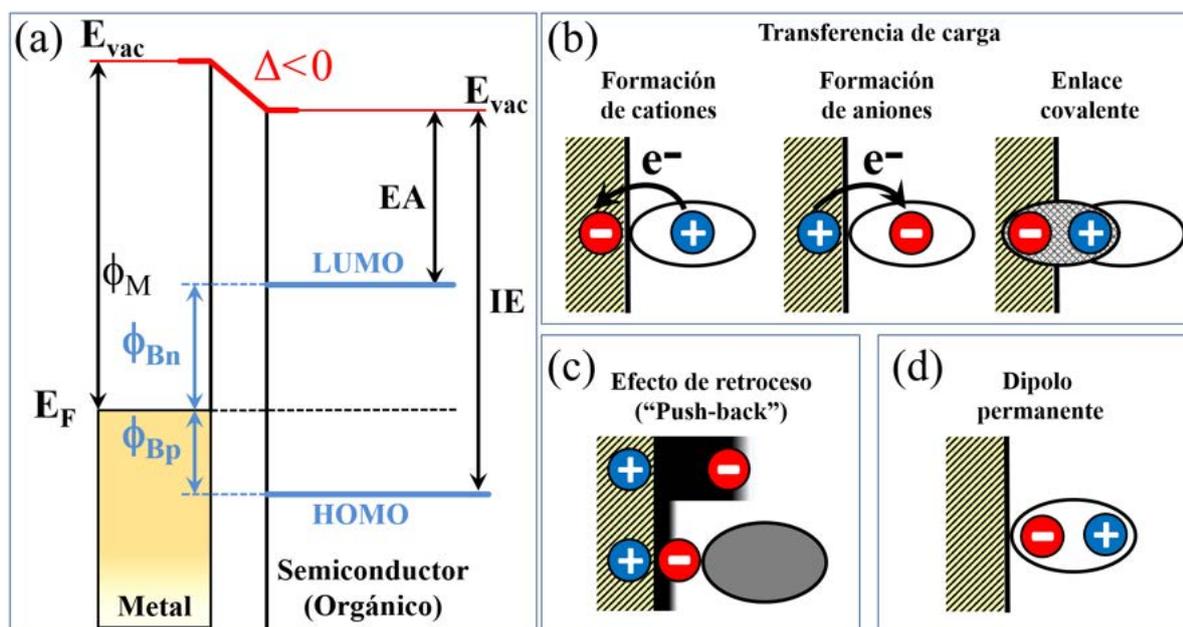


Figura 2.2: (a) Diagrama de energía de una interfase metal-orgánica. (b–d) Posibles orígenes físicos del dipolo de interfase: transferencia de carga desde la molécula (formación de cationes) o desde el metal (formación de aniones), formación de enlaces covalentes, efecto de constreñido ("Push-back" or "Pillow" effect) y dipolo permanente.^{8,15}

El cambio del nivel de vacío en la interfase está relacionado con el dipolo de interfase (Δ). Dependiendo de la interacción metal-orgánico, Δ puede tener diferentes orígenes físicos, algunos ejemplos se representan en la figura 2.2 (b–d).^{10,16} Puede ocurrir una transferencia de carga de la molécula a la superficie del metal (formación de cationes) o desde el metal a la molécula (formación de aniones) produciendo un equilibrio parcial de los potenciales químicos (niveles de Fermi) de la superficie metálica y de la molécula. La intensidad magnitud y la dirección de la transferencia de carga dependen de las propiedades estructurales y electrónicas del sistema metal-orgánico y normalmente van acompañadas de un reordenamiento estructural en ambos lados de la interfase. La interacción química, conduce a un reordenamiento de la estructura electrónica y depende en gran medida de la geometría de la molécula (figura 2.2 (b)).

El efecto de compresión o contracción de la densidad electrónica del sustrato (“Push-back” or “Pillow” effect) (figura 2.2 (c)) es uno de los efectos más importantes en sistemas metal-orgánicos.^{8,15,17,18} Cuando una molécula se deposita sobre una superficie metálica, la repulsión de Coulomb entre su densidad electrónica y los electrones del metal da lugar a una reducción de la transmisión de la función de onda del electrón de la superficie hacia el vacío. Este fenómeno reduce considerablemente la función de trabajo del metal, dando la apariencia de un dipolo de interfase, y permanece esencialmente constante para recubrimientos más altos.

El dipolo de interfase viene dado por el balance de los mecanismos involucrados: interacciones químicas (transferencia de carga y formación de enlaces), efecto push-back y efectos de polarización. Si bien el efecto push-back siempre conduce a una disminución local de la función de trabajo del metal, las otras dos contribuciones pueden presentarse en ambas direcciones.

Otra contribución adicional es el efecto de dipolo permanente que presentan algunas moléculas (figura 2.2 (d)). Estos dipolos crean un potencial electrostático que puede ser utilizado para cambiar la función de trabajo de manera controlada (aunque el efecto del dipolo ha sido ampliamente explorado en SAMs su efecto en OSC ha sido menos investigado y puede inducir un cambio relativo de los niveles moleculares con respecto al metal).^{19,20} No solo las moléculas polares tienen un dipolo permanente, algunas moléculas no polares pueden sufrir cambios polares por conformación tras la adsorción.

2.3.4 Heteroestructura Donor–Aceptor, de Moléculas Orgánicas

El alineamiento energético en interfases orgánico-orgánico juega un papel esencial en las células solares orgánicas (OSCs). En una célula solar inorgánica (ISCs), la separación de los huecos (h^+) y electrones (e^-), así como su transporte hacia sus respectivos electrodos, es producto de la caída de un potencial electrostático en la interfase entre los semiconductores tipo p (con portadores mayoritarios h^+) y tipo n (con portadores mayoritarios e^-). A diferencia, cuando se

ilumina un OSCs, se crean pares electrón–hueco unidos por interacción de Coulomb (excitón) (excitón $\equiv h^+ - e^-$). * La absorción por parte del aceptor A suele ser pequeña en comparación con la del donador D . Además, en las OSCs la energía de ligadura del excitón es más alta (del orden de cientos de meV) que la energía en ISC ($kT \approx 25$ meV). Por esto, es necesario una ruta especial para separar h^+ y e^- proporcionada en la interfase D/A .²¹ La diferencia de energía de los orbitales moleculares del D y A hace favorable la transferencia de carga del $LUMO_D$ al $LUMO_A$.

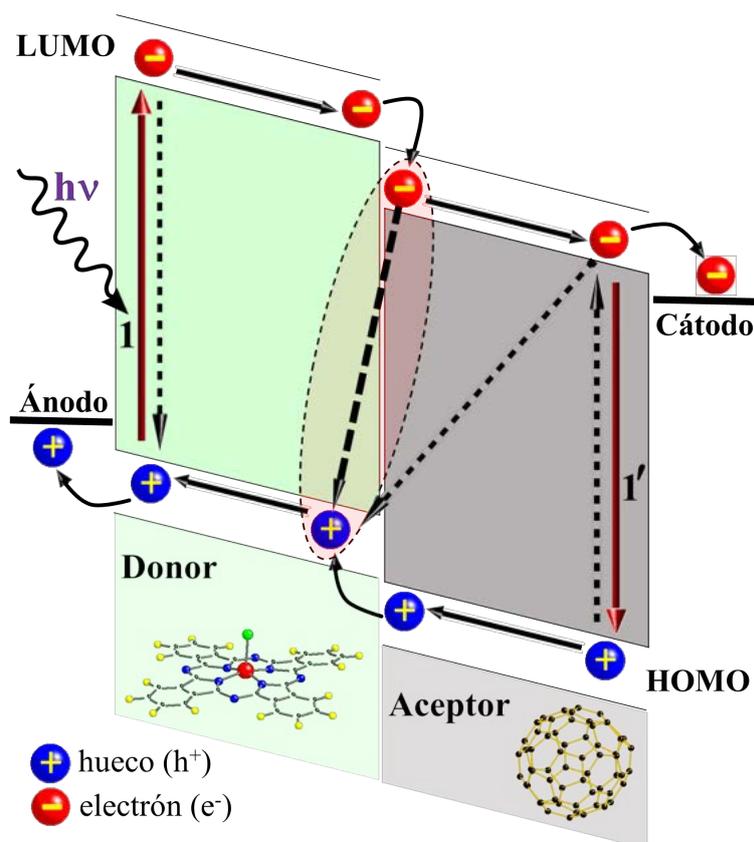


Figura 2.3: Principio de funcionamiento de la heteroestructura Donor–Aceptor, formada por las moléculas ClAlPc/C₆₀ en una célula solar orgánica.

La figura 2.3 muestra los procesos que se llevan a cabo en la generación de portadores de carga inducidos por fotones, donde en 1 y $1'$ se forman los excitones fotoinducidos en cada material. Por otro lado, mencionar que los portadores de carga separados, pueden recombinarse entre sí antes de ser recogidos por sus respectivos electrodos.^{26,27}

* Formalmente un excitón puede ser interpretado como el estado excitado de un sólido al absorber radiación (fotones, donde se crea el excitón), los e^- que están en el HOMO adquieren energía para saltar al LUMO, produciendo un h^+ de carga positiva en la banda de valencia. Este par $h^+ - e^-$ está sujeto a la interacción de Coulomb.^{22–25}

La diferencia entre los valores de energía del LUMO del aceptor y el HOMO del donador, determinan el llamado voltaje de circuito abierto, V_{OC} , el cual se define como el voltaje al que no fluye corriente a través de la celda solar iluminada, y es uno de los parámetros a optimizar para obtener una celda solar eficiente.²⁸ Varios estudios teóricos y experimentales han demostrado que las propiedades electrostáticas de la interfase D/A relacionada con la morfología, juegan un papel clave en la disociación del excitón.²⁹ Justificando así la gran importancia del estudio de estas estructuras a nivel molecular.

2.4 Microscopía de Barrido de Efecto Túnel (STM)

El Premio Nobel de 1986 en STM marcó una nueva era en la obtención de imágenes con una precisión suficiente para ver átomos individuales.^{30,31} En la actualidad, el STM es una técnica bien establecida para investigar estructuras y densidad de estados de superficies metálicas y semiconductoras en el espacio real con resolución atómica.

La invención del STM (Scanning Tunneling Microscope) se estableció después de resolver tres problemas que existieron por mucho tiempo en experimentos de microscopía.³² Primero, la de no poder mantener estable una distancia punta–muestra del orden de unos pocos ángstroms, en vacío. Segundo, la falta de mejora de los transductores piezoeléctricos utilizados para localizar y escanear la punta sobre la superficie. Tercero, y el más importante, el de encontrar una metodología que permitiera acercar la muestra a la punta, a distancias de separación de $\approx 5 \text{ \AA}$, sin dañar la punta o la muestra. En 1982, Binnig y Rohrer publicaban la primera observación del transporte de e^- por efecto túnel a través de un espacio vacío (gap) estable para diferentes voltajes de polarización punta–muestra.³³ El primer STM fue montado sobre una plataforma levitada magnéticamente para filtrar las oscilaciones mecánicas de alta frecuencia y resolver los problemas de vibración. Todo el sistema de vacío descansaba sobre un enorme banco sostenido por patas de aire. La aproximación gruesa fue lograda mediante un pequeño piezoeléctrico. El piezo descansaba sobre una placa de tres pies sujetos por un campo eléctrico alto para facilitar la elongación y contracción del sistema piezo–placa. La punta usada fue una de tungsteno, montada sobre un transductor piezoeléctrico para aproximarla hacia una superficie de platino. Este montaje experimental, permitió observar la dependencia exponencial de la corriente frente a la distancia de separación, en cuatro órdenes de magnitud, confirmando que se había logrado medir el efecto túnel en vacío. Poco después, Binnig y Rohrer mostraron el STM como un microscopio de resolución atómica con imágenes de escalones monoatómicos y reconstrucciones de las superficies $\text{CaIrSn}(110)$ y $\text{Au}(110)$.³⁴ Estos avances llevaron a Binnig y Rohrer al premio nobel de Física en 1986 “por el diseño del STM”.³⁵

2.4.1 Principio de Funcionamiento

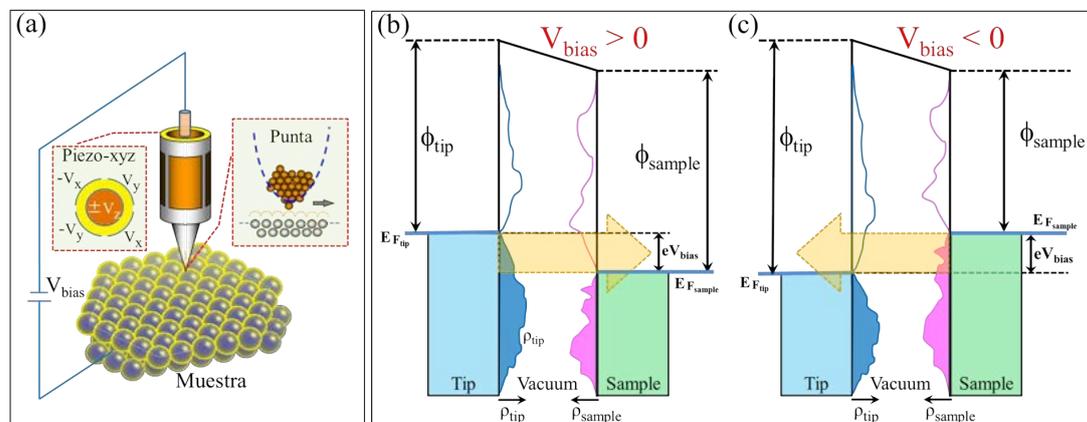


Figura 2.4: (a) Esquema del mecanismo de trabajo de un STM. (b–c) Diagramas de energía del efecto túnel entre punta y muestra aplicando V_{bias} de signo opuestos.

El principio de funcionamiento del STM se basa en el efecto túnel de la mecánica cuántica.³⁶ Una punta metálica muy afilada se acerca a una superficie metálica y se mantiene a una distancia de unos pocos Ångströms (típicamente 5-10 Å) (figura 2.4 (a)). Al aplicar una ΔV entre punta y muestra, se origina un flujo de electrones a través de la barrera, dando lugar a una corriente túnel (I_t) que decae exponencialmente con la distancia z entre punta y superficie.³³ Si se aplica un voltaje de polarización (V_{bias}) positivo a la muestra, los electrones de los estados ocupados de la punta, fluyen hacia los estados vacíos de la muestra en un rango de energía entre ($E_{F_{sample}}$) y ($E_{F_{sample}} + eV_{bias}$). Con un V_{bias} negativo, la dirección de los electrones se invierte, en este caso, desde los estados ocupados de la superficie hacia la punta (figura 2.4 (b-c)).³⁷ La punta escanea la superficie a lo largo de las direcciones x e y (plano de la superficie). Los movimientos finos en el plano de la punta (dirección z) se logran con materiales piezoeléctricos que se expanden y contraen aplicando un voltaje, por lo tanto, pueden ubicar la punta con precisión sobre la superficie.³⁸

Existen diferentes modos de exploración. En el modo de corriente constante, el circuito de retroalimentación ajusta la distancia entre punta y superficie en cada punto para mantener constante el valor de la I_t inicial. El registro de la retroalimentación aplicada al piezo en la dirección z en función de la posición lateral de la punta, da como resultado un mapa topográfico de la superficie. Otro modo alternativo es el llamado modo de altura constante. En este caso, el V_{bias} y la distancia punta-muestra se mantienen constantes durante la exploración bidimensional (figura 2.5). Las variaciones observadas en la I_t se representan como una imagen de la superficie. Para este modo, es necesario tener una superficie plana y el “drift” térmico compensado, de lo contrario, la punta podría estropearse al pasar por escalones o impurezas.

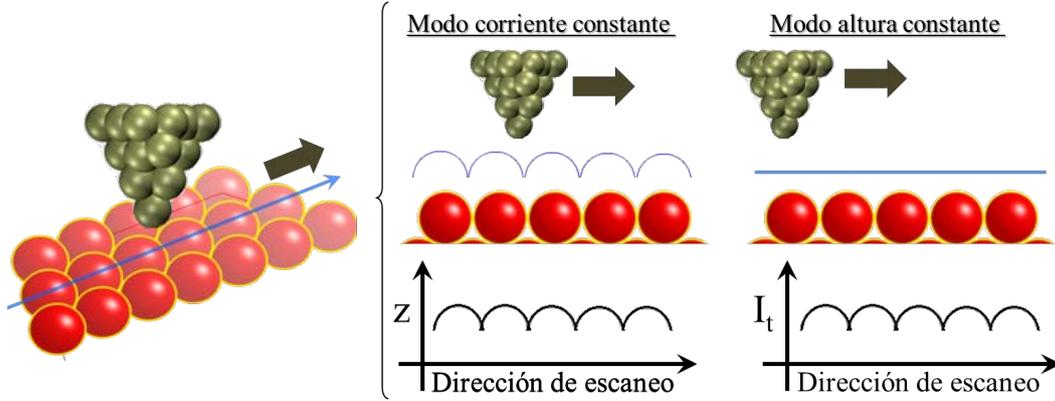


Figura 2.5: Modos de escaneo: corriente constante y altura constante

2.4.2 Teoría del STM

De acuerdo con el modelo generalizado de Tersoff-Hamann de una unión túnel STM con una punta esférica³⁹ basado en el formalismo de Bardeen,⁴⁰ la corriente que fluye entre los dos electrodos en la teoría de perturbación de primer orden se puede expresar como:

$$I \propto \frac{4\pi e}{\hbar} \exp^{-2kz} \int_{E_F}^{E_F + eV_{bias}} \rho_{tip}(E - eV_{bias}) \rho_{sample}(E) T(E, eV_{bias}) dE \quad (2.3)$$

donde $k = \sqrt{2m\varphi_{eff}}/\hbar$ es la longitud de decaimiento inverso dentro de la barrera con una función de trabajo local φ_{eff} y donde ρ_{tip} y ρ_{sample} representan, respectivamente, la densidad de estados de punta y muestra, $T(E, eV_{bias})$ es el coeficiente de transmisión. En una primera aproximación razonable para un “ V_{bias} ” pequeño, podemos asumir que ρ_{tip} y T , son constantes. En este supuesto, la I_t depende principalmente de la distancia punta-muestra y de ρ_{sample} .[⊗]

La adsorción de moléculas sobre un sustrato metálico, modifica su estructura electrónica dependiendo de la naturaleza de las interacciones molécula-sustrato.⁴¹ La densidad de estados total corresponde a la combinación de $\rho_{molecule}$ y ρ_{sample} . Los orbitales moleculares de moléculas libres consisten en resonancias delgadas similares a δ -Dirac, a determinados valores de energía (2.6 (a)). Cuando las moléculas se adsorben sobre una superficie, los niveles moleculares se desplazan y se ensanchan debido a las interacciones con el sustrato (figura 2.6).⁴² En casos de moléculas adsorbidas débilmente, la resonancia túnel a través del HOMO-LUMO se convierte en la contribución predominante a la corriente y la imagen de la topografía se asemeja a la forma espacial de los orbitales de moléculas libres.⁴³

[⊗] Normalmente, el coeficiente de transmisión se expresa como $T(z, E, eV_{bias}) = T(E, eV_{bias}) \times \exp^{-2kz}$. Aquí se han separado los términos para explicitar tal aproximación.

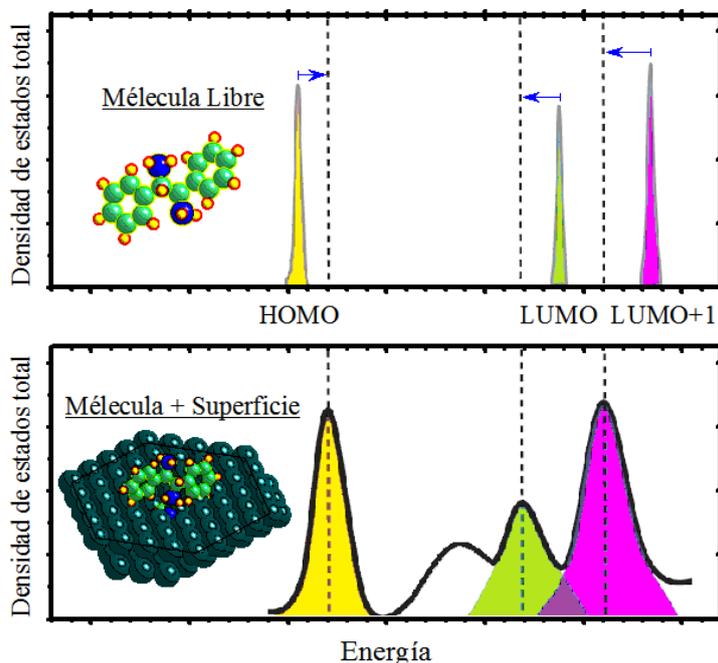


Figura 2.6: Modos de escaneo: corriente constante y altura constante

Por lo tanto, las imágenes STM no solo son mapas topográficos, sino que también incluyen información electrónica tanto de la molécula como de la superficie.

2.5 Microscopía de Fuerza Atómica en Modulación de Frecuencia (FM-AFM)

Binnig, Quate y Gerber publicaron el desarrollo del microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) en 1986.⁴⁴ El AFM es capaz de medir fuerzas ultra pequeñas (menos de $1 \mu\text{N}$) entre una punta y superficie, que consta de una micropalanca (o microcantilever en inglés) en cuyo extremo se sitúa la punta. Para poder obtener una imagen de la superficie hay que mantener constante la fuerza de interacción entre los átomos de la punta situada al extremo de la micropalanca y de la superficie de la muestra. Esto se consigue manteniendo constante la interacción punta–muestra por medio de la medida de la deflexión, amplitud o su frecuencia de oscilación (dependiendo del modo de medida). En función del parámetro o variable que se controle se operará en uno de los distintos modos de trabajo del AFM, como son el modo de contacto, modo de modulación de amplitud (AM-AFM) o en modo de modulación de frecuencia (FM-AFM).^{45,46} La ventaja del AFM frente a un STM, es que con un AFM se pueden realizar medidas sobre cualquier superficie, eléctricamente conductora o aislante. La frecuencia de resonancia de una micropalanca viene dada por:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad (2.4)$$

siendo k y m_0 , la constante de fuerza y la masa efectiva de la micropalanca, respectivamente.

En FM-AFM, la punta oscila a su frecuencia de resonancia (f_0) con una amplitud constante (A). Las interacciones punta–muestra provocan un cambio en la frecuencia de oscilación de la punta $\Delta f = f' - f_0$. Una interacción atractiva punta-muestra aumenta la f_0 y una interacción repulsiva la disminuye, como se puede observar en la figura 2.7 (a).

Por otro lado, para obtener la relación entre el Δf y la fuerza de interacción entre punta y muestra (F_{ts}), hay que considerar el sistema como un oscilador armónico simple (figura 2.7 (b–c)), donde la punta se trata como una masa efectiva m_0 unida a un resorte de rigidez k (ecuación (2.4)). El movimiento no perturbado del oscilador libre, dado por $q(t) = A \cos(2\pi f_0 t)$. Además la influencia de la interacción punta–muestra puede ser descrita mediante una aproximación simple, incorporando un resorte adicional (k_{ts}), que corresponde al gradiente de fuerza experimentado por la punta cerca de la muestra $k_{ts} = -\partial F_{ts}/\partial z$,^{46,47}. Para amplitudes de oscilación significativamente más pequeñas que la longitud de decaimiento de la interacción punta–muestra, se puede suponer que la amplitud es constante durante el ciclo de oscilación. Bajo esta consideración, la rigidez efectiva se convierte en $k' = k + k_{ts}$, como se ilustra en la figura 2.7 (b) y la frecuencia de oscilación de la micropalanca se convierte en la ecuación (2.5).

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{ts}}{m_0}} \quad (2.5)$$

El movimiento de la punta es descrito mediante un modelo de un oscilador armónico débilmente perturbado de rigidez efectiva k' . Si el gradiente de fuerza es mucho menor que la rigidez del resorte, $k_{ts} \ll k$, la raíz cuadrada en 2.5 puede aproximarse al orden más bajo de una serie de potencias $f(k_{ts})$ centrado en cero.

$$f = f_0 \sqrt{1 + \frac{k_{ts}}{k}} \approx f_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k_{ts}}{k} \right) \quad (2.6)$$

El Δf medido en FM-AFM es aproximadamente igual al gradiente de fuerza en la posición de la punta sobre el plano de la superficie. $\Delta f(z)$ se puede expresar como:

$$\Delta f(z) \approx -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ts}(z)}{\partial z} \quad (2.7)$$

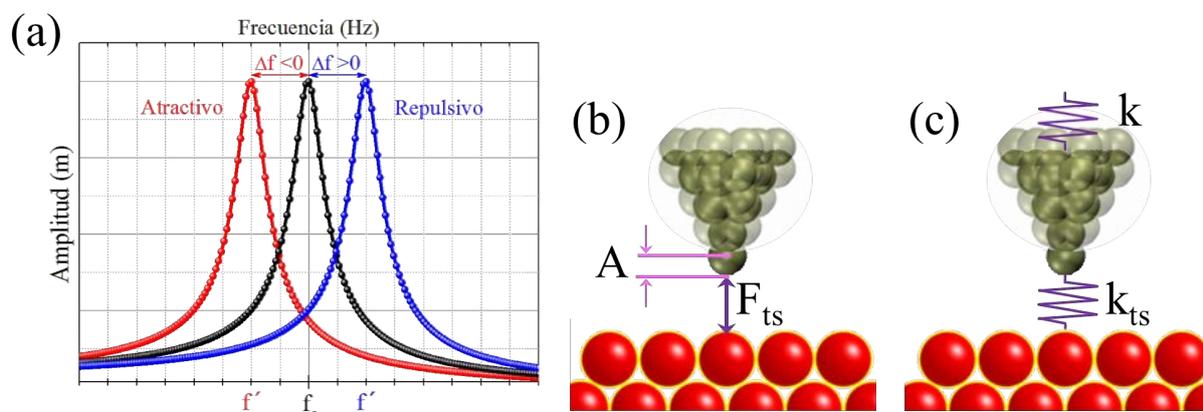


Figura 2.7: (a) Representación de $f(A)$ para una interacción punta–muestra, lejos de la superficie $\Delta f = 0$ Hz. La interacción punta–muestra atractiva (en rojo) y repulsiva (en azul), disminuyen ($\Delta f < 0$) y aumentan ($\Delta f > 0$) la frecuencia de resonancia, respectivamente. (b, c) Esquema punta–muestra en FM-AFM. La punta oscila a su frecuencia resonante f_0 , con una cierta amplitud A . (b) Interacción punta-muestra. (c) Punta unida a un resorte de rigidez k . La interacción punta-muestra se considera mediante un resorte adicional de rigidez k_{ts}

En esta tesis se ha utilizado un sensor piezoeléctrico de cuarzo utilizado en el modo resonante longitudinal (sensor Kolibri) que permite una oscilación de la punta en (sujeta en uno de los extremos del cuarzo y eléctricamente aislada para poder medir corriente túnel) un régimen de Ångstrom o sub-Ångstrom.

2.5.1 I_t en una Punta Oscilante

Debido a la oscilación de la punta, la corriente de túnel varía durante un ciclo de oscilación. El ancho de banda del conversor I–V de corriente túnel es mucho menor que la frecuencia de oscilación, por lo tanto, la corriente túnel medida corresponde a un promedio en el de tiempo de la oscilación ($\langle I(z, A) \rangle$), expresada de la forma:⁴⁸

$$\langle I(z, A) \rangle = I_0 M_1^{1/2}(-4kA) \exp(-2kz) = \frac{I_0}{\sqrt{4\pi kA}} \exp(-2kz), \quad (2.8)$$

donde $M_1^{1/2}$ es la función de Kummer. Cuando $kA \gg 1$ la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\langle I(z, A) \rangle = \frac{I_0}{\sqrt{4\pi kA}} \exp(-2kz) \quad (2.9)$$

La I_t absoluta se puede extraer aplicando el algoritmo descrito por Sader y Sugimoto.⁴⁹

2.5.2 Equipo Combinado STM/FM-AFM

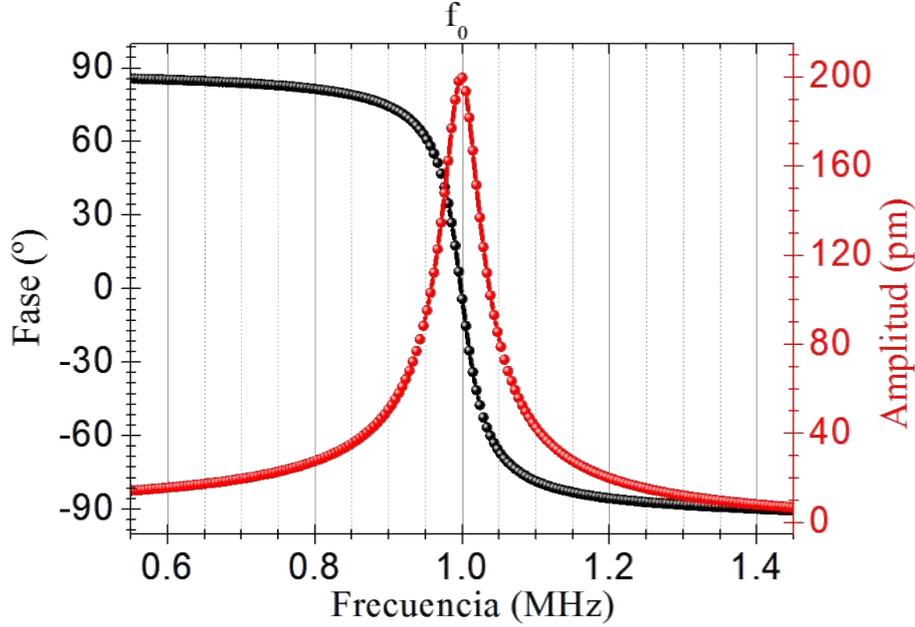


Figura 2.8: Amplitud y fase en función de la frecuencia de oscilación cuando la punta está lejos de la muestra. La frecuencia de resonancia f_0 , corresponde al valor de frecuencia cuando la amplitud es máxima.

Se necesitan seis parámetros para caracterizar un experimento mediante un STM/FM-AFM. Tres están determinados por la punta y los otros tres se pueden ajustar libremente.

1. **Constante de fuerza:** Para un resonador longitudinal (KolibriSensor), k se puede calcular a partir del ruido térmico.⁴⁶ Para el sensor Kolibri,⁵⁰ el valor típico es de k es ≈ 540 kN/m.
2. **Frecuencia de resonancia, f_0 :** se calcula experimentalmente efectuando un barrido de la amplitud A en función de f . La frecuencia de resonancia es el valor de frecuencia donde la amplitud es máxima (gráfico rojo en la figura 2.8). Este valor se calcula en cada experimento y para el sensor Kolibri la frecuencia de resonancia es ≈ 1 MHz.
3. **Factor de calidad, Q :** se define como la relación entre la energía almacenada en el sistema oscilante (E_{CL}) y la energía disipada en cada ciclo (ΔE_{CL}):

$$Q = 2\pi \frac{E_{CL}}{\Delta E_{CL}}, \quad (2.10)$$

Para el sensor Kolibri, el factor Q es ≈ 25000 en UHV.

4. **Amplitud de oscilación, A** : parámetro que se configura manualmente durante las adquisiciones de datos.
5. **Voltaje de polarización entre punta y muestra, V_{bias}** : en medidas en modo FM-AFM, es importante elegir un V_{bias} que compense la interacción electrostática entre punta y muestra. También es importante elegir un V_{bias} pequeño para minimizar la I_t al medir Δf y evitar el efecto “Phantom Force”.⁵¹⁻⁵³.
6. **Cambio de frecuencia (Δf) o corriente túnel (I_t)**: son los valores de referencia para la retroalimentación en FM-AFM (Δf) o STM (I_t).

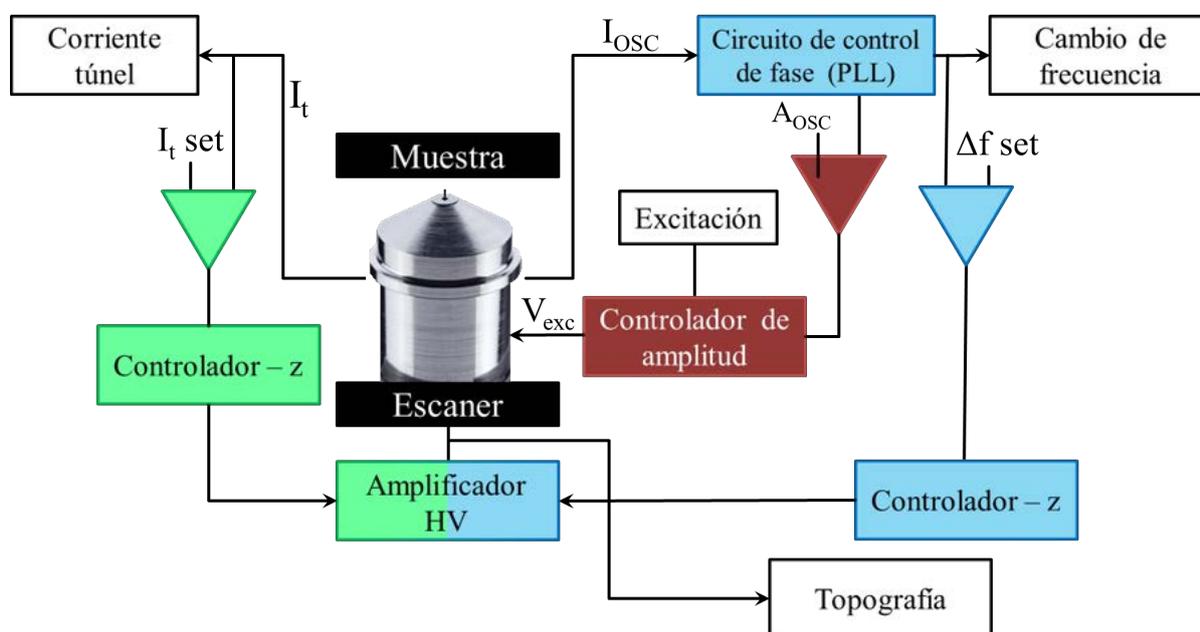


Figura 2.9: Circuitos de retroalimentación para sensor Kolibri en un equipo STM/FM-AFM. La retroalimentación STM se representa en el lado izquierdo (en verde) y la del FM-AFM al lado derecho. Las cuatro señales de salida: topografía, I_t , Δf y excitación (en blanco).

Los diferentes circuitos de retroalimentación en un equipo combinado STM/FM-AFM se representan en la figura 2.9. La retroalimentación STM se representa al lado izquierdo (cuadro verde) y la del FM-AFM al lado derecho. Se necesitan tres realimentaciones en el FM-AFM: circuito de control de fase (phase-locked loop, PLL en inglés) para mantener Δf constante (cuadro azul), retroalimentación de amplitud (cuadro rojo) y controlador z (cuadro azul).

Para mantener la oscilación del sensor de fuerza siempre en resonancia a una amplitud constante, se usa un circuito de control de fase (PLL). El circuito de retroalimentación de amplitud mantiene la amplitud constante, mediante la señal de excitación (A_{OSC}), la cual

aporta la información sobre la energía disipada. Ambas señales se amplifican y regresan a la punta libre, mientras que Δf sirve para controlar la distancia cuando se trabaja en modo AFM. El controlador z mantiene constante Δf (modo AFM) o I_t (modo STM).

Al elegir I_t o Δf como canales de retroalimentación z , se realizan respectivamente las imágenes topográficas en STM y FM-AFM. También es posible hacer imágenes a altura constante, es decir, con la retroalimentación z apagada. La información sobre la interacción punta–muestra se puede extraer del canal Δf , mientras que la información sobre la densidad de estados se puede extraer del canal I_t .

La estabilidad de la retroalimentación z en modo FM-AFM es menor que en modo STM debido a la relación no monótona de la fuerza con la distancia punta–muestra. La fuerza es atractiva a grandes distancias y repulsiva a distancias más cortas entre punta y muestra, lo que dificulta su funcionamiento con una retroalimentación z estable en modo FM-AFM.

2.6 Fuerzas entre Punta y Muestra

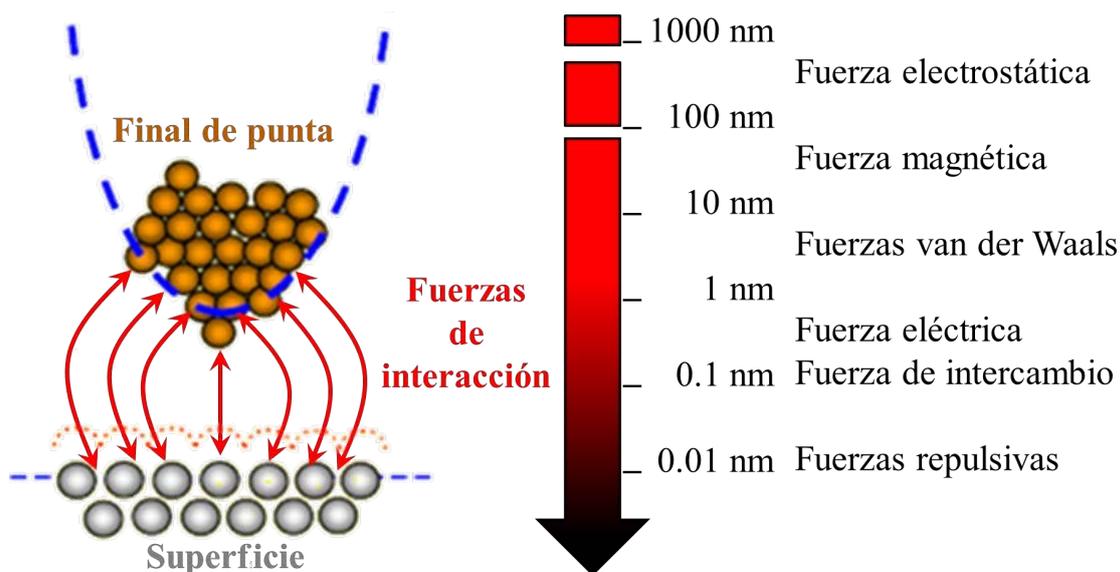


Figura 2.10: Representación esquemática de las fuerzas típicas de interacción punta–muestra, y los rangos aproximados a los que actúan.

La fuerza entre punta y muestra está compuesta por diferentes contribuciones y puede clasificarse por su rango y fuerza. En el vacío, las interacciones de largo alcance (hasta 100 nm) están compuestas por interacciones van der Waals, interacciones electrostáticas y magnéticas. A corto alcance (fracciones de nm) dominan las interacciones químicas. La figura 2.10 ilustra un esquema punta–muestra, y el rango en que actúan las fuerzas típicas entre punta y muestra.

2.6.1 Interacciones Químicas

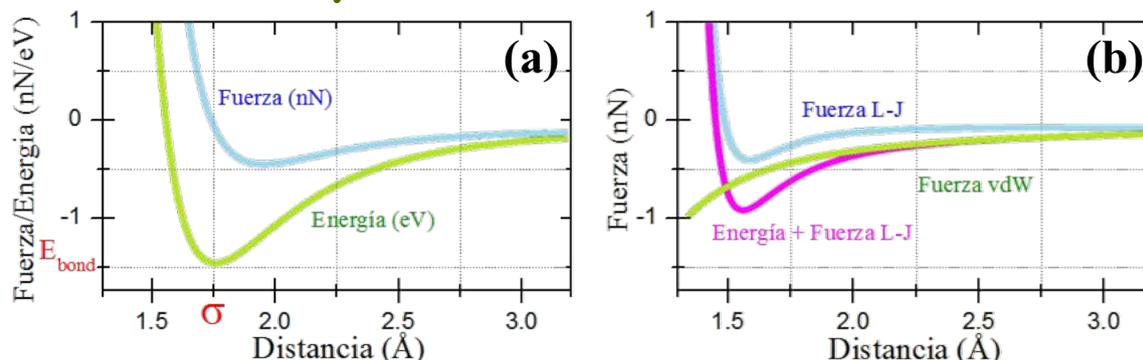


Figura 2.11: (a) Potencial de Lennard-Jones (verde) y la fuerza de Lennard-Jones en función de la distancia de dos átomos. σ y E_{bond} denotan la distancia de enlace y la energía de ligadura, respectivamente. (b) Fuerza de Lennard-Jones de a) y representación de la fuerza de van der Waals (verde, enfoque de Hamaker) y la suma de ambas (magenta).^{54,55}

La interacción química une fuertemente dos o más átomos para formar un enlace. En un enlace covalente (rango ≈ 0.1 – 0.2 nm) la fuerza de enlace puede estar entre 3–9 nN.⁵⁶ Las fuerzas químicas son difíciles de describir. Existen dos modelos empíricos utilizados comúnmente para describirlas: Potenciales de Morse y de Lenard-Jones. El potencial de Morse entre dos átomos se describe como:

$$V_{Morse} = -E_{bond} \left[2 \exp^{-k(z-\sigma)} - \exp^{-2k(z-\sigma)} \right], \quad (2.11)$$

donde E_{bond} es la energía del enlace, σ es la distancia de equilibrio para el enlace y k es la longitud de decaimiento (decay length). El potencial de Lenard-Jones se deduce por aproximación de la interacción entre dos átomos:

$$V_{LJ}(z) = E_{bond} \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (2.12)$$

El término $(\sigma^{12}z^{-12})$ es el término repulsivo y describe la repulsión de Pauli debido a la superposición del orbital del electrón. El término atractivo (σ^6z^{-6}) proviene de la interacción de van de Waals. La fuerza derivada del potencial de Lennard-Jones se muestra en la figura 2.11 (a) junto con la energía potencial.

2.6.2 Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals (vdW) son de largo alcance y tienen un origen complejo en el que se distinguen tres contribuciones:

- **Fuerza dipolo–dipolo:** presentes en moléculas que tienen dipolos permanentes que interactuarán mediante interacción electrostática.
- **Fuerzas dipolo–dipolo inducido:** el campo de un dipolo permanente induce un dipolo en un átomo o molécula no polar.

- **Fuerzas de dispersión:** de origen cuántico, se pueden entender como fluctuaciones instantáneas de carga en un átomo.

La fuerza de vdW entre punta y muestra es siempre atractiva. Considerando la punta como un modelo de una esfera de radio R , la fuerza vdW viene dada por:^{56,57}

$$F_{vdW}(z) = -\frac{HR}{6z^2} \quad (2.13)$$

donde H es la constante de Hamaker (10^{19} – 10^{20} J) que depende del tipo de material de punta y muestra, z es la distancia punta-muestra.⁵⁷ Para un determinado material punta-muestra, la fuerza de vdW depende de la distancia absoluta punta-muestra con una función determinada por la forma geométrica de la punta, siendo independiente del V_{bias} aplicado.

La figura 2.11 (b) muestra la fuerza vdW en función de la distancia para una punta considerada como una esfera de radio $R \approx 20 \text{ \AA}$ y $H \approx 3 \text{ eV}$ junto con la fuerza de Lennard-Jones y la suma de ambas. Como se puede ver, la fuerza vdW proporciona un gran fondo atractivo. Las fuerzas vdW más grandes desplazan el mínimo de fuerza a distancias z más pequeñas.

2.6.3 Fuerza Electroestática

La fuerza electrostática (F_{elec}) se genera por una diferencia de potencial entre una punta conductora y una muestra y tiene un origen capacitivo. La geometría punta-muestra puede describirse como un capacitor, donde la capacitancia depende de la distancia z punta-muestra ($C = C(z)$) y de la geometría de la punta:⁵⁸

$$F_{elec}(z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{bias} - V_{CPD})^2, \quad (2.14)$$

$$F_{elec}(z) = -\frac{\pi\epsilon_0 R}{z^2} (V_{bias} - V_{CPD})^2, \quad (2.15)$$

Donde la ecuación (2.15) corresponde a una punta esférica de radio R a una distancia de la superficie menor que R y donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, V_{bias} es el voltaje aplicado a la muestra y V_{CPD} es la diferencia del potencial de contacto (en inglés Contact Potential Difference, CPD) entre punta y muestra.

En la literatura se encuentran otras expresiones analíticas para aplicar otros modelos y geometrías de puntas más realistas.⁵⁹ Pero, la expresión (2.15) es ilustrativa para mostrar dos hechos importantes: primero, la fuerza electrostática tiene una dependencia parabólica con el V_{bias} ($F_{elec} \propto V_{bias}^2$). Segundo, durante un experimento la interacción electrostática se puede minimizar aplicando un V_{bias} cuyo valor iguale el V_{CPD} .

La CPD es el potencial electrostático que se origina por la diferencia en la función de trabajo entre punta y muestra conectadas eléctricamente. En la figura 2.12 se muestra el origen de la CPD, usando un ejemplo de dos materiales metálicos (inicialmente separados) con funciones de trabajo φ_m y φ_p y energías de Fermi E_{F_m} y E_{F_p} donde el subíndice p se refiere a punta y m a la muestra. Cuando la punta y muestra se conectan eléctricamente, se da un flujo de carga entre ambas hasta que ambos niveles de Fermi quedan alineados (figura 2.12 (b)). Esto da lugar a un potencial electrostático V_{CPD} entre punta y muestra igual a la diferencia de $\Delta\varphi$, $e \cdot V_{CPD} = \varphi_p - \varphi_m = \Delta\varphi$. Por lo tanto, se origina una fuerza electrostática, similar a un condensador cargado. Al aplicar $V_{bias} = V_{CPD}$ a la punta, el campo eléctrico se compensa (figura 2.12 (c)). Esto es la base de la llamada microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM), o espectroscopia de polarización local (Δf vs V_{bias}) presentada en la última sección de este capítulo. En nuestro sistema el V_{bias} se aplica a la muestra, por lo tanto la fuerza electrostática se anula cuando $V_{bias} = -V_{CPD}$.

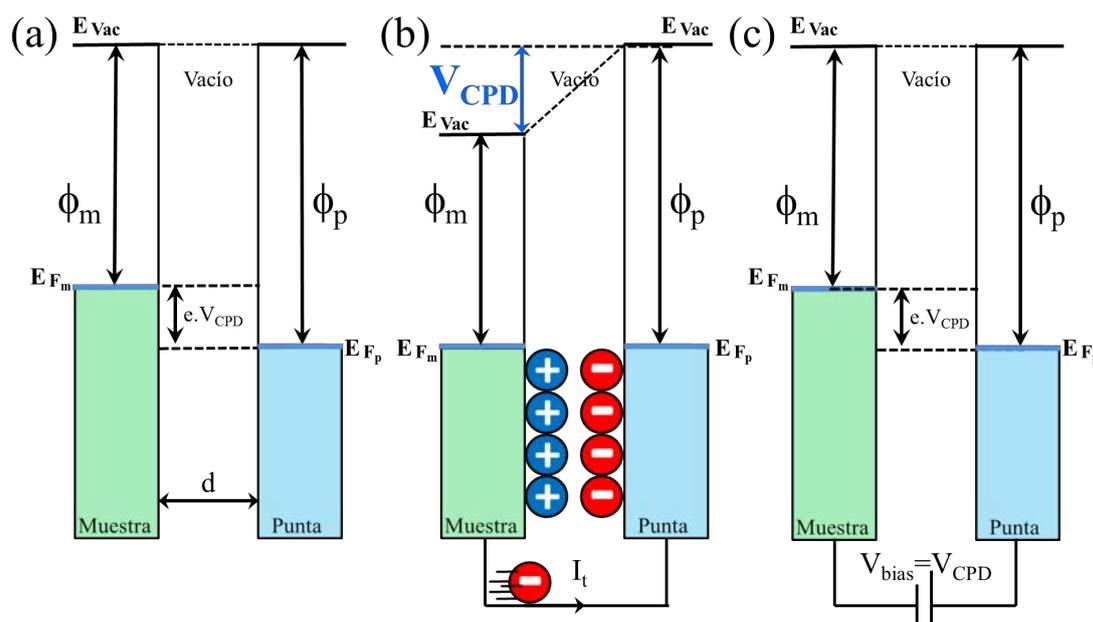


Figura 2.12: CPD entre dos materiales diferentes (punta y muestra) con funciones de trabajo ϕ_p y ϕ_m y energías de Fermi E_{F_p} y E_{F_m} . (a) Punta y muestra están separadas una distancia d y no hay conexión eléctrica. (b) Se establece una conexión eléctrica que provoca un CPD, por lo tanto, una fuerza eléctrica F_{elec} . (c) Compensación del campo aplicando mediante $V_{bias} = V_{CPD}$.

2.7 Espectroscopias

Las espectroscopias adquiridas aquí, mediante un equipo combinado STM/FM-AFM, han sido de dos tipos: espectroscopia en z y espectroscopia de V_{bias} . En las medidas de espectroscopia se registran simultáneamente todos los canales STM y AFM (I_t , Δf , amplitud y excitación), mien-

tras se varia la distancia punta–muestra (espectroscopia z) o el V_{bias} (espectroscopia V_{bias}). En la toma de datos, la punta se detiene primero en una posición determinada (x, y) , seguidamente se apaga la retroalimentación z para registrar los espectros, mientras la retroalimentación de amplitud y el PLL, permanecen activos. Previo a la adquisición de datos, se midió la deriva térmica en z y se corrigió cuando fue necesario.

2.7.1 Espectroscopia de Fuerza en Función de la Distancia

La espectroscopia de fuerza ($\Delta f(z)$) permite medir de forma local la fuerza que actúa entre punta y muestra. El algoritmo propuesto por Sader y Jarvis se usa para convertir $\Delta f(z)$ a fuerza ($F(z)$).⁶⁰ En la figura 2.13 muestra un ejemplo de la conversión $\Delta f(z) \rightarrow F(z)$. Cuando se adquieren espectroscopias $\Delta f(z)$ y/o $F(z)$, estas incluyen las interacciones de las fuerzas electrostáticas, las de van der Waals y las químicas. Separar estas fuerzas es difícil. Como se ha visto anteriormente, la contribución electrostática se puede anular eligiendo el $V_{bias} = -V_{CPD}$. Es posible separar la contribución de las fuerzas de vdW realizando un ajuste a la interacción de largo alcance, que se sustrae de los datos experimentales posteriormente para obtener la interacción de corto alcance.⁶¹ Sin embargo, para obtener la contribución de van der Waals, se debe considerar un modelo geométrico de la punta.

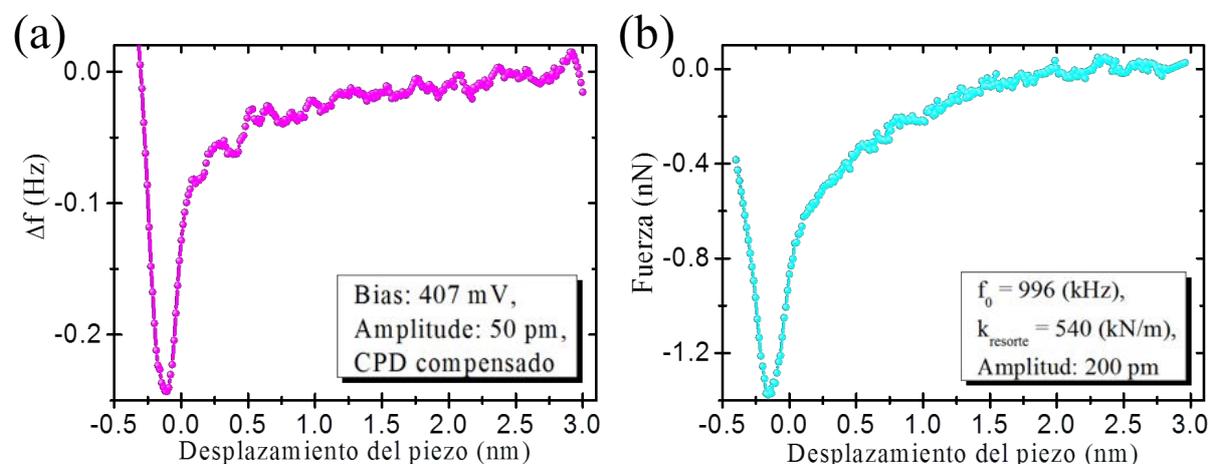


Figura 2.13: Ejemplo de $\Delta f(z) \rightarrow F(z)$ (CIAPc sobre Au(111)). (a) Espectroscopia $\Delta f(z)$. La retroalimentación z se apagó y la punta se retrajo ≈ 5 nm antes de iniciar la medida. (b) Datos convertidos a $F(z)$, usando el método publicado por Sader y Jarvis.⁶⁰ Los parámetros de medida en cada caso, están en los paneles inferiores en (a) y (b).

2.7.2 Espectroscopia de Corriente en Función de la Distancia

La espectroscopia de $I_t(z)$, se puede utilizar para medir de forma local la longitud de decaimiento de la I_t a través de la relación:

$$I = I_0 \exp(-2kz), \quad (2.16)$$

donde I_0 es la I_t en el punto de contacto. Y k tiene la forma:

$$k = \frac{\sqrt{2m\varphi_{app}}}{\hbar} \quad (2.17)$$

Dado que la altura aparente depende del promedio de la función trabajo de la punta y de la muestra este método se usa en STM para obtener una medida de la variación local de la función de trabajo.^{62,63}

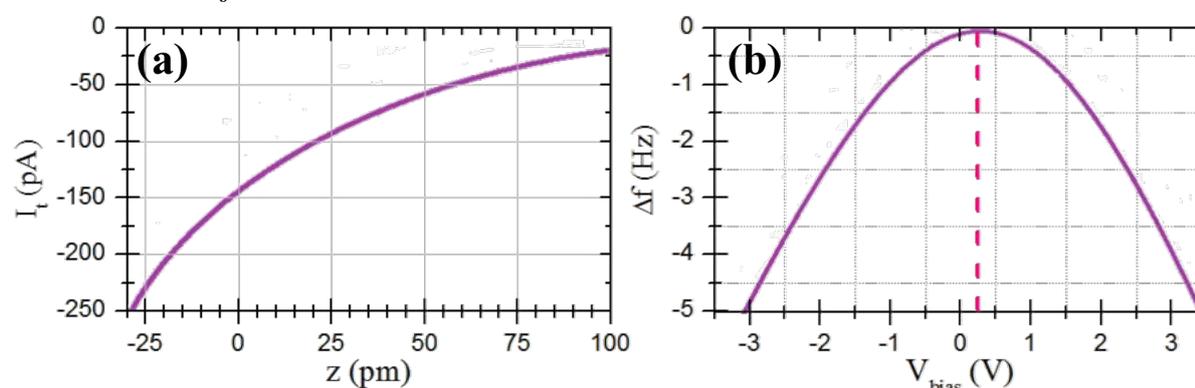


Figura 2.14: (a) Ejemplo de $I_t(z)$ (medida sobre Cu(111)).⁶⁴ Cuando $z = 0$ pm a un $V_{bias} = -1.3$ V, corresponde al “set point”. (b) Ejemplo $\Delta f(V_{bias})$ (medida sobre Cu(111)). En ambos casos, la retroalimentación z se apagó, y antes de iniciar la espectroscopia, se retrajo la punta $\approx 100 \mu\text{m}$ y 300 pm de la posición del set point, respectivamente. Con esta punta, el valor de CPD, calculado a partir de la ecuación (2.19), fue de $+235$ mV, $A = 200$ pm.

2.7.3 Espectroscopia de Fuerza en Función del Voltaje

Las variaciones de la función de trabajo de la superficie se pueden cuantificar directamente mediante la medida local de la CPD (diferencia de potencial de contacto). La CPD, se obtiene a partir de la cancelación de la fuerza electrostática. De las ecuaciones (2.7) y (2.15), la expresión para $\Delta f(V_{bias})$ se puede reescribir como:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{4k} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} (V_{bias} - V_{CPD})^2, \quad (2.18)$$

La dependencia de $C(z)$, depende de la geometría. Como se puede ver en la figura 2.14 (b) para el caso del Cu(111), $\Delta f(V_{bias})$ presenta una dependencia parabólica que responde a:

$$\Delta f = a - b(V_{bias} - V_{CPD})^2, \quad (2.19)$$

El valor de la diferencia de potencial de contacto depende de la función de trabajo de punta y muestra, definida como:

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{punta} - \phi_{muestra}}{-e}, \quad (2.20)$$

En muestras heterogéneas, es un método preciso para cuantificar la variación local de la función de trabajo. Para un análisis cuantitativo de la función de trabajo local es necesario la ϕ de la punta con una muestra de ϕ conocida.⁶⁵ Por ejemplo, si se miden valores de CPD sobre dos áreas A y B, en la superficie con la misma punta y se conoce la función de trabajo de una de las dos áreas, se puede calcular la otra, con la relación:

$$\Delta\phi = \phi_B - \phi_A = e[V_{CPD}(B) - V_{CPD}(A)], \quad (2.21)$$

2.8 Técnicas de Caracterización de Superficies

2.8.1 Difracción de Electrones de Baja energía (LEED)

El LEED (Low Energy Electron Diffraction) es una técnica de análisis ampliamente difundida para descubrir la estructura atómica de las últimas capas de un cristal: se basa en el principio de difracción elástica de electrones y permite una visión directa del patrón de difracción en el espacio recíproco. La figura 2.15 (a) muestra un diagrama esquemático de los principales componentes de la óptica de un dispositivo LEED estándar.⁶⁶

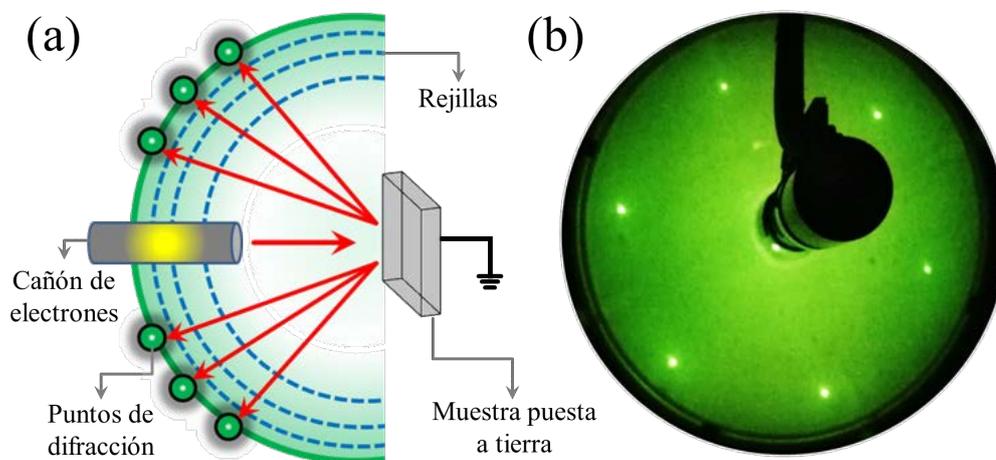


Figura 2.15: (a) Esquema de los componentes básicos de un dispositivo LEED. (b) Patrón LEED típica de una superficie limpia de Cu(111), que muestra los seis puntos de primer orden. El LEED se ha tomado con una energía electrónica de 61.2 eV.)

Los electrones se producen y acelerados por el cañón de e^- hacia la superficie de la muestra, con energías ≈ 10 -1000 eV. Los electrones difractados desde la muestra, viajan en línea recta a través de rejillas esféricas hacia la pantalla de fósforo. Las rejillas se utilizan para retardar todos los e^- que no se han difractado elásticamente: los e^- que superan las rejillas se aceleran

luego a la pantalla fluorescente de **P**, que está cargada positivamente (+6 kV). Debido a la naturaleza cristalina de la superficie, lo que aparece en la pantalla es la proyección del espacio recíproco de la estructura de la superficie (puntos de difracción de Bragg).

El LEED es una técnica muy versátil que permite determinar la celda unidad de estructuras ordenadas en la superficie, al hacer un análisis detallado de la intensidad de los puntos en función de la energía de los electrones. Debido al daño causado en capas orgánicas, en este trabajo se ha usado únicamente para verificar la condiciones de la superficie del sustrato y determinar su orientación. Esto ha permitido determinar (de un modo unívoco) la orientación de las estructuras orgánicas 2D observadas por STM.

2.8.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

El XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), es una técnica de análisis y caracterización generalmente no destructiva, usada obtener información química de superficies de materiales sólidos. XPS permite determinar el estado químico de los elementos presentes en la superficie de materiales sólidos así como la estructura electrónica de los átomos.⁶⁷ La muestra a estudiar se debe encontrar en condiciones de UHV, y ser expuesta en estas condiciones frente a una fuente monocromática de rayos X de baja energía. Las fuentes de rayos X más comunes usan la transición K_α del Mg y de Al, que emiten a 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente. Otra alternativa a los ánodos regulares de Mg y Al son las fuentes de luz sincrotrón, en donde la energía se puede seleccionar desde unas pocas decenas a varios miles de eV.

Los electrones fotoemitidos salen de la muestra hacia un detector de electrones, que los cuenta y mide su energía cinética (E_k). Luego, se representa la cantidad de los electrones detectados (intensidad) frente a E_k (espectro). Sin embargo, teniendo en cuenta la energía de los rayos X incidentes ($h\nu$), y la E_k del electrón emitido, el espectro también puede ser representado en función de la energía de ligadura (BE), usando el principio de conservación de la energía:⁶⁸

$$BE = h\nu - (E_k + \varphi_e), \quad (2.22)$$

φ_e = función de trabajo del espectrómetro, ya que la muestra y el espectrómetro están conectados a un mismo contacto eléctrico, que alinea sus EF . φ_e se determina mediante una muestra referencia (Au) y se usa para referenciar la E_K respecto nivel de Fermi.

Como consecuencia del proceso de fotoemisión, queda un ion excitado con un hueco. El ion se relaja a través de la caída de un e^- desde una capa superior (p. ej., L) a una capa inferior (p. ej., K), para llenar el hueco creado por el haz de rayos X. La ΔE es absorbida por un segundo e^- (electrón Auger), que obtiene suficiente energía para escapar del átomo. Alternativamente, el átomo también puede recuperarse de su estado ionizado mediante la emisión de un fotón (fluorescencia).

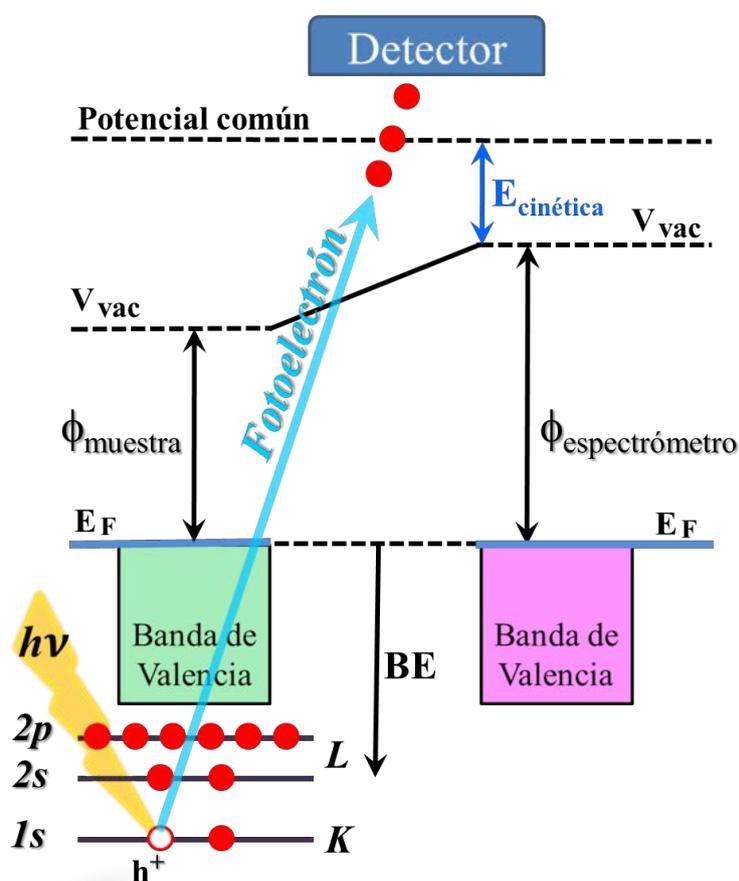


Figura 2.16: Diagrama de energía del espectrómetro y muestra durante el proceso XPS. Un haz de rayos X con una energía incidente $h\nu$, elimina un electrón de la capa del núcleo interno, que luego es detectado por el espectrómetro.

En un XPS las intensidades y posiciones de energía en cada pico, permiten identificar y cuantificar los elementos de la superficie debido a sus BE características y su entorno químico o estados de oxidación. La forma de los picos de fotoemisión es una combinación de diversos factores experimentales. Su altura está determinada principalmente por la sección transversal de fotoemisión (la probabilidad de que un electrón sea emitido por un átomo), que depende de la energía y el flujo de los rayos X, así como del orbital implicado en el proceso de fotoemisión. El ancho máximo a media altura (FWHM) depende de la resolución del analizador, del ancho de línea de la fuente de rayos X (dispersión de energía) y de la vida media del hueco inducido en el proceso de fotoemisión.

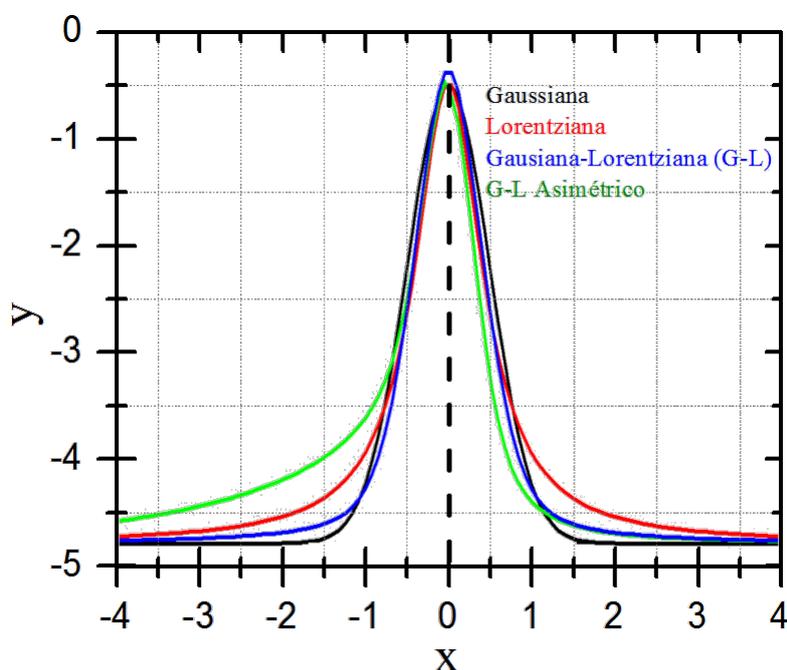


Figura 2.17: Representaciones gráficas de: Gaussiana (en negro), Lorentziana (en rojo), suma G-L (en azul) y suma G-L modificada (en verde). El ancho de las funciones G y L es 1. Los demás parámetros se han modificado para facilitar la comparación.

Los picos XPS generalmente se ajustan mediante la convolución de una función gaussiana (G) y lorentziana (L). La curva gaussiana se utiliza para simular contribuciones a causa del proceso de medida (p. ej., el perfil lineal de los rayos X, ensanchamiento térmico o por la respuesta instrumental), mientras que la forma de lorentziana simula el ensanchamiento del tiempo de vida media del hueco o estado excitado. La convolución de ambas formas se llama perfil Voigt (en honor al físico alemán Woldemar Voigt) y no tiene forma analítica.⁶⁹

La forma de los picos puede ser asimétrica, algo que puede deberse a una gran variedad de factores, por ejemplo, eventos relacionados con la reorganización estructural sobre muestras metálicas. Para incluir este comportamiento en cálculos, se puede agregar un factor de asimetría a las formas G-L (generalmente una función exponencial), o una función Doniach–Sunjic (función para picos asimétricos).⁷⁰ En esta tesis, se han utilizado sumas G-L sin modificadores exponenciales de cola para los ajustes de los picos XPS presentados en las secciones experimentales. La figura 2.17 muestra las formas de los picos G y L.

2.8.3 Espectroscopia de Fotoelectrones Ultravioleta (UPS)

La espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS, del inglés Ultraviolet photoelectron spectroscopy) se refiere a medidas de espectros de energía cinética de fotoelectrones emitidos por moléculas que han absorbido fotones ultravioleta, con el fin de determinar las energías de los orbitales moleculares en la región de valencia. Que es descrita por la expresión:

$$E_K = h\nu - I, \quad (2.23)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz ionizante e I es una energía de ionización para la formación de un ion con carga única en el estado fundamental o en un estado excitado. Cada una de estas energías de ionización puede identificarse con la energía del HOMO. La espectroscopia UPS, es la técnica estándar para estudiar la banda de valencia. Los fotones UV tienen una sección transversal y resolución de energía, mucho mayor que los de rayos X. Sin embargo, el ancho de línea natural en las muestras a RT puede alcanzar 1 eV.⁷¹

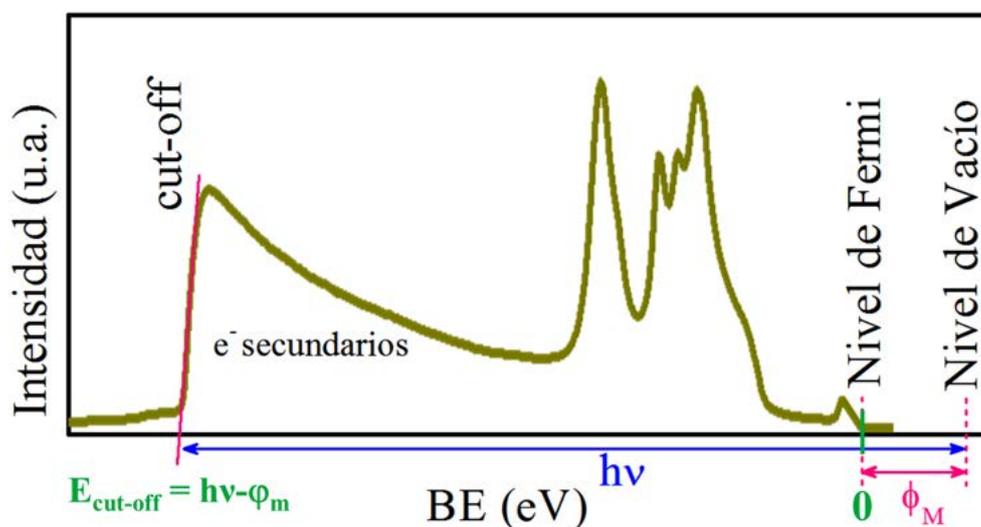


Figura 2.18: Forma típica de un espectro UPS, que ilustra el procedimiento para calcular la función de trabajo de superficie.

Aunque las medidas de fotoelectrones se realizan en relación al nivel de Fermi, en algunos casos, es deseable obtener energías de ligadura respecto al nivel de vacío (p. ej., para medir el cambio en la función de trabajo o en el nivel de vacío de la muestra debido a la aparición de dipolos). Esta energía se puede descubrir observando cambios en el umbral de emisión de electrones secundarios (secondary electron cutoff (SECO)). La diferencia entre la posición de la energía de Fermi y el nivel de vacío determina la función de trabajo del sistema, y se obtiene a partir de la energía del borde de emisión de los electrones secundarios (cut-off), como se observa en la figura 2.18

2.8.4 Estructura Fina Cerca del Borde de Absorción de Rayos X (NEXAFS)

En esta sección solo se dará una breve introducción a la técnica NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Para un tratamiento más profundo, se puede consultar.^{72,73}

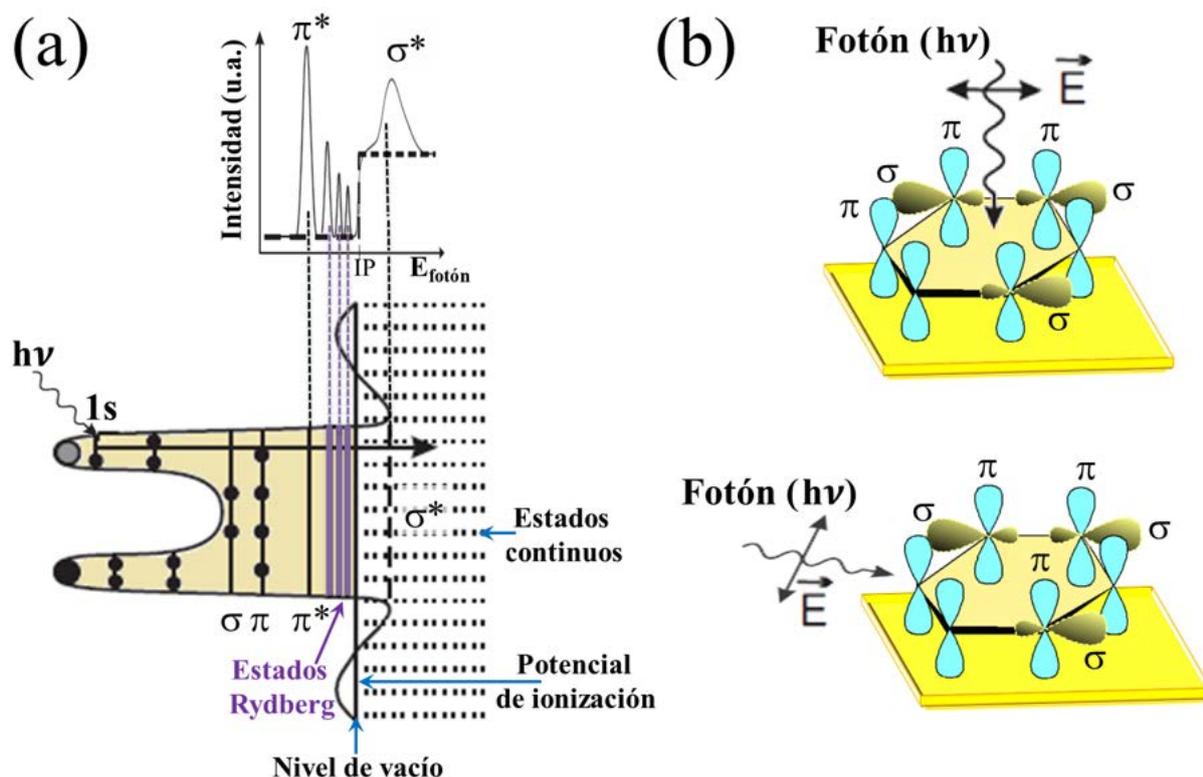


Figura 2.19: (a) Promoción de los e^- desde los niveles del núcleo a diferentes niveles desocupados barriendo un rango de energías de excitación ($h\nu$) alrededor del borde de ionización. La detección posterior de los electrones o fotones resultantes de los procesos de relajación produce el espectro NEXAFS. (b) Dependencia angular de las resonancias NEXAFS para una molécula aromática con enlaces π adsorbida con su eje molecular perpendicular a la superficie. Como resultado de la diferente superposición entre el vector de campo eléctrico E y la dirección de los orbitales de estado final O , la resonancia π^* se maximiza en la incidencia normal (arriba), mientras que la resonancia σ^* se maximiza en la incidencia rasante (abajo).^{72,73}

Al contrario que el XPS, la técnica de NEXAFS se utiliza para sondear los estados desocupados. La muestra es irradiada con rayos X monocromático, cuya energía varía alrededor del borde de ionización de un elemento. La absorción de un fotón excita un electrón a un nivel desocupado, dejando un hueco. Posteriormente, el sistema se relaja, llenando el agujero y provocando la emisión de un fotoelectrón Auger o un fotón fluorescente. Ambos canales son una medida directa de la existencia del hueco creado por la absorción de los rayos X. Aunque se puede detectar cualquier canal, es más común la detección de electrones, ya que proporciona

una mayor sensibilidad superficial. Además, para moléculas de bajo Z , la tasa de electrones Auger es mucho mayor que el rendimiento fluorescente (figura 2.19 (a)).

En el contexto de los semiconductores orgánicos, NEXAFS se utiliza para investigar la orientación de moléculas en una superficie. La orientación espacial de un orbital se puede obtener tomando medidas NEXAFS en más de un ángulo de incidencia. Para la luz linealmente polarizada (como la producida en un sincrotrón), se sigue de la regla de oro de Fermi que la probabilidad de transición de un estado inicial de $1s$ a un estado final direccional es proporcional a $\cos^2 \delta$, donde δ es el ángulo entre el vector de campo eléctrico E y la dirección del orbital de estado final O . Por lo tanto, la intensidad de resonancia es mayor cuando el vector de campo eléctrico E se encuentra a lo largo de la dirección del orbital y desaparece cuando es perpendicular a él (figura 2.19 (b)). La dependencia de la polarización de la intensidad de las diferentes resonancias permite determinar la orientación molecular. Para el caso de una molécula plana conjugada orientada paralela a la superficie, la intensidad correspondiente a la transición $C1s \rightarrow \pi^*$ es máxima cuando el campo eléctrico \vec{E} es perpendicular a la superficie.

Los datos NEXAFS del capítulo 4, se adquirieron en la estación final HECTOR de BOREAS, línea de haz del sincrotrón 34 de ALBA que emplea luz polarizada completamente lineal producida por un ondulator elíptico APPLE-II en el modo de detección de rendimiento total de electrones (TEY). Mientras que los datos XPS/UPS de los capítulos 8 y 7 fueron adquiridos en la instalación de XPS del Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2) la cual está equipada con un avanzado sistema XPS/UPS (analizador de energía hemisférica SPECS PHOIBOS 150). Por último, la adquisición de datos NEXAFS/XPS referentes a los datos del capítulo 9, se obtuvieron mediante experimentos realizados en el Sincrotrón Elettra (beamline ALOISA) en Trieste-Italia.

Bibliografía

- [1] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987, ([DOI:10.1063/1.98799](https://doi.org/10.1063/1.98799)).
- [2] G. Horowitz, “Organic field-effect transistors,” *Advanced Materials*, vol. 10, no. 5, pp. 365–377, 1998, ([DOI:10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199803\)105365](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199803)105365)).
- [3] J. Simon and J.-J. André, *Molecular semiconductors: photoelectrical properties and solar cells*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, first edition ed., 1985, ([DOI:10.1007/9783642700125](https://doi.org/10.1007/9783642700125)).
- [4] Y. Gao, “Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 3, pp. 39–87, 2010, ([DOI:10.1016/j.mser.201001001](https://doi.org/10.1016/j.mser.201001001)).
- [5] D. Schlettwein, H. Graaf, J.-P. Meyer, T. Oekermann, and N. I. Jaeger, “Molecular interactions in thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc ($F_{16}PcZn$) as compared to islands of N, N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-biscarboximide (MePTCDI),” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 16, pp. 3078–3086, 1999, ([DOI:10.1021/jp983111](https://doi.org/10.1021/jp983111)).
- [6] J. Mizuguchi and K. Tojo, “Electronic structure of perylene pigments as viewed from the crystal structure and excitonic interactions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 4, pp. 767–772, 2002, ([DOI:10.1021/jp012909](https://doi.org/10.1021/jp012909)).
- [7] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, “Organic semiconductors: a theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport,” *Proc Natl Acad Sci U. S. A.*, vol. 99, no. 9, pp. 5804–5809, 2002, ([DOI:10.1073/pnas.092143399](https://doi.org/10.1073/pnas.092143399)). PMID: 11972059.
- [8] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, “Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces,” *Advanced Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, 1999, ([DOI:10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199906\)118605](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199906)118605)).
- [9] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, and H. Ishii, “Electronic structure of organic/metal interfaces,” *Thin Solid Films*, vol. 393, no. 1, pp. 298–303, 2001, ([DOI:10.1016/S0040-6090\(01\)01094](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01094)). Proceedings from the 4th International Conference on Nano-Molecular Electronics.
- [10] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, and J.-L. Brédas, “Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 27, pp. 8131–8141, 2002, ([10.1021/ja025673](https://doi.org/10.1021/ja025673)). PMID: 12095359.

- [11] J. C. Scott, “Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, no. 3, pp. 521–531, 2003, ([DOI:10.1116/1.1559919](https://doi.org/10.1116/1.1559919)).
- [12] E. Moulin, E. Busseron, N. Giuseppone, D. G. de Oteyza, T. Niu, J. L. Zhang, W. Chen, A. Facchetti, R. P. Ortiz, T. J. Marks, S. J. George, A. Jain, K. V. Rao, R. Naaman, D. H. Waldeck, M. Auer, L. Pevzner, S. Sax, J. Emil, W. List-Kratochvil, K. S. Radke, F. Ortman, G. Cuniberti, and D. Andrienko, *Supramolecular materials for opto-electronics*. Smart Materials Series, The Royal Society of Chemistry, 2015, ([DOI:10.1039/9781782626947](https://doi.org/10.1039/9781782626947)).
- [13] K. W. Kolasinski, *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. A John Wiley & Sons, Ltd., third edition ed., 2012, ([DOI:10.1002/9781119941798](https://doi.org/10.1002/9781119941798)).
- [14] A. bahl, B. S. Bahl, and G. D. Tuli, *Essential of physical chhemistry*. SRM University, 2014, ([ARK: ark:13960/t8sb9401](https://ark.cdlib.org/ark:/13960/t8sb9401/)).
- [15] J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn, “Energetics of metal-organic interfaces: new experiments and assessment of the field,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 64, no. 1, pp. 1–31, 2009, ([DOI:10.1016/j.mser.200812001](https://doi.org/10.1016/j.mser.200812001)).
- [16] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, “Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, no. 21, pp. 2529–2548, 2003, ([DOI:10.1002/polb.10642](https://doi.org/10.1002/polb.10642)).
- [17] A. Franco-Cañellas, S. Duhm, A. Gerlach, and F. Schreiber, “Binding and electronic level alignment of π -conjugated systems on metals,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 83, no. 6, p. 066501, 2020, ([DOI:10.1088/1361-6633/ab7142](https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab7142)).
- [18] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, and F. Flores, “Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces: “pillow” effect, induced density of interface states, and charge neutrality level,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 14, p. 144703, 2007, ([DOI:10.1063/1.2717165](https://doi.org/10.1063/1.2717165)).
- [19] M. Knupfer and G. Paasch, “Origin of the interface dipole at interfaces between undoped organic semiconductors and metals,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 23, no. 4, pp. 1072–1077, 2005, ([DOI:10.1116/1.1885021](https://doi.org/10.1116/1.1885021)).
- [20] S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn, and N. Ueno, “Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 70, p. 085304, 2004, ([DOI:10.1103/PhysRevB.70.085304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.085304)).
- [21] P. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. Wiley, 2009, ([DOI:9783527408573](https://doi.org/10.1002/9783527408573)).
- [22] T. M. Clarke and J. R. Durrant, “Charge photogeneration in organic solar cells,” *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6736–6767, 2010, ([DOI:10.1021/cr900271](https://doi.org/10.1021/cr900271)). PMID: 20063869.

- [23] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov, "Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 37, pp. 4097–4111, 2010, ([DOI:10.1002/adma.201000376](https://doi.org/10.1002/adma.201000376)).
- [24] X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, "Charge-transfer excitons at organic semiconductor surfaces and interfaces," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 11, pp. 1779–1787, 2009, ([DOI:10.1021/ar800269](https://doi.org/10.1021/ar800269)). PMID: 19378979.
- [25] K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, and O. Inganäs, "Electroluminescence from charge transfer states in polymer solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 33, pp. 11819–11824, 2009, ([DOI:10.1021/ja903100](https://doi.org/10.1021/ja903100)). PMID: 19722595.
- [26] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu, "Molecular understanding of organic solar cells: the challenges," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 11, pp. 1691–1699, 2009, ([DOI:10.1021/ar900099](https://doi.org/10.1021/ar900099)). PMID: 19653630.
- [27] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: an overview," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, 2004, ([DOI:10.1557/JMR.2004.0252](https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252)).
- [28] C. J. Brabec, M. Heeney, I. McCulloch, and J. Nelson, "Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 1185–1199, 2011, ([DOI:http:10.1039/C0CS00045](https://doi.org/http:10.1039/C0CS00045)).
- [29] S. Verlaak, D. Beljonne, D. Cheyng, C. Rolin, M. Linares, F. Castet, J. Cornil, and P. Heremans, "Electronic structure and geminate pair energetics at organic-organic interfaces: the case of pentacene/C60 heterojunctions," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 23, pp. 3809–3814, 2009, ([DOI:10.1002/adfm.200901233](https://doi.org/10.1002/adfm.200901233)).
- [30] J. V. Barth, "Molecular architectonic on metal surfaces," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 375–407, 2007, ([DOI:10.1146/annurev.physchem.56.092503.141259](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.56.092503.141259)).
- [31] H. F. E. Bharat Bhushan, *Applied scanning probe methods II: scanning probe microscopy techniques*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, ([DOI:10.1007/b98404](https://doi.org/10.1007/b98404)).
- [32] N. J. D. Nardo, *Nanoscale characterization of surfaces and interfaces*. VCH Publishers, 1994, ([DOI:10.1002/9783527615957](https://doi.org/10.1002/9783527615957)).
- [33] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982, ([DOI:10.1063/1.92999](https://doi.org/10.1063/1.92999)).
- [34] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 1, pp. 57–61, 1982, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.4957](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4957)).
- [35] Nobel1986, "The Nobel Prize," 1986, (<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/press-release/>).

- [36] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Oxford Scholarship, second edition ed., 2007, ([DOI:10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001)).
- [37] J. I. Pascual, C. Corriol, G. Ceballos, I. Aldazabal, H.-P. Rust, K. Horn, J. M. Pitarke, P. M. Echenique, and A. Arnau, “Role of the electric field in surface electron dynamics above the vacuum level,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 165326, 2007, ([DOI:10.1103/PhysRevB.75.165326](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165326)).
- [38] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy,” *Surface Science*, vol. 126, no. 1, pp. 236–244, 1983, ([DOI:10.1016/0039-6028\(83\)907161](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)907161)).
- [39] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory and application for the scanning tunneling microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 1998–2001, 1983, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.50.1998](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1998)).
- [40] J. Bardeen, “Tunnelling from a many-particle point of view,” *Physical Review Letters*, vol. 6, pp. 57–59, Jan 1961, ([DOI:10.1103/PhysRevLett6570](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett6570)).
- [41] N. D. Lang, “Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, pp. 5947–5950, 1986, ([DOI:10.1103/PhysRevB.34.5947](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5947)).
- [42] I. F. Torrente, *Local spectroscopy of bi-molecular assemblies: screening, charge transfer, and magnetism at the molecular scale*. Doctoral thesis, Freie Universität Berlin, 2008, ([ID:1023169959](https://doi.org/10.1023169959)).
- [43] G. Binnig and H. Rohrer, “Surface imaging by scanning tunneling microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 11, no. 2, pp. 157–160, 1983, ([DOI:10.1016/0304-3991\(83\)902310](https://doi.org/10.1016/0304-3991(83)902310)).
- [44] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic force microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.56930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56930)).
- [45] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, “Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale,” *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 10, pp. 4723–4729, 1987, ([DOI:10.1063/1.338807](https://doi.org/10.1063/1.338807)).
- [46] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity,” *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 2, pp. 668–673, 1991, ([DOI:10.1063/1.347347](https://doi.org/10.1063/1.347347)).
- [47] F. J. Giessibl, “Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 24, pp. 16010–16015, 1997, ([DOI:10.1103/PhysRevB.56.16010](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16010)).
- [48] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 949–983, 2003, ([DOI:10.1103/RevModPhys75949](https://doi.org/10.1103/RevModPhys75949)).
- [49] J. E. Sader and Y. Sugimoto, “Accurate formula for conversion of tunneling current in dynamic atomic force spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 4, p. 043502, 2010, ([DOI:10.1063/1.3464165](https://doi.org/10.1063/1.3464165)).

- [50] S. Torbrügge, O. Schaff, and J. Rychen, “Application of the kolibrisensor to combined atomic-resolution scanning tunneling microscopy and noncontact atomic-force microscopy imaging,” *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 28, no. 3, pp. 412–420, 2010, ([DOI:10.1116/1.3430544](https://doi.org/10.1116/1.3430544)).
- [51] A. J. Weymouth and F. J. Giessibl, “The effect of sample resistivity on kelvin probe force microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 21, p. 213105, 2012, ([DOI:10.1063/1.4766185](https://doi.org/10.1063/1.4766185)).
- [52] A. J. Weymouth, T. Wutscher, J. Welker, T. Hofmann, and F. J. Giessibl, “Phantom force induced by tunneling current: a characterization on Si(111),” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 22, p. 226801, 2011, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.106.226801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.226801)).
- [53] T. Wutscher, A. J. Weymouth, and F. J. Giessibl, “Localization of the phantom force induced by the tunneling current,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 19, p. 195426, 2012, ([DOI:10.1103/PhysRevB.85.195426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195426)).
- [54] C. Lotze, *Fundamental processes in single molecule junctions: subtitle:interplay of forces and electronic effects*. PhD thesis, Im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, 2014, ([DOI:handle/fub1887084](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-1887-0)).
- [55] J. E. Jones and S. Chapman, “On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, no. 738, pp. 463–477, 1924, ([DOI:10.1098/rspa.1924.0082](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082)).
- [56] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Elsevier Inc., third edition ed., 2011, ([DOI:10.1016/C2009-0215601](https://doi.org/10.1016/C2009-0215601)).
- [57] H. C. Hamaker, “The london-van der waals attraction between spherical particles,” *Physica*, vol. 4, no. 10, pp. 1058–1072, 1937, ([DOI:10.1016/S0031-8914\(37\)802037](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)802037)).
- [58] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger, “Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 2, no. 1, pp. 5–10, 1998, ([DOI:10.1007/s100510050219](https://doi.org/10.1007/s100510050219)).
- [59] S. Belaidi, P. Girard, and G. Leveque, “Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: modelization and comparison with analytic expressions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 3, pp. 1023–1030, 1997, ([DOI:10.1063/1.363884](https://doi.org/10.1063/1.363884)).
- [60] J. E. Sader and S. P. Jarvis, “Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 10, pp. 1801–1803, 2004, ([DOI:10.1063/1.1667267](https://doi.org/10.1063/1.1667267)).
- [61] M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, “Separation of interactions by noncontact force microscopy,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 11151–11155, Apr 2000, ([DOI:10.1103/PhysRevB.61.11151](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11151)).

- [62] L. Vitali, G. Levita, R. Ohmann, A. Comisso, A. De Vita, and K. Kern, “Portrait of the potential barrier at metal-organic nanocontacts,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 320–323, 2010, ([DOI:10.1038/nmat2625](https://doi.org/10.1038/nmat2625)).
- [63] S. Matencio, R. Palacios-Rivera, J. I. Martínez, C. Ocal, and E. Barrena, “Chiral organization and charge redistribution in chloroaluminum phthalocyanine on Au(111) beyond the monolayer,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 28, pp. 16033–16041, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02385](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02385)).
- [64] S. Matencio Lloberas, *An STM/FM-AFM investigation of selected organic and inorganic 2D systems on metallic surfaces*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, 2015, ([DOI:10803/347213](https://doi.org/10.10803/347213)).
- [65] T. Glatzel, *Measuring atomic-scale variations of the electrostatic force*, ch. Measuring Atomic-Scale Variations of the Electrostatic Force, pp. 289–327. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, ([DOI:10.1007/978-3-642-22566613](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22566613)).
- [66] D. Écija, J. M. Gallego, and R. Miranda, “The adsorption of atomic N and the growth of copper nitrides on Cu(100),” *Surface Science*, vol. 603, no. 15, pp. 2283–2289, 2009, ([DOI:10.1016/j.susc.200904039](https://doi.org/10.1016/j.susc.200904039)).
- [67] J. Matthew, “Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 13, pp. 1647–1647, 2004, ([DOI:10.1002/sia.2005](https://doi.org/10.1002/sia.2005)).
- [68] F. Klappenberger, “Two-dimensional functional molecular nanoarchitectures - Complementary investigations with scanning tunneling microscopy and X-ray spectroscopy,” *Progress in Surface Science*, vol. 89, no. 1, pp. 1–55, 2014, ([DOI:10.1016/j.progsurf.201310002](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.201310002)).
- [69] S. Evans, “Curve synthesis and optimization procedures for X-ray photoelectron spectroscopy,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, no. 2, pp. 85–93, 1991, ([DOI:10.1002/sia.740170204](https://doi.org/10.1002/sia.740170204)).
- [70] S. Doniach and M. Sunjic, “Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 3, no. 2, pp. 285–291, 1970, ([DOI:10.10882F0022-37192F32F22F0100](https://doi.org/10.10882F0022-37192F32F22F0100)).
- [71] C. B. Duke, W. R. Salaneck, T. J. Fabish, J. J. Ritsko, H. R. Thomas, and A. Paton, “Electronic structure of pendant-group polymers: molecular-ion states and dielectric properties of poly(2-vinyl pyridine),” *Physical Review B*, vol. 18, no. 10, pp. 5717–5739, 1978, ([DOI:10.1103/PhysRevB.18.5717](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.5717)).
- [72] G. Hähner, “Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 12, pp. 1244–1255, 2006, ([DOI:10.1039/B509853](https://doi.org/10.1039/B509853)).
- [73] A. Nefedov and C. Wöll, *Advanced applications of NEXAFS spectroscopy for functionalized surfaces*, vol. 51 of *Surface Science Techniques. Springer Series in Surface Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, ([DOI:10.1007/978-3-642-34243110](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243110)).

Capítulo 3

Detalles Experimentales

3.1	STM/FM-AFM SPM 150 Aarhus en UHV	44
3.1.1	Configuración del STM/FM-AFM.	45
3.1.2	Sensor Comercial Kolibri (Specs)	45
3.1.3	Calibración de la Amplitud de Oscilación	46
3.2	Preparación de Sustratos Limpios	47
3.2.1	Características de la Superficie Au(111)	49
3.3	Sublimación Directa de Capas Orgánicas	51
	Bibliografía	53

3.1 STM/FM-AFM SPM 150 Aarhus en UHV

El sistema SPM 150 Aarhus (STM/FM-AFM) (figura 3.1), que pertenece al grupo de investigación “Physical Chemistry of Surfaces and Interfaces”, es una cámara UHV comercial donde se pueden crecer y caracterizar muestras en condiciones muy controladas. Todos los experimentos relacionados con STM/FM-AFM, presentados en esta tesis se han llevado cabo en este sistema. El SPM 150 Aarhus, consta de tres cámaras independientes conectadas mediante válvulas de guillotina, de apertura manual: cámara de SPM, cámara de preparación y cámara de introducción de muestras (Load-Lock). Para obtener y mantener una presión base de 1×10^{-10} mbar, se usan diferentes conectan bombas como se indica en la figura 3.1.

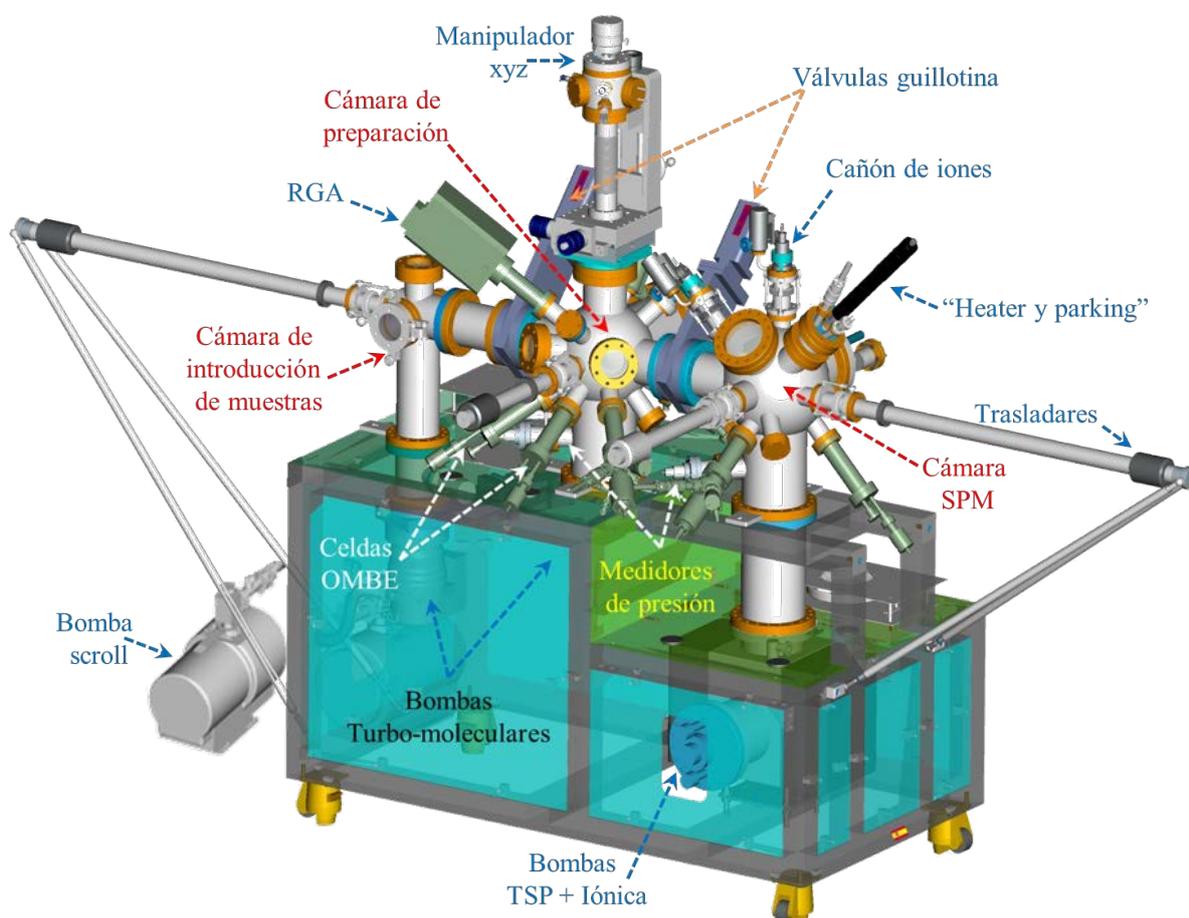


Figura 3.1: Ilustración del sistema SPM 150 Aarhus con las componentes principales indicadas.

En la cámara SPM, está instalado el microscopio STM/FM-AFM de temperatura variable con un sensor Kolibri (Specs, GmbH). El sistema cuenta con la posibilidad de poder limpiar la punta haciendo ciclos de “bombardeo” con iones de Ar^+ , mediante un cañón de iones. Esta sección del sistema está bombeada por una iónica y sublimadora de Ti (TSP). Dispone además de un “parking” de muestras, con un calentador incorporado.

La cámara de preparación está situada entre la cámara SPM y la de introducción de muestras. En esta cámara se encuentran instalados: las celdas de sublimación de moléculas orgánicas, el analizador de gases residuales (RGA), manipulador de muestras xyz, LEED, calentador de haz de electrones (hasta ≈ 1500 K). Para la introducción/extracción rápida de muestras se usa una cámara (Load-Lock) de apertura rápida ($P \approx 1 \times 10^{-8}$ mbar).

3.1.1 Configuración del STM/FM-AFM.

3.1.2 Sensor Comercial Kolibri (Specs)

Un problema que surge cuando se desea adquirir imágenes en modo dinámico en AFM con micropalancas blandas de Si ($k \approx 30$ N/m con una frecuencia de resonancia $f_R \approx 160$ kHz), es la gran amplitud de oscilación (nm). Para poder obtener resolución atómica, es necesario medir las fuerzas de corto alcance. Esto último, se soluciona con el uso de sensores piezoeléctricos de cuarzo utilizando el modo de vibración longitudinal, los cuales permiten operar a pequeñas amplitudes de oscilación ($\approx \text{Å}$).

En las medidas STM/FM-AFM de los experimentos realizados en esta tesis, se han utilizado sensores comerciales Kolibri (Specs GmbH), que tiene una rigidez de ≈ 540 N/m y una frecuencia de resonancia de ≈ 1 MHz (figura 3.2).¹

La oscilación de la varilla de cuarzo se excita aplicando un voltaje sinusoidal U_{exc} a uno de sus electrodos laterales. El campo eléctrico a través de la varilla provoca una extensión o contracción de la varilla de cuarzo debido al efecto piezoeléctrico, resultando una oscilación de longitud sinusoidal. Las cargas superficiales inducidas por el efecto piezoeléctrico, se leen como la corriente de oscilación I_{osc} en el electrodo lateral opuesto, y se convierten en voltaje mediante un convertidor I-V ex situ, que se utiliza para la retroalimentación de oscilación.¹

La punta de tungsteno afilada químicamente ($\approx 400 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$) está unida a un extremo de la varilla de cuarzo y aislada eléctricamente respecto a ella. La punta es contactada por separado para leer independiente de la I_t . Todo el sensor está protegido por una carcasa metálica, permitiendo limpiar la punta de forma in situ (mediante bombardeo de iones Ar^+).

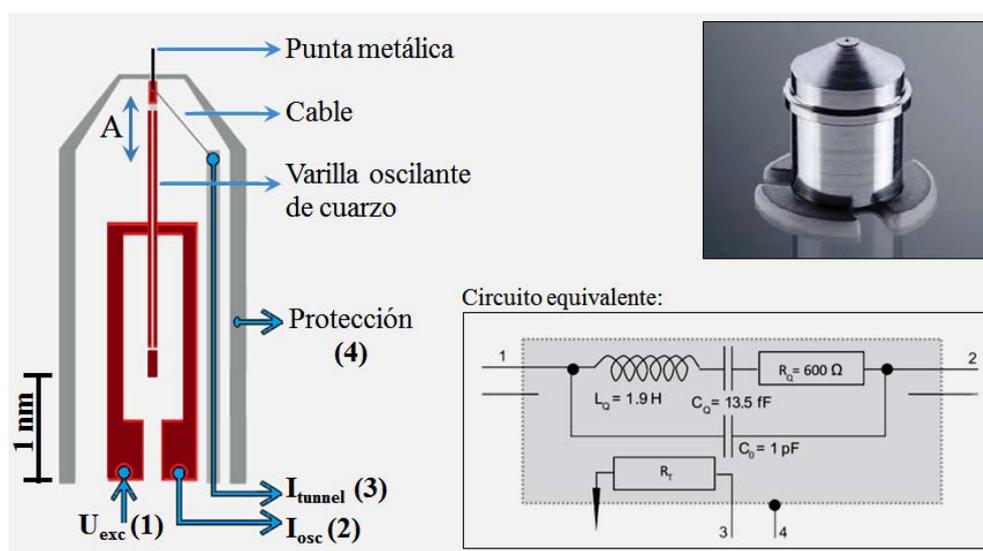


Figura 3.2: Esquema del sensor Kolibri que muestra sus principales componentes.¹ El recuadro de la parte inferior muestra el circuito equivalente del sensor. [♣]

3.1.3 Calibración de la Amplitud de Oscilación

La amplitud de oscilación se calibra periódicamente, necesariamente después de un cambio de punta y recomendable después de “sputtering”. Para la calibración es necesario una superficie metálica limpia y una punta estable. La punta se sitúa sobre la superficie con la retroalimentación STM activada. En una primera aproximación, se puede suponer que la I_t que se mide, es la promediada en el tiempo por ciclo de oscilación, y corresponde a una I_t para una punta estática a una cierta distancia punta-muestra. Debido a la dependencia exponencial de la I_t con la distancia z , la mayor parte de la corriente túnel promedio medida, está dominada por el punto más bajo de la oscilación. Si el cambio en la amplitud de oscilación (ΔA) no es demasiado grande, un cambio de amplitud corresponde prácticamente a un cambio en la posición absoluta del punto inferior de la punta. Por lo tanto, la distancia punta-muestra se compensa con la retroalimentación z . Por ejemplo, una reducción de amplitud de oscilación da como resultado una mayor distancia efectiva punta-muestra, que es compensada por el acercamiento de la punta a la muestra para mantener la corriente constante. En la figura 3.3 se muestra un ejemplo de la toma de datos de la amplitud con la retroalimentación STM activada en el que se ve que la dependencia es lineal. En este ejemplo, la pendiente es 0.87, que

[♣] La ecuación diferencial de segundo grado $(m)d^2y/dt^2 + (b)dy/dt + ky = 0$ rige una oscilación amortiguada y también describe un circuito RLC [R: resistencia eléctrica (Ω), C: condensador (F, faradio) y L: bobina (H, henrio)] de la forma $(L)dI/dt + RI + Q/C = 0$, donde $I = dQ/dt$, Q : *factordecalidad*. Ambas ecuaciones tienen una variable: velocidad y posición. Un elemento que fuerza a que esa variable se quede en el centro: condensador y muelle. Un elemento con inercia: bobina y masa, haciendo que la variable no se centre nunca en la posición de equilibrio (reposo), sino que oscile.²

es el factor de desviación de la calibración de amplitud real. Para realizar la calibración en A , es esencial tener compensado la deriva térmica (“drift”) en z .

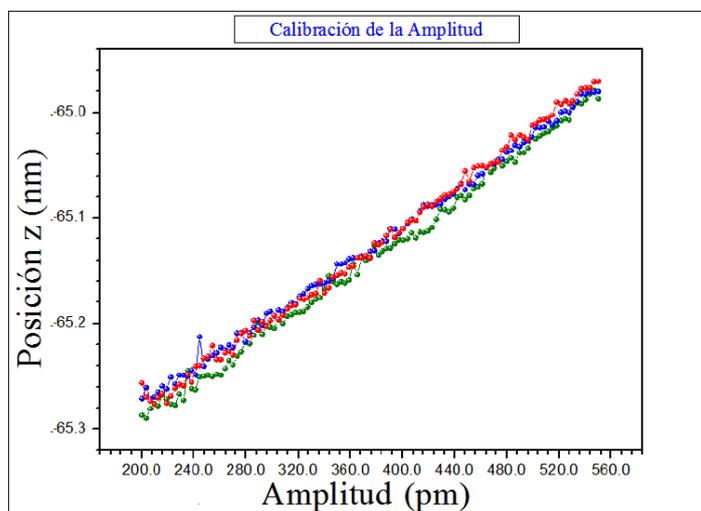


Figura 3.3: Ejemplo de amplitud de oscilación versus la posición z piezoeléctrica (110 pasos en un periodo de 20 ms). La punta se coloca sobre un punto de la superficie con la retroalimentación STM activada ($I = 50$ pA y $V_{Bias} = 1.0$ V) y la amplitud se registra de 200 a 500 pm. Para tres curvas (verde, azul y rojo) corresponden a tres medidas consecutivas.

3.2 Preparación de Sustratos Limpios

La preparación consiste en una limpieza a nivel de la superficie, para eliminar contaminaciones y/o defectos. Los principales contaminantes suelen ser: C, CO, N, hidrocarburos, que provienen del gas residual. La figura 3.4 (a–d), muestra imágenes STM de algunas de las superficies limpias utilizadas en los experimentos mostrados en los capítulos de resultados: Cu(100), Cu(111), Au(111), Au(111)/Mica y Ni(111). Las superficies se prepararon mediante ciclos repetidos de bombardeo de iones Ar^+ y calentamientos en UHV, el sputtering, se realizó a una presión de $\approx 10^{-5}$ mbar de gas Ar con energías de entre 0.6 keV–1.5 keV, como se detallan en la tabla (3.1). El sputtering es el proceso en el que se bombardea la superficie con iones de Ar^+ con energía cinética lo suficientemente alta como para eliminar especies atómicas y moléculas de la superficie sólida. El Ar es un gas noble, lo que significa que, además de destruir algunos átomos debido al alto intercambio de momento no reaccionará con los metales. Por otro lado, el calentamiento es el proceso por el cual se induce movilidad a los átomos sobre la superficie, de tal modo que los átomos migren sobre la red sólida y disminuya la cantidad de defectos. Durante este proceso, también se eliminara cualquier resto de Ar que hubiera podido quedar incorporado durante el bombardeo. Después de los ciclos de preparación, las superficies fueron verificadas mediante el STM, en donde se encontraron terrazas grandes separadas por escalones

monoatómicos, confirmando la limpieza óptima de las superficies. Por otro lado, las muestras limpias mostraron nitidez en sus patrones de difracción medidos por LEED, característicos de sus estructuras cristalinas.

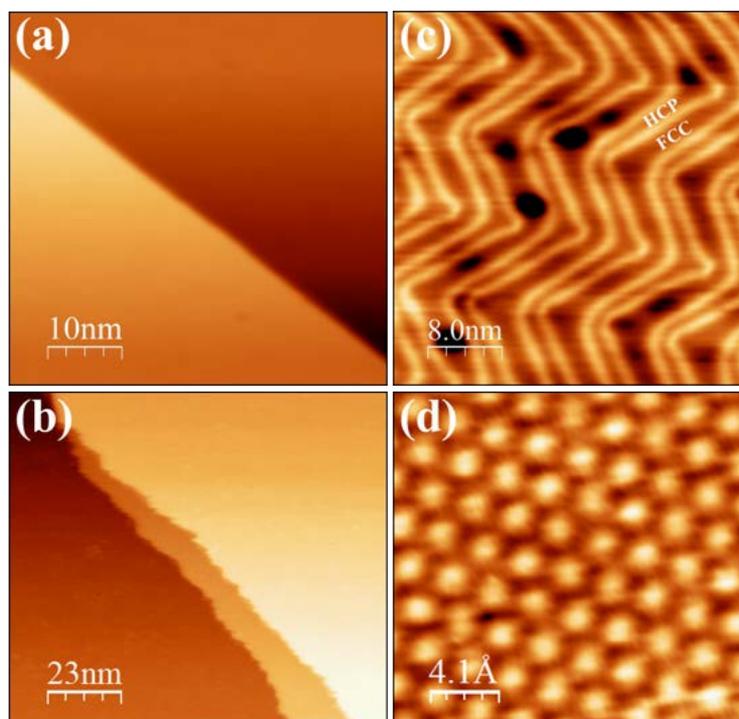


Figura 3.4: Imágenes STM de sustratos limpios. (a, b) Son escalones monoatómicos típicos de Cu(100) y Cu(111), respectivamente. (c) Muestra la reconstrucción de la superficie del Au(111), en forma de zig-zag (“herringbone”). Se observa contraste entre las dos zonas de distinto empaquetamiento (las zonas estrechas oscuras correspondientes a las zonas HCP y las zonas anchas y oscuras correspondientes a las zonas FCC) así como las líneas brillantes correspondientes a posiciones de transición.^{3,4} (d) Imagen con resolución atómica de Cu(111) mostrando una red hexagonal con parámetro $a_{Cu(111)} = 2.55 \text{ \AA}$.

Superficie	Bombardeo Ar^+				Calentamiento	
	t (min)	E (keV)	ε (mA)	i (μA)	t (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)
Au(111)/Mica	5-10	0.6-0.8	7-8	8-10	5-10	400-450
Au(111)	10-15	1.0-1.2	9-10	8-10	10-15	600-650
Cu(100)	10-15	1.0-1.2	8-10	8-10	10-15	650-700
Cu(111)	10-15	1.0-1.5	9-10	8-10	10-15	700-750
Ni(111)	5-10	1.0-1.5	10-15	6-12	5-10	900-1200

Tabla 3.1: Parámetros de ciclos de preparación “Sputtering–Annealing” usados en esta tesis, para preparar superficies atómicamente limpias.

3.2.1 Características de la Superficie Au(111)

El STM, proporciona información sobre la estructura atómica en la superficie reconstruida de Au(111).⁵⁻⁷ Los escalones monoatómicos de la superficie de Au(111) tienen una altura de $\approx 2.35 \text{ \AA}$.⁸ Los átomos empaquetados hexagonalmente tienen una separación de $\approx 2.88 \pm 0.3 \text{ \AA}$. En imágenes STM de la superficie reconstruida del Au denotada como Au(111) $\times - 22\sqrt{3}$, se observan franjas brillantes denominadas líneas de desconmensuración (DLs). Las DLs son las áreas de transición que se encuentran entre las áreas de átomos de Au del apilamiento FCC (ABC) y el apilamiento HCP (ABA).^{b6,7}

El área de transición tiene una corrugación de $\approx 0.15 \pm 0.04 \text{ \AA}$ respecto al plano de la superficie.⁷ La diferencia de altura se puede obtener fácilmente a partir de un modelo de esfera compacta entre átomos en el sitio puente y el sitio hueco.⁹ Las áreas de átomos en el apilamiento FCC o el apilamiento HCP no están igualmente separadas por las DLs con una región FCC más grande y una región HCP más estrecha debido a que la energía en el sitio A en el apilamiento HCP es mayor que la del sitio C en el apilamiento FCC. Las DLs se doblan 120° para formar un patrón “herringbone” en zigzag (figura 3.5 (a)).

Las DLs se observan en pares, uno de los cuales tiene una dislocación en cada sitio de flexión (esquinas o codos, marcadas con triángulos, en la figura 2.8a) mientras que el otro está libre de dislocación, ambas recorren las direcciones $\langle 11\bar{2} \rangle$ y $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. El ancho de un par de DLs es $\approx 22 \text{ \AA}$ y la distancia entre dos pares es $\approx 44 \text{ \AA}$.⁶ Los dos sitios de flexión de las DLs son llamados codo o esquina abultada (bulged) y comprimida (pinched). En la esquina abultada, uno de las DLs de la red es desplazada hacia el área FCC, donde existe una fila de átomos adicional (como marca el óvalo blanco de la figura 3.5 (b)), resultado un área HCP más grande, como se han marcado con triángulos blancos hacia abajo en la figura 3.5 (a). Por el contrario, en la esquina comprimida, el área de la FCC crece debido al desplazamiento de las DLs hacia la región HCP, como se observa en la figura 3.5 (a) con triángulos apuntando hacia arriba, donde existe una fila atómica adicional en la región HCP. En ocasiones, los defectos de la superficie, como dislocaciones en la superficie y escalones, interfieren con las DLs y alteran el patrón de la “herringbone” a medida que cambia la deformación en la capa superior. Las esquinas o codos, se utilizan como sitios de nucleación para el crecimiento de estructuras atómicas y moleculares.

^b El apilamiento cúbico centrado en las caras (FCC) y el apilamiento hexagonal compacto (HCP) son dos formas diferentes en las que los átomos se acomodan para formar una estructura regular para ocupar un valor de mínima energía. La estructura de la FCC se denota como apilamiento ABC y el HCP a un apilamiento ABA.

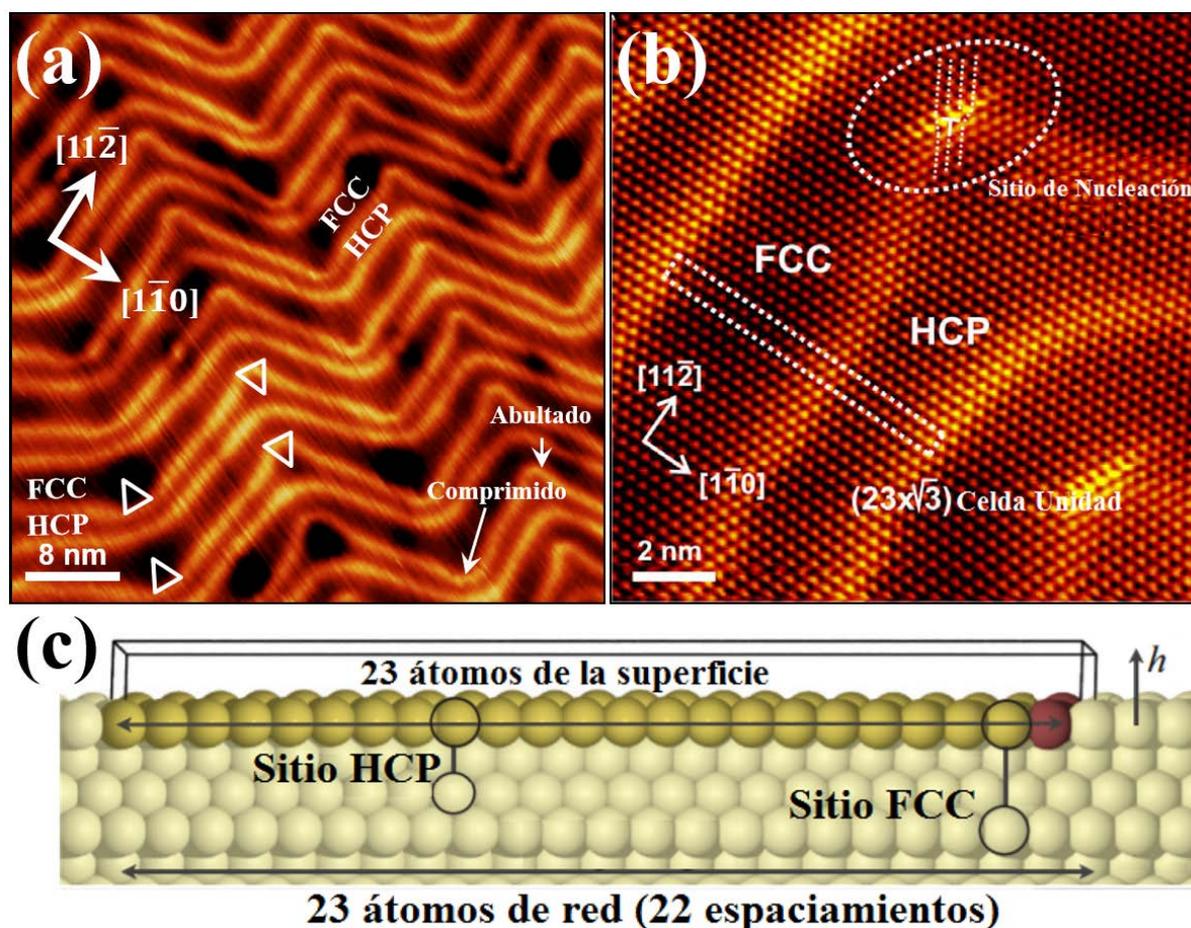


Figura 3.5: (a) Imagen STM que muestra la reconstrucción de la superficie del Au(111). Las esquinas o codos abultados y comprimidos y el patrón en zigzag de la herringbone se observan claramente. El área de la región FCC es mayor que la de la región HCP. (b) Hay una fila atómica adicional en codo abultado, marcado por un óvalo, donde las LDs se giran 120° . (c) Representación esquemática de la reconstrucción $\text{Au}(111)/22 \times \sqrt{3}$, que muestra cómo encajan los 23 átomos de superficie en 22 sitios de la red al comprimir la capa superior de la superficie con los átomos adicionales de color rojo oscuro. Las posiciones correspondientes a los sitios FCC y HCP alineados se indican mediante líneas verticales (las imágenes (b) y (c) han sido tomadas y adaptadas de:^{10,11}).

La reconstrucción es una forma común en que las superficies cristalinas reducen la energía libre. Por ejemplo, cuando la superficie reconstruida del Au(111) entra en contacto con el aire, la reconstrucción “herringbone” desaparece gradualmente con la transición de la estructura $22 \times \sqrt{3}$ a una (1×1) .¹² También puede ser afectada, debido al cambio de estados electrónicos de la superficie por adsorbatos. Cuando se deposita 1ML de C_{60} , ocurre transferencia de carga desde el Au hacia el C_{60} , y la superficie del Au(111) recupera total o parcialmente la estructura (1×1) ,^{13–15} de igual modo que la estructura del volumen.

La figura 3.5 (c), proporciona una descripción general de la reconstrucción “herringbone”. La celda unidad básica tiene como ancho dos filas atómicas en la dirección $\langle 112 \rangle$ y contiene dos átomos adicionales cada 22 espaciamentos de red en la dirección de la superficie $\langle 110 \rangle$ (en la celda unidad $22 \times \sqrt{3}$). La celda unidad contiene 44 y 46 átomos en el volumen y en la capa superficial, respectivamente.^{7,16} La capa superior se comprime en un 4.34% en la dirección $\langle 110 \rangle$, de modo que los átomos se alinean con diferentes sitios en capas debajo de la superficie. Una gran parte de la superficie se puede asociar con una alineación de capa superior FCC, mientras que una fracción más pequeña se alinea principalmente con sitios HCP. Además, la sobreocupación y la compresión conducen a un ligero desfase de la capa superior de Au entre las dos regiones FCC y HCP.

3.3 Sublimación Directa de Capas Orgánicas

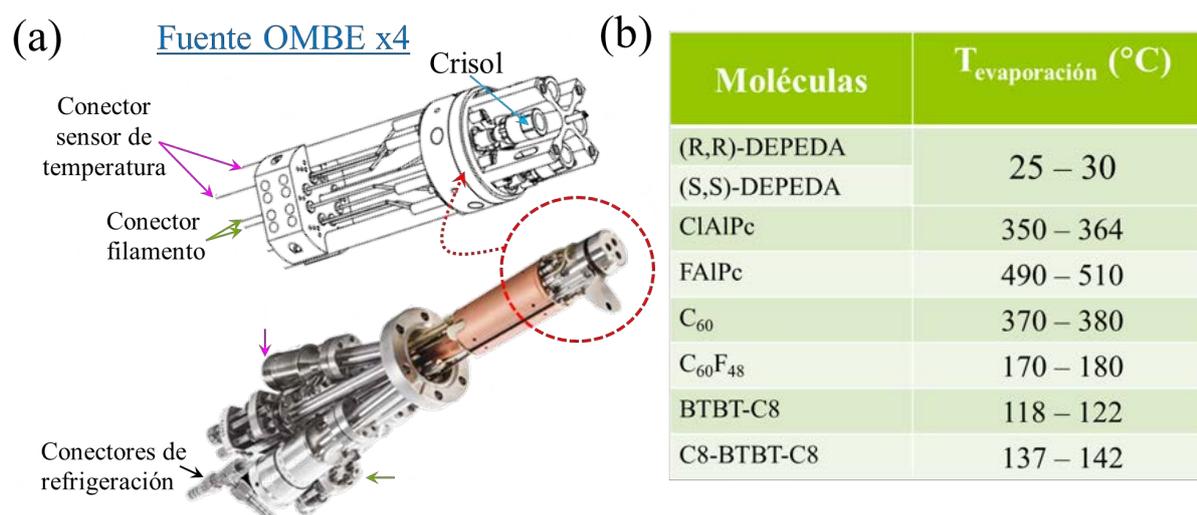


Figura 3.6: (a) Diagrama de la celda DODECOM y sus componentes principales. (b) Resumen de moléculas usadas en esta tesis, así como sus temperaturas de evaporación.

Para depositar materiales sobre superficies en UHV, usualmente se parte de materiales en estado sólido. Los materiales han de ser sublimados para poder ser emitidos como átomos o moléculas y poder depositarse sobre los sustratos. Por lo que el crecimiento epitaxial por haz molecular orgánico (OMBE, Organic Molecular Beam Epitaxy) es una técnica bien establecida para crecer películas delgadas orgánicas en condiciones muy limpias y controladas.

El haz molecular se genera por sublimación en una fuente OMBE x4, que consta de un crisol, un filamento calefactor, un sensor de temperatura y un blindaje (figura 3.6 (a)). Las

moléculas en estado sólido se introducen en el crisol y se calientan hasta la sublimación. La pequeña abertura del crisol apunta hacia el centro de la cámara y genera un haz molecular bastante enfocado. La estructura y propiedades de las moléculas utilizadas en esta tesis se presentan, junto con los resultados, en los capítulos siguientes. En la tabla de la figura 3.6 (b) se da un resumen de las moléculas que se han utilizado en esta tesis, así como sus temperaturas de evaporación.

Bibliografía

- [1] S. Torbrugge, O. Schaff, and J. Rychen, “Application of the kolibri sensor to combined atomic-resolutions scanning tunneling microscopy and noncontact atomic-force microscopy imaging,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 28, no. 3, pp. 412–420, 2010, ([DOI:10.1116/1.3430544](https://doi.org/10.1116/1.3430544)).
- [2] J. R. Reitz, F. J. Milford, and R. W. Christy, *Foundations of electromagnetic theory*. Addison-Wesley, USA: Addison-Wesley Publishing Company, fourth edition ed., 2008, ([ISBN:0321581741](https://www.amazon.com/dp/0321581741)).
- [3] M. Corso, L. Fernández, F. Schiller, and J. E. Ortega, “Au(111)-based nanotemplates by Gd alloying,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1603–1611, 2010, ([DOI:10.1021/m901345](https://doi.org/10.1021/m901345)).
- [4] Z.-X. Xie, Z.-F. Huang, and X. Xu, “Influence of reconstruction on the structure of self-assembled normal-alkane monolayers on Au(111) surfaces,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 8, pp. 1486–1489, 2002, ([DOI:10.1039/B109159](https://doi.org/10.1039/B109159)).
- [5] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, and R. J. Wilson, “observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 59, no. 25, pp. 2879–2882, 1987, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.59.2879](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2879)).
- [6] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, “Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy,” *Physical Review B*, vol. 39, no. 11, pp. 7988–7991, 1989, ([DOI:10.1103/PhysRevB.39.7988](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.7988)).
- [7] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, “Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects,” *Physical Review B*, vol. 42, no. 15, pp. 9307–9318, 1990, ([DOI:10.1103/PhysRevB.42.9307](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9307)).
- [8] W. J. Kaiser and R. C. Jaklevic, “Direct observation of an ordered step surface reconstruction on Au(111) by scanning tunneling microscopy,” *Surface Science Letters*, vol. 182, no. 3, pp. 227–233, 1987, ([DOI:10.1016/0167-2584\(87\)901022](https://doi.org/10.1016/0167-2584(87)901022)).
- [9] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, and C. Wöll, “Observation of a soliton reconstruction of Au(111) by high-resolution helium-atom diffraction,” *Physical Review Letters*, vol. 54, no. 24, pp. 2619–2622, 1985, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.54.2619](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.2619)).

- [10] F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, T. R. Linderoth, E. Laesgaard, R. T. Vang, and S. Wendt, “Atomic-scale surface science phenomena studied by scanning tunneling microscopy,” *Surface Science*, vol. 603, no. 10, pp. 1315–1327, 2009, ([DOI:10.1016/j.susc.200808038](https://doi.org/10.1016/j.susc.200808038)).
- [11] F. Hanke and J. Björk, “Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 23, p. 235422, 2013, ([DOI:10.1103/PhysRevB.87.235422](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235422)).
- [12] N. J. Tao and S. M. Lindsay, “Observations of the $22 \times \sqrt{3}$ reconstruction of Au(111) under aqueous solutions using scanning tunneling microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 9, pp. 5141–5143, 1991, ([DOI:10.1063/1.348991](https://doi.org/10.1063/1.348991)).
- [13] J. K. Gimzewski, S. Modesti, C. Gerber, and R. R. Schlittler, “Observation of a new Au(111) reconstruction at the interface of an adsorbed C60 overlayer,” *Chemical Physics Letters*, vol. 213, no. 3, pp. 401–406, 1993, ([DOI:10.1016/0009-2614\(93\)85153](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85153)).
- [14] E. I. Altman and R. J. Colton, “The interaction of C60 with noble metal surfaces,” *Surface Science*, vol. 295, no. 1, pp. 13–33, 1993, ([DOI:10.1016/0039-6028\(93\)90181](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90181)).
- [15] J. A. Gardener, G. A. D. Briggs, and M. R. Castell, “Scanning tunneling microscopy studies of C60 monolayers on Au(111),” *Physical Review B*, vol. 80, no. 23, p. 235434, 2009, ([DOI:10.1103/PhysRevB.80.235434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235434)).
- [16] M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartoš, and G. A. Somorjai, “The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold: I. Experimental observations and possible structural models,” *Surface Science*, vol. 103, no. 1, pp. 189–217, 1981, ([DOI:10.1016/0039-6028\(81\)901072](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)901072)).

II

Segunda Parte

Capítulo 4

Autoensamblado Quiral de Estructuras Supramoleculares Enantiopuras

4.1	Introducción	58
4.2	Quiralidad y Moléculas Quirales	60
4.3	Manifestación Quiral Sobre Superficies	62
4.4	Difeniletilendiamina (DPEDA) Sobre Cu(100)	64
4.4.1	Bajo Recubrimiento DPEDA ($\theta < 1ML$)	64
4.4.2	Alto Recubrimiento DPEDA ($\theta > 1ML$)	66
4.5	Simulaciones de Dinámica Molecular	73
4.6	Medidas NEXAFS en el Sistema DPEDA/Cu(100)	75
4.7	Conclusiones	78
	Bibliografía	79

4.1 Introducción

La obtención de películas delgadas quirales espacialmente uniformes con control a escala molecular de la manifestación quiral es de gran importancia para el desarrollo de nano-dispositivos con propiedades innovadoras. Por ejemplo, la relación existente entre el magnetismo y la quiralidad ha desencadenado recientemente un campo de investigación centrada en la selectividad de espín inducida por la quiralidad, además de los efectos que dependen del espín en capas moleculares quirales sobre superficies.¹⁻⁶ De hecho, siendo la quiralidad una propiedad general, los fenómenos asociados a ella se encuentran en casi todas las áreas de la ciencia y particularmente tiene importantes implicaciones en aplicaciones biomédicas o medicinales, donde el uso de un enantiómero incorrecto conlleva altos riesgos. Por lo tanto, es de gran importancia desarrollar métodos que permitan distinguir, separar y/o seleccionar las moléculas con una orientación quiral deseada. Esta es una tarea difícil porque se espera que las diferencias energéticas entre enantiómeros sean muy pequeñas y que posean propiedades físico-químicas similares.^{7,8} De hecho, actualmente en las principales rutas sintéticas empleadas para favorecer la producción de un enantiómero sobre el otro, se confía en el uso de catalizadores quirales,⁹ frecuentemente de origen biológico.¹⁰ La eficiencia de estos agentes se basa en el efecto del *reconocimiento quiral*,¹¹ son biocatalizadores altamente eficientes pero delicados, caros y muy escasos.¹² Estas razones justifican el gran interés por modificar la catálisis convencional partícula-metal y otorgarles capacidades de reconocimiento quiral. La forma más común es adsorber sobre la superficie catalítica algunos modificadores adecuados para crear un entorno quiral.¹³ Esta estrategia ha provocado una gran cantidad de estudios enfocados en dilucidar las condiciones óptimas que conducen a la aparición de estructuras ordenadas de largo alcance con una simetría homoquiral bien definida y adecuada para una unión enantioselectiva.

La quiralidad se puede manifestar a diferentes niveles de ensamblaje molecular sobre superficies sólidas, desde la adsorción de especies individuales a cadenas moleculares unidimensionales (1D) o “clusters” moleculares bidimensionales (2D) así como patrones supramoleculares.¹⁴⁻²¹ A menos que ocurran cambios importantes debido a la propia adsorción, una molécula quiral es necesariamente quiral tras la adsorción en una superficie y generalmente se ensambla formando estructuras ordenadas 2D y homoquirales que se originan a partir de la asimetría de la molécula, mientras que su enantiómero generará sistemas especulares.^{22,23} Los efectos estereogénicos en interacciones laterales entre moléculas adsorbidas son los responsables de la segregación de una mezcla racémica (coexistencia de dos enantiómeros) en dominios puros de cada enantiómero,^{24,25} pero la interacción con el sustrato también puede provocar deformaciones de las moléculas influyendo en su disposición final sobre la superficie.²⁶

Los métodos de obtención y el control del ensamblaje quiral no sólo son relevantes en aplicaciones tecnológicas. También es importante alcanzar una profunda comprensión de las interacciones entre unidades quirales y los mecanismos que permiten la transferencia de su quiralidad hacia ordenamientos a gran escala, ya que los detalles de estas estructuras pueden tener una substancial influencia en su enantioselectividad.²⁷ En las últimas décadas, las espectroscopias de superficie y las microscopias de sonda de barrido han proporcionado información importante sobre el ensamblaje quiral 2D que complementadas con avances en cálculos y modelos teóricos otorgan una comprensión del equilibrio de interacciones que determinan el comportamiento del sistema quiral.^{20,28,29} Sin embargo, el ensamblaje quiral por encima de 1ML aún es un tema poco investigado.^{30,31} Con el fin de explorar el origen de la transferencia y amplificación quiral tan relevante en la cristalización mediante procesos de ensamblaje ascendente (bottom-up) y segregación quiral, aquí se investiga el auto-ensamblaje de enantiómeros moleculares sobre Cu(100). En particular, los enantiómeros de la molécula 1,2-difeniletildiamina (**DPEDA**) se han depositado desde la fase vapor sobre Cu(100) bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV) a temperatura ambiente (figura 4.2).

En este capítulo, las estructuras supramoleculares se han caracterizado por microscopía de efecto túnel (STM) y complementadas por medidas de la estructura fina de absorción de rayos X cerca del borde (NEXAFS). Estas medidas muestran que la quiralidad de las moléculas individuales de DPEDA se transfiere a diferentes niveles de organización molecular en función de un recubrimiento superficial creciente. Las simulaciones de dinámica molecular proporcionan información sobre la configuración del adsorbato sobre el sustrato, y sobre su identificación quiral antes de presentar los resultados se introducen algunos conceptos de quiralidad en moléculas sobre superficies.

4.2 Quiralidad y Moléculas Quirales

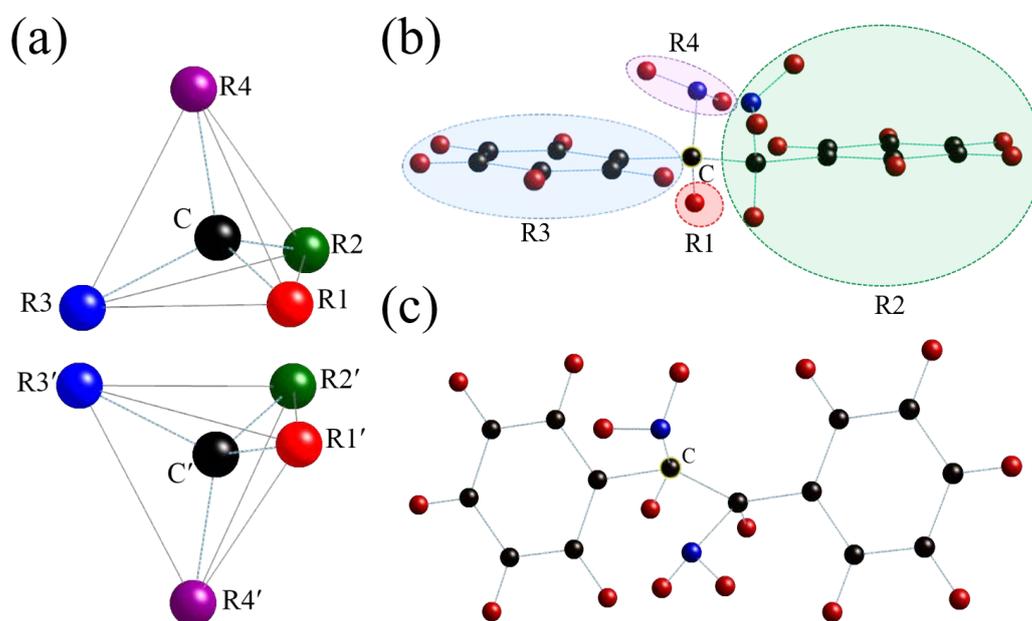


Figura 4.1: Representaciones de: (a) C tetraédrico y asimétrico (C_{asim}) en la estructura de un objeto o molécula quiral.³² (b) Molécula Difeniletildiamina (DPEDA) formada por diferentes sustituyentes químicos enlazados a un C_{asim} . (c) Vista frontal de la molécula DPEDA.

El concepto habitual publicado para referirse a un objeto quiral es cuando dicho objeto no puede superponerse a su imagen especular, es decir, el objeto especular no se puede reproducir mediante operaciones de rotación y/o traslación, por lo tanto, es una propiedad geométrica (cualquier objeto quiral y su imagen especular son heteroquirales, heteroisómeros o enantiómeros).³³ En química orgánica la quiralidad está ligada a la presencia de átomos de carbono, enlazado a distintos grupos funcionales denominado carbono asimétrico (C_{asim}) también llamado centro quiral o carbono estereogénico. La figura 4.1 (a) exhibe los enantiómeros $CR_1R_2R_3R_4$ y $C'R_1'R_2'R_3'R_4'$ con geometría molecular tetraédrica.³² Si tenemos en consideración esta definición podemos determinar si una molécula posee quiralidad. Por ejemplo, si sustituimos en la configuración tetraédrica (figura 4.1 (a)) R_1 por un átomo de **Hidrógeno** (H), R_2 por un grupo **Bencil-amino** (C_7H_8N), R_3 por un grupo **Fenilo** (C_6H_5) y R_4 por un grupo **Amino** (NH_2) (figura 4.1 (b)), se obtiene la molécula **Difeniletildiamina** (figura 4.1 (b, c)) que cumple la definición de quiralidad antes mencionadas.

En moléculas complejas con más de un C_{asim} en su estructura (figura 4.2), existen criterios para asignar un nombre sistemático y una configuración absoluta de quiralidad, con dos configuraciones posibles para cada centro quiral representadas con letras R y S , que primero consiste en asignar **prioridad** a cada sustituyente (R_i) enlazado al C_{asim} , esta prioridad debe ser directamente proporcional al número atómico (Z) y al número de enlaces, seguido que si la prioridad decrece en sentido horario o antihorario la configuración se denomina isómero R (rectum = derecha) o S (sinister = izquierda) respectivamente y cuando los átomos poseen igual Z , se considera que la prioridad es dada por el siguiente átomo enlazado.³⁴⁻³⁶

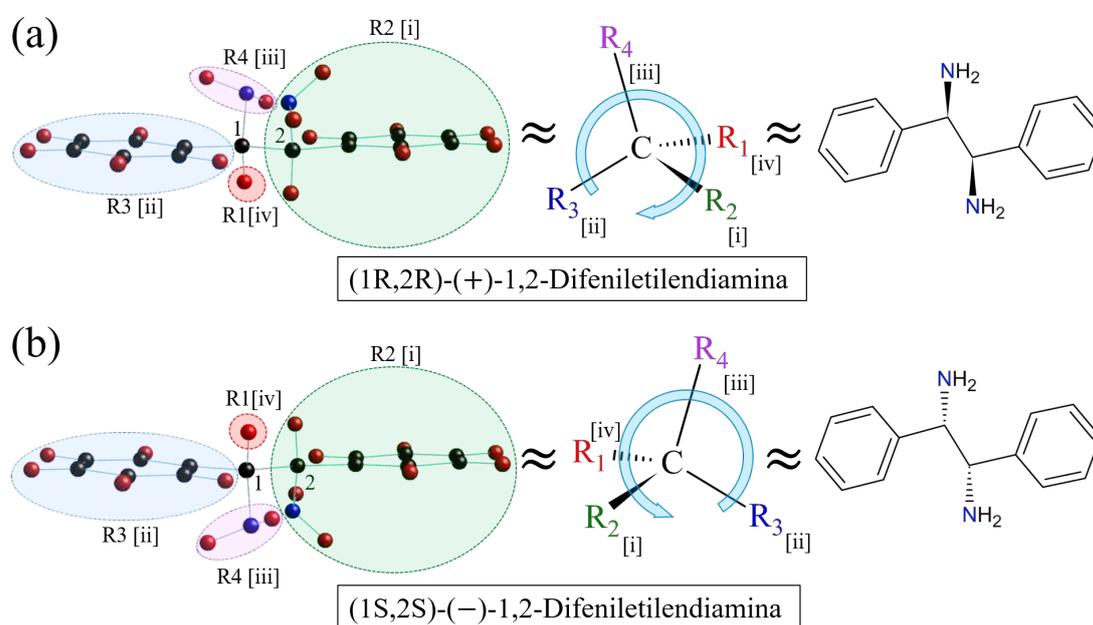


Figura 4.2: Determinación de configuración absoluta de una molécula compleja que posee más de un centro quiral: (a) Enantiómero R . (b) Enantiómero S .

Para la molécula DPEDA (figura 4.2) la prioridad en los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 es indexada de la forma: $[i] > [ii] > [iii] > [iv]$, y se observa que la jerarquía disminuye en sentido horario y antihorario en los casos presentados en las figuras 4.2 (a) y 4.2 (b) respectivamente, de esto se extrae que en el primer caso se trata de un enantiómero R y el segundo un enantiómero S , además cada molécula posee dos C_{asim} por lo que se les asigna la nomenclatura $(1R,2R)$ - $(+)$ y $(1S,2S)$ - $(-)$ según la convención y considerando simultáneamente sus nomenclaturas orgánicas obtenemos **$(1R,2R)$ - $(+)$ -1,2-DPEDA** y **$(1S,2S)$ - $(-)$ -1,2-DPEDA** como configuraciones absolutas. Las representaciones en forma de cuña son los denominados enlaces estereoquímicos donde $R_2 \blacktriangleright C$ representa a un enlace que sale del plano de la página y $R_1 \blacksquare C$ representa a un enlace que va hacia atrás del plano de la página.³⁷

4.3 Manifestación Quiral Sobre Superficies

Tridimensionalmente una entidad quiral no obedece a una rotación impropia.^{†38} Si ahora pensamos en una superficie sólida, es fácil deducir que no puede tener un centro de inversión tridimensional, solo puede mantener la simetría especular de planos perpendiculares a sí misma, por lo que, al referirnos a quiralidad sobre una superficie hablamos de una propiedad restringida a dos dimensiones que se puede manifestar de dos formas:

1. Cuando se adsorben moléculas sobre superficies intrínsecamente quirales.³⁹⁻⁴¹
2. Y cuando se adsorbe moléculas quirales sobre una superficie no quiral.^{42,43}

Si el adsorbato es una molécula no quiral en 3D, es posible inducir quiralidad superficial a nivel local sobre una superficie no quiral, mientras que si se trata de una molécula quiral la quiralidad se introduce intrínsecamente sobre la superficie, por lo que la quiralidad del adsorbato permite una quiralidad que puede progresar del nivel local al global.¹⁴ Esto se plasma en la figura 4.3 en donde se muestran una molécula de color azul que es aquiral y otra molécula quiral tetraédrica (figura 4.3 (a)). Por otro lado, en la figura 4.3 (b) se representa una superficie no quiral y otra superficie con quiralidad intrínseca. Ahora bien, al adsorber una molécula aquiral sobre una superficie aquiral es posible obtener un sistema quiral, dicho de otra forma, una entidad aquiral en tres dimensiones puede adquirir quiralidad dentro de un contexto bidimensional. La quiralidad surge porque la simetría del sitio de adsorción molecular destruye localmente los planos de reflexión a la superficie. Por otro lado, como se ha mencionado antes si se adsorbe una molécula quiral sobre una superficie la quiralidad se transfiere de forma inmediata y local, dejando intacto el centro quiral de la molécula ya que la quiralidad inherente de la molécula prohíbe la creación de su imagen especular. Esta manifestación de quiralidad es la llamada **quiralidad puntual** y se muestra en la figura 4.3 (c). Si la superficie es quiral, esta quiralidad no se elimina en ningún sentido al adsorber moléculas quirales o no quirales (figura 4.3 (d)). Una propiedad importante de las moléculas quirales es que cuando interactúan lateralmente entre ellas pueden culminar en direcciones de crecimiento a lo largo de ejes no simétricos, lo cual siempre dará origen a la coexistencia de dominios quirales especulares, esta manifestación quiral es la llamada **quiralidad organizacional**.^{14,44,45}

[†] Rotación de $360/n$ alrededor de un eje (también llamado eje de rotación impropio), seguida de una reflexión en un plano perpendicular a este mismo eje y si resulta en una configuración indistinguible, entonces será una rotación impropia de orden n (s_n).

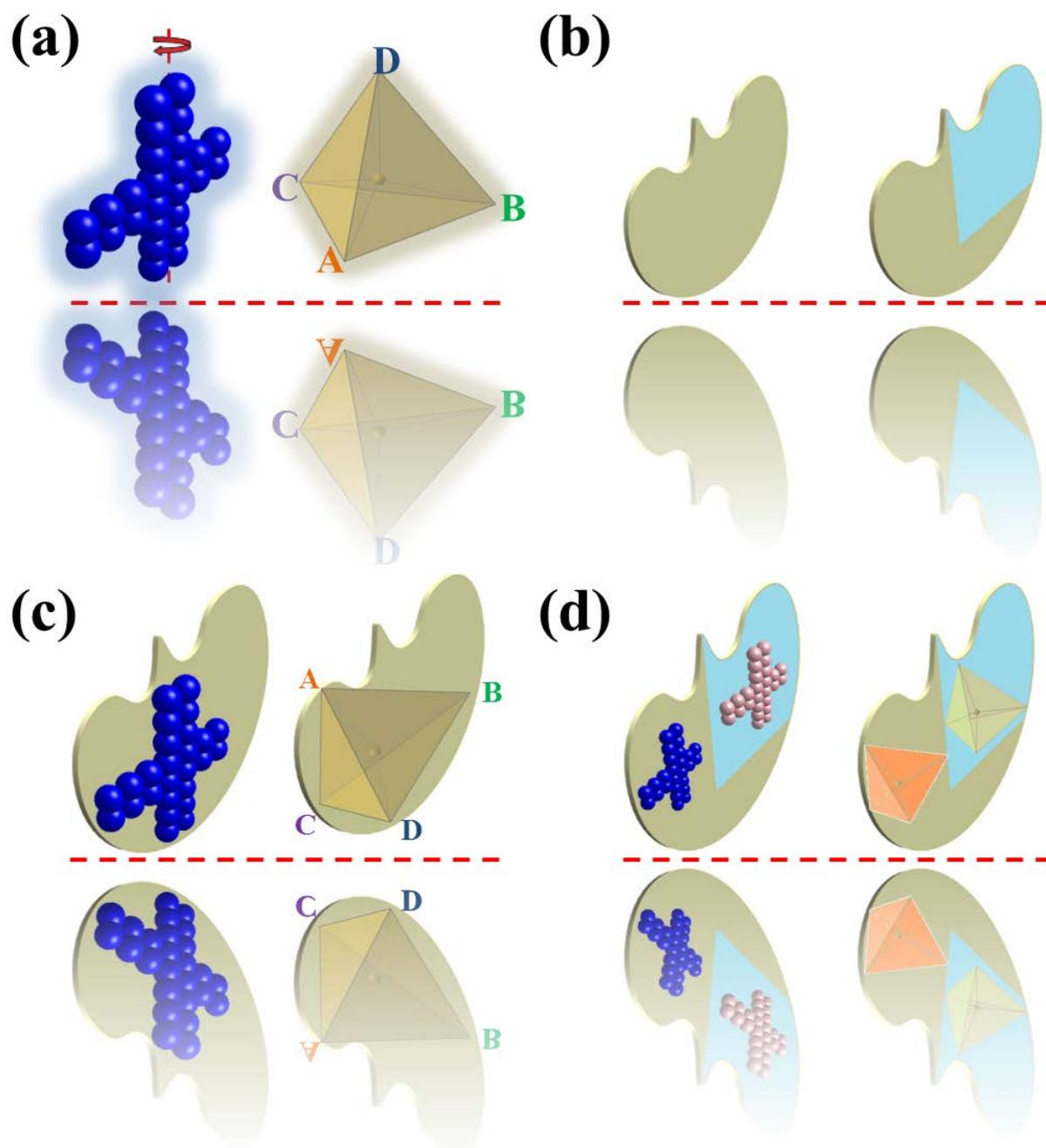


Figura 4.3: Representaciones de: (a) Molécula asimétrica no quiral (configuración cruz azul) y quiral (configuración tetraédrica) en 3D. (b) Una superficie homogénea (no quiral) y otra superficie que posee un dominio diferente (quiral). Adsorción de una molécula aquiral y otra quiral sobre una superficie aquiral (c) y sobre una superficie quiral (d).

4.4 Difeniletildiamina (DPEDA) Sobre Cu(100)

Antes de presentar y discutir los resultados de STM, vale la pena mencionar que debido a la adsorción/desorción de moléculas sobre/desde la punta durante las exploraciones, se observa que las condiciones de imagen cambian con las variaciones subsiguientes en la resolución y en los detalles a escala molecular incluso dentro de una misma imagen. Por esta razón, los esfuerzos se concentran en el análisis de las estructuras ordenadas a largo alcance más que en los detalles finos con respecto a la estructura interna de las celdas unitarias y, a menos que se comente lo contrario, todas las conclusiones a continuación están respaldadas por la determinación precisa de la dimensión y periodicidad de la celda unidad de las diferentes estructuras basadas en un análisis estadístico de un conjunto de datos de casi doscientas imágenes STM y el análisis FFT de una selección de las más representativas. El método empleado, que incluye referencias cristalográficas, permite la adscripción inequívoca de las estructuras superficiales en términos de parámetros y orientación de la red en el plano. En algunos casos las características observadas en las imágenes STM permiten establecer una relación con la quiralidad de las moléculas, evaluando la disposición y el contenido molecular exacto de la celda unidad que implicaría una comparación con una simulación teórica de las imágenes topográficas STM (ver apéndice 13.1.1). Como se ha visto en párrafos anteriores, la asimetría quiral se puede transferir desde una sola molécula a la meso-escala mediante auto-organización de las moléculas. Además la observación directa por STM ha demostrado que, comúnmente, los ajustes en conformaciones moleculares conducen a formación de arreglos quirales.¹⁸ En adelante se describirán diversos modos de organización quiral en función del incremento en el recubrimiento superficial (θ) con dos enantiómeros de la molécula DPEDA. Las estructuras detalladas a continuación (o su imagen especular) se encontraron para ambos enantiómeros, por lo tanto, en algunos casos, solo se utiliza uno de ellos para ilustrar las observaciones. La temperatura de evaporación de las moléculas es $\approx 25^\circ\text{C}$ en UHV (la temperatura del crisol que contenía las moléculas no fue calentada en ningún caso).

4.4.1 Bajo Recubrimiento DPEDA ($\theta < 1ML$)

Para tiempos de deposición bajos, no se observan estructuras ordenadas de DPEDA sobre Cu(100) a RT. Sin embargo, cuando 1ML está casi completa se encuentran áreas desordenadas que coexisten con regiones ordenadas a largo alcance con tamaños laterales que alcanzan las decenas de manómetros. En estos dominios las moléculas se organizan formando una red bidimensional cuadrada alineada con las direcciones cristalográficas $[0\bar{1}\bar{1}]$ y $[01\bar{1}]$ del Cu(100) (figura 4.4 (a)) denominada en adelante como A-SQ (cuadrada alineada) y cuyas dimensiones de la celda unidad ($a = b \approx 1.5 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$) indicada en la figura 4.4 (b), concuerdan con una red (6×6) , o una $(6 \ 0 \ , \ 0 \ 6)$ si se emplea una notación matricial. A-SQ posee una

red conmensurada ($1.53 \text{ nm} \times 1.53 \text{ nm}$) con respecto al sustrato subyacente ($a_{100} = 2.55 \text{ \AA}$) como se representa también en la figura 4.4 (b). La misma estructura se observa para ambos enantiómeros (S,S)-DPEDA (figuras 4.4 (c, d)) y (R,R)-DPEDA (figuras 4.4 (e, f)). Debido a que la celda unidad es paralela a las principales direcciones cristalográficas, no existe diferencia en la orientación reticular entre las muestras preparadas a partir de cada enantiómero.

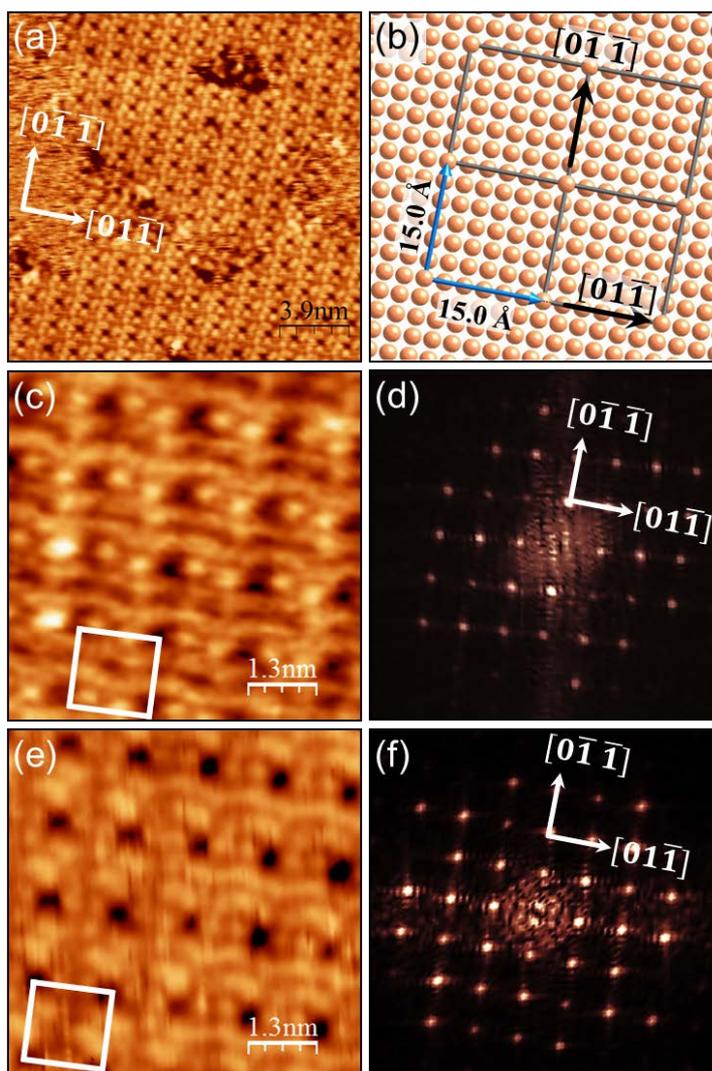


Figura 4.4: (a) Imagen topográfica de STM de (R,R)-DPEDA sobre Cu(100) de la estructura A-SQ ($19.5 \text{ nm} \times 19.5 \text{ nm}$), preparada y medida con el sustrato a RT. (b) Celda unidad de la red conmensurada (6×6), donde las esferas naranjas indican átomos de Cu. (c, e) y (d, f) Imágenes STM y FFT para (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente. La orientación cristalográfica del sustrato es común para todos los paneles. Parámetros STM: (a) $I = 125 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.2 \text{ V}$, (c) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.5 \text{ V}$ y (e) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.7 \text{ V}$.

En esta estructura (A-SQ), la quiralidad intrínseca de las moléculas y la preservación de sus centros quirales tras la adsorción, solo se manifiesta dentro de la celda unidad debido a los detalles sub-moleculares reflejados para ambos dominios quirales especulares (R y S) mostrados en la figura 4.5 (a, b). Los círculos de colores señalan detalles iguales así como las disposiciones especulares para cada enantiómero. Sin embargo, aunque se pueden identificar hasta 9-10 protuberancias por celda unidad en algunas imágenes de alta resolución (figura 4.5 (c, d)), no es posible inferir exactamente la estructura de una sola molécula ni tampoco la densidad molecular, es decir, el número de moléculas por celda unidad.

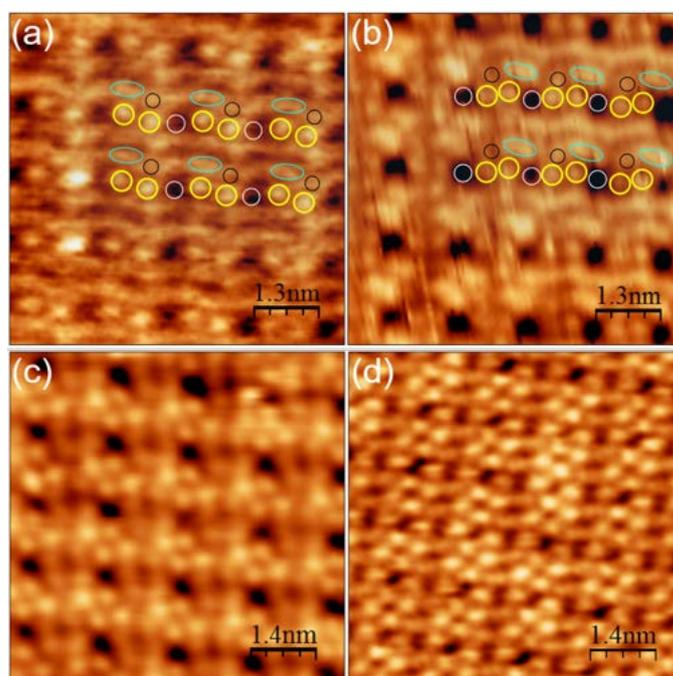


Figura 4.5: (a, c) y (b, d) Imágenes STM de la red A-SQ para (S,S) y (R,R) DPEDA, respectivamente. (a, b) Resaltan las características especulares con respecto a la dirección $[0\bar{1}\bar{1}]$. Parámetros STM: (a) $I = 199$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V, (b) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +1.7$ V, (c) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V, (d) $I = 70$ pA, $V_{Bias} = +1.2$ V.

4.4.2 Alto Recubrimiento DPEDA ($\theta > 1ML$)

Con una mayor exposición de la superficie a las moléculas, el sustrato metálico es completamente cubierto como se puede ver en figura 4.6, donde se observa una región superficial que contiene dos terrazas, separadas por un escalón monoatómico de Cu. En la terraza inferior, además de la A-SQ descrita anteriormente, se observa una estructura que posee una red cuadrada más pequeña (indicada como SQ) y que esta rotada ($\approx 17^\circ$) con respecto a la dirección de referencia $[0\bar{1}\bar{1}]$. Los dominios ordenados de largo alcance parecen formarse mediante

la incorporación de moléculas en las regiones desordenadas observadas a bajos recubrimientos (figura 4.4 (a)). Finalmente, en la terraza superior, se observa una tercera red molecular marcada como OB (oblicua) en la imagen, que corresponde a la nucleación de una segunda capa que se describe más adelante. La coexistencia de diferentes estructuras moleculares permite determinar inequívocamente las relaciones existentes entre ellas (ver figura 4.10 (a, d)).

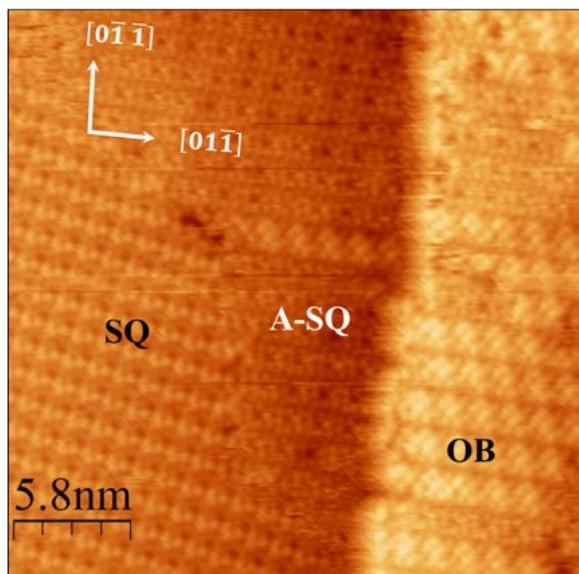


Figura 4.6: Imagen STM topográfica de (S,S)-DPEDA que cubre dos terrazas adyacentes separadas por un escalón monoatómico de Cu. Se observan tres estructuras con diferentes dominios etiquetadas como A-SQ, SQ y OB. Parámetros STM: $I = 200$ pA, $V_{bias} = +2.0$ V.

Contrariamente a lo que sucede con la estructura A-SQ, donde no existen diferencias entre los patrones 2D mostrados por los dos enantiómeros, al aumentar el recubrimiento emerge la estructura SQ debido a que comienzan a dominar las interacciones laterales entre moléculas y en consecuencia, el giro del enantiómero individual se expresa en una red rotada. En las imágenes topográficas de la SQ así como en sus correspondientes FFT mostradas en las figuras 4.7 (a, c) y 4.7 (b, d) para (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente, la rotación de la red es $+11^\circ$ para (S,S)-DPEDA, -11° para (R,R)-DPEDA respecto a las direcciones cristalográficas del Cu. Por lo tanto, las imágenes obtenidas para uno u otro enantiómero son especulares (figuras 4.7 (a-b)) respecto al plano perpendicular a la superficie a lo largo de la dirección $[011]$ como se ilustra esquemáticamente en la figura 4.7 (e). También como era de esperar debido a la simetría cuadrada del sustrato, se encuentran dominios rotados 90° en diferentes terrazas de la superficie (figura 4.8).

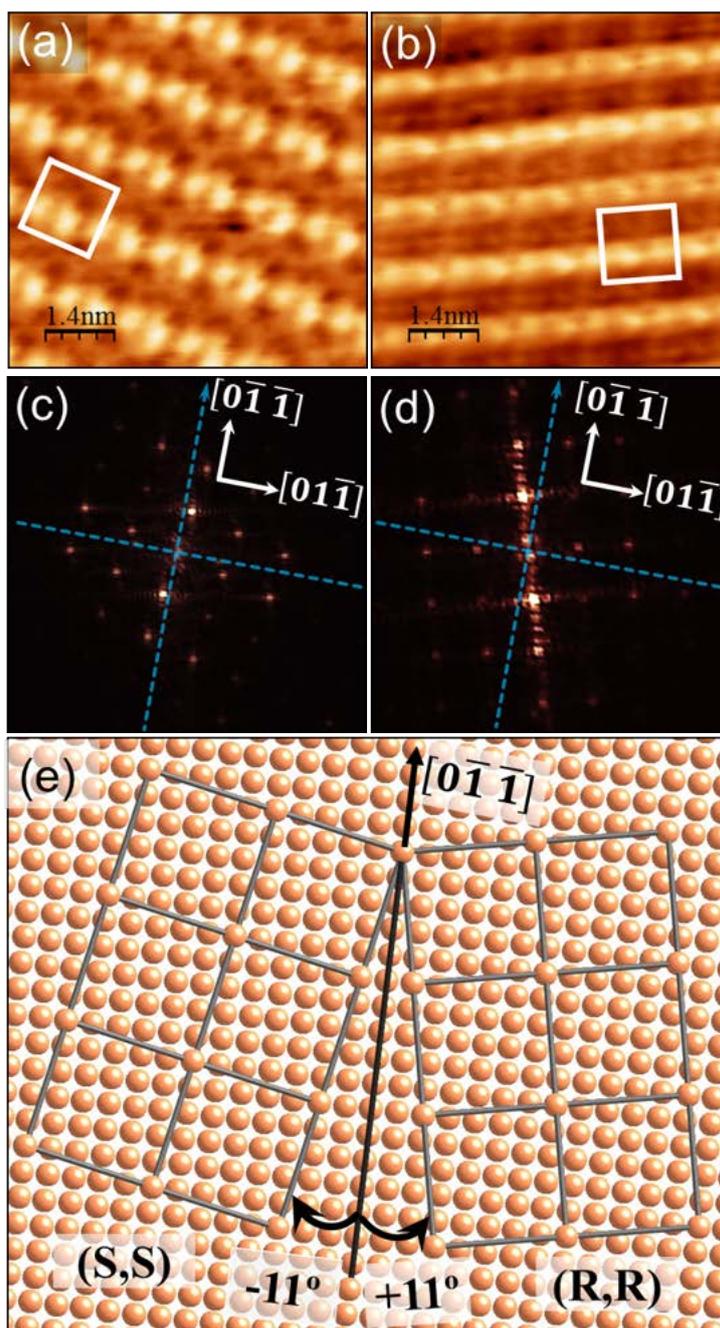


Figura 4.7: Imágenes topográficas de STM y sus correspondientes patrones FFT para la estructura SQ de (S,S)-DPEDA (a, c) y (R,R)-DPEDA (b, d) en Cu. La orientación del Cu es común para todos los paneles. La dirección $[0\bar{1}\bar{1}]$ se indica en el modelo estructural en (e) esquematizando los dominios especulares rotados $+11^\circ$ y -11° observados en (a) y (c) para (S,S) y (R,R), respectivamente. Parámetros STM: (a) $I = 200$ pA, $V_{bias} = +2.0$ V y (b) $I = 105$ pA, $V_{bias} = -1.1$ V.

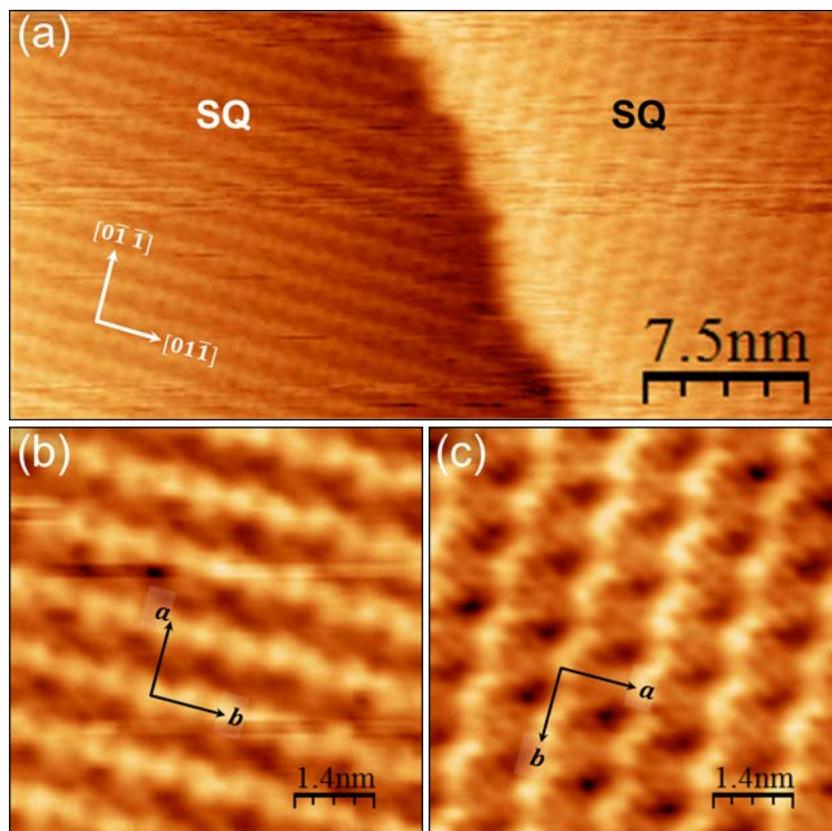


Figura 4.8: (a) Imagen STM para la estructura A-SQ de (S, S)-DPEDA donde se observan de forma muy clara dos dominios equivalentes rotados 90° en terrazas limítrofes separadas por un escalón monoatómico de Cu. (b, c) Imágenes ampliadas de los dos dominios. Parámetros STM: $I = 164$ pA y $V_{bias} = +1.80$ V.

Las dimensiones de la celda unidad ($a_{SQ} = b_{SQ} \approx 1.3$ nm \pm 0.1 nm) y el ángulo de rotación ($\approx +11^\circ$ y -11°) concuerda con una estructura commensurada respecto a la red del Cu, que se especifican mediante las notaciones matriciales $(5 -1, 1 5)$ y $(5 1, -1 5)$ para (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente. Estos resultados muestran que la quiralidad se expresa a dos escalas diferentes en función del aumento progresivo del recubrimiento durante la cristalización 2D de ambos enantiómeros de DPEDA: a nivel básico (**quiralidad puntual**) que corresponde al carácter quiral de las moléculas adsorbidas presentes en las redes A-SQ y SQ; en un segundo nivel (**quiralidad organizacional**) que se manifiesta como un ensamblaje en la red SQ y dónde el dominio especular no existe para un mismo enantiómero. Cabe resaltar que el dominio SQ es más extenso de lo que se muestra (figura 4.9), alcanzando tamaños laterales de varias decenas en nanómetros.

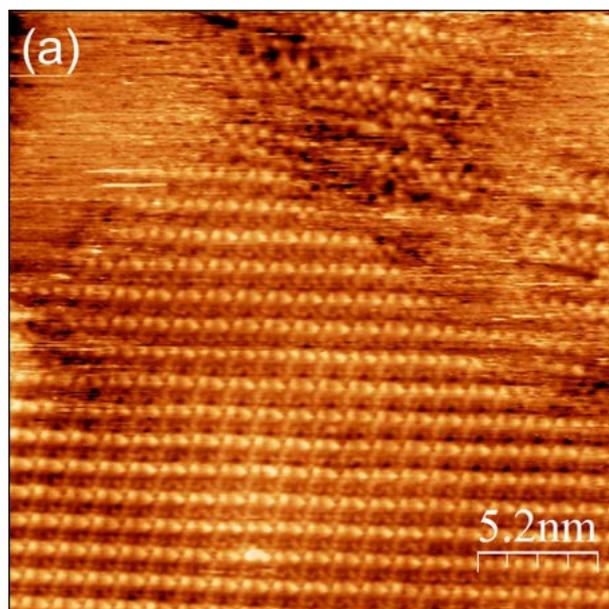


Figura 4.9: Imagen topográfica de STM del enantiómero (R,R)-DPEDA adsorbida en la superficie en un área de $23.2 \text{ nm} \times 23.2 \text{ nm}$, donde el patrón de la estructura corresponde a la estructura SQ (también mostrada en la figura 4.7 (b) de dimensiones menores). Parámetros STM: $I = 105 \text{ pA}$, $V_{bias} = -1.1 \text{ V}$.

La nucleación y el crecimiento de la 2^a capa se encuentra en algunas regiones (observada antes por ejemplo en la figura 4.6). La figura 4.10 (a) muestra la superficie de Cu(100) cubierta por $\approx 1.2 \text{ ML}$ con el enantiómero (R,R)-DPEDA, donde se aprecian algunas moléculas que se agrupan formando cadenas lineales (marcada con flecha azul) con una clara disposición quiral sobre la parte superior de la red A-SQ, propagándose paralelamente a la dirección $[01\bar{1}]$ y que al empaquetarse en áreas más grandes corresponde a una celda oblicua (OB). Se aprecia que el lado corto de la celda unidad de la red OB (figura) también coincide con la dirección $[01\bar{1}]$ del Cu (figura 4.10 (e, d)). Aprovechando la coexistencia de ambas redes en la misma región de la superficie, se pueden extraer detalles estructurales adicionales, incluida la relación entre las redes OB y A-SQ marcadas en figura 4.10 (a) por un cuadrado azul y un rectángulo verde, respectivamente. Se estima que la red OB tiene una celda unidad descrita por $a_{OB} \approx 1.5 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ y $c_{OB} \approx 1.8 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ que corresponde a una red $(6\ 0, 3\ 6)$ conmensurada con el sustrato, con una relación entre las dos redes de $(1\ 0, 1/2\ 1)$ (figura 4.10 (d)), calculadas tanto a partir de sus respectivos patrones FFT 2D (figuras 4.10 (b, c)) como de imágenes STM de alta resolución (figura 4.10 (a)).

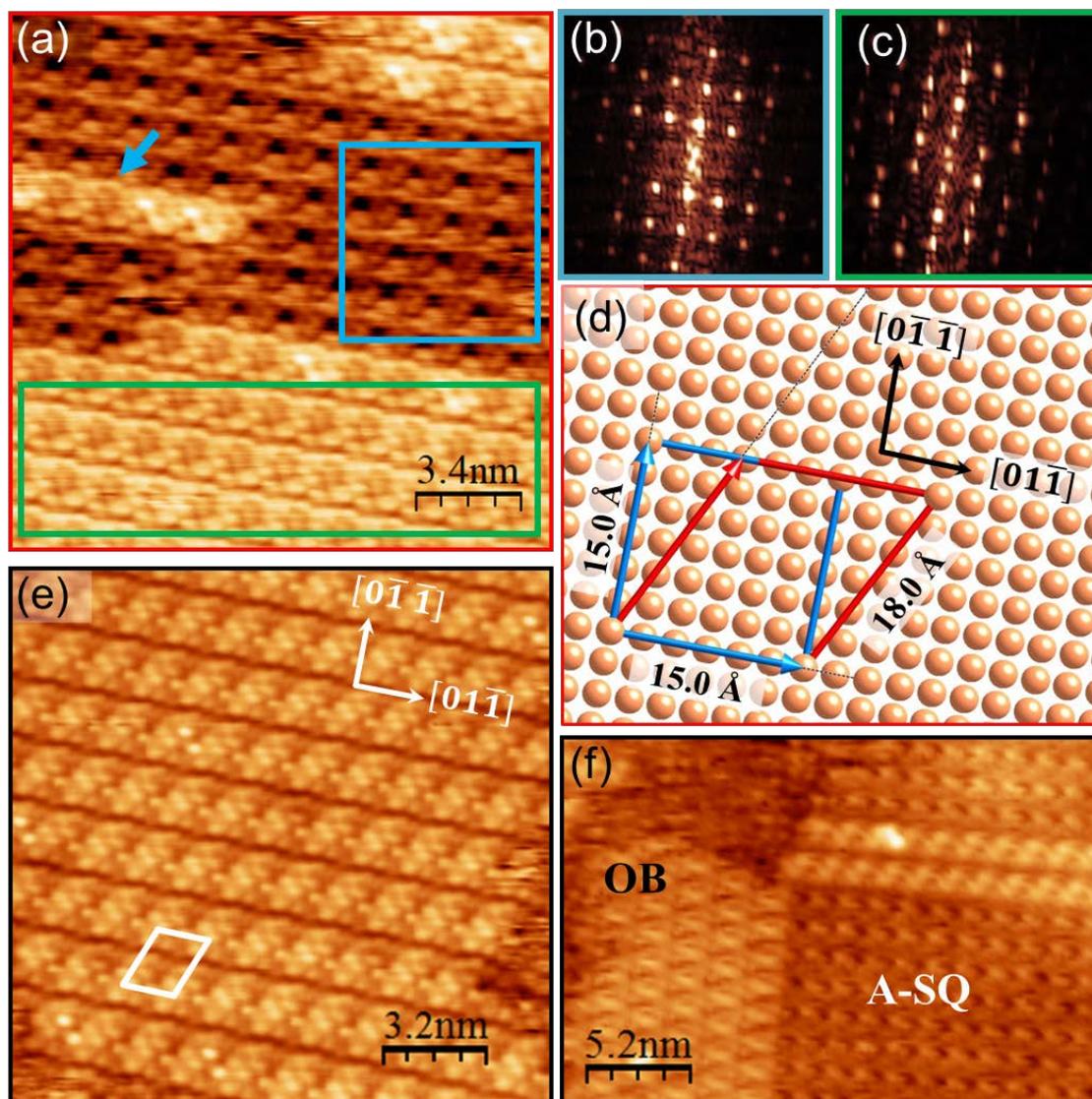


Figura 4.10: (a) Imagen STM topográfica para (R,R)-(+)-DPEDA/Cu(100) ($\theta \approx 1.2$ ML). (b, c) Patrones FFT 2D de las regiones A-SQ y OB, marcadas en (a) por un cuadrado azul y un rectángulo verde, respectivamente. (d) Celda unidad para cada red. (e) Dominio de 2ML. (f) Red OB con dominios perpendiculares sobre la región A-SQ. La orientación cristalográfica del sustrato indicada en (d) es común para todos los paneles. Parámetros STM: (a) $I = 105$ pA, $V_{Bias} = +1.1$ V, (e) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +1.0$ V, y (f) $I = 133$ pA, $V_{Bias} = -0.71$ V.

La segunda capa muestra una separación entre filas bastante sustancial, con una estructura densa a lo largo de éstas. Este hecho refleja un proceso de ensamblaje unidireccional de “llave y cerradura” (en inglés lock-and-key)^{46,47} impulsada por la interacción de las moléculas que forman una misma cadena más fuerte que entre moléculas de cadenas vecinas. Como se vio en la

figura 4.10 (e) la estructura OB cubre parte de una superficie, además de dominios individuales más extensos o dominios rotados 90° (figura 4.11 (c, f)). La apariencia diferente de la segunda capa en las imágenes STM surge del cambio en la resolución debido al cambio en las condiciones de la punta. Sin embargo, los detalles de las sub-unidades son claramente visibles en todos los casos indicado una organización supramolecular en forma de filas homquirales. Además, en las figuras 4.11 (d, f) se observa claramente el sentido helicoidal horario o antihorario de la red OB para cada enantiómero (mostrado en verde).

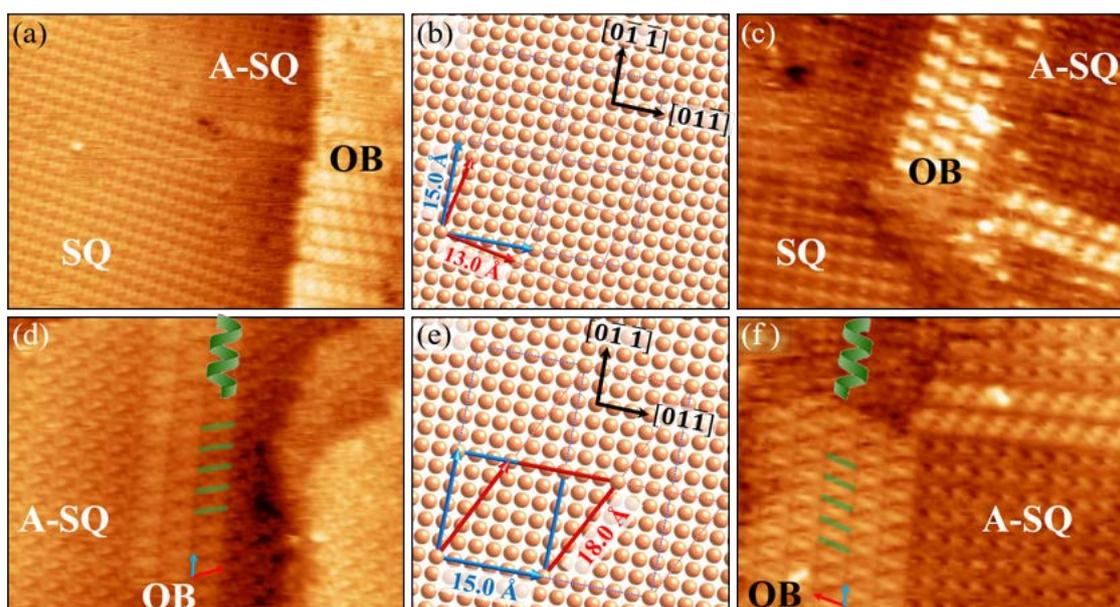


Figura 4.11: (a, d) y (c, f) Son imágenes STM de los enantiómeros (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente, que muestran la coexistencia de las estructuras A-SQ, SQ (rotada 11°) y OB. (b) Celda unidad de A-SQ (vectores azules) y SQ (vectores rojos). (e) Celda unidad de A-SQ y OB (vectores rojos). Los tamaños de las imágenes son: (a) $37 \text{ nm} \times 29 \text{ nm}$, (c) $17 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, (d) y (f) $26 \text{ nm} \times 18 \text{ nm}$. Parámetros STM: (a-d) $I = 200 \text{ pA}$ y $V_{Bias} = +2.0 \text{ V}$, (c-f) $I = 133 \text{ pA}$ y $V_{Bias} = -0.7 \text{ V}$.

Todas las imágenes evidencian una estructura quiral y pueden ser visualizadas como cadenas helicoidales con giros horario o antihorario según el enantiómero que se considere, es decir, (R,R)-(+)-DPEDA (figura 4.12 (e)) y (S,S)-(-)-DPEDA (figura 4.12 (c)). Estos resultados indican que la manifestación quiral a nivel molecular en los dominios A-SQ (figura 4.4), sobre la que crece la estructura OB, favorece el reconocimiento quiral debido a interacciones intermoleculares que amplifican y transfieren la quiralidad.

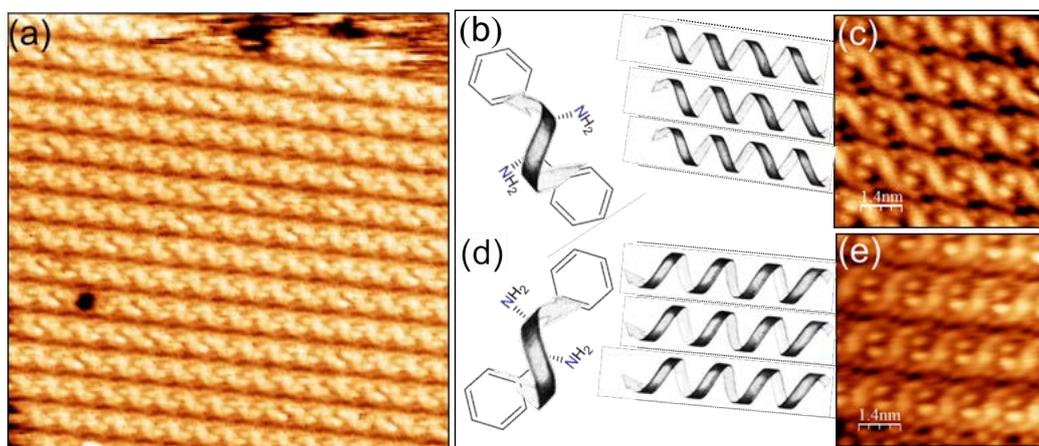


Figura 4.12: (a) Imagen topográfica de STM ($24 \text{ nm} \times 24 \text{ nm}$) del sistema (S,S)-DPEDA/Cu(100) que posee la estructura OB. (b, d) Modelos esquemáticos que indican los giros para cada enantiómero y su respectiva estructura química (en forma de viñeta o “cartoon”). (c, e) Imágenes de alta resolución ($7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$) para (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente. La orientación cristalográfica del sustrato es la misma que en la figura 4.10 e igual para todos los paneles. Parámetros STM: (a) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +2.0 \text{ V}$, (c) $I = 199 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +2.0 \text{ V}$, y (e) $I = 300 \text{ pA}$, $V_{Bias} = -1.0 \text{ V}$.

4.5 Simulaciones de Dinámica Molecular

Los cálculos y simulaciones de dinámica molecular (**MD**) atómicas para la molécula DPEDA adsorbida sobre la superficie de Cu(100), presentadas en adelante fueron realizadas por el Dr. Jordi Faraudo Gener (dep. de teoría y simulación de materiales) del ICMAB-CSIC, Barcelona-España, en el marco de una colaboración. Las simulaciones MD consisten en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton para un modelo atomístico del sistema considerado bajo condiciones termodinámicas apropiadas. Para ver los detalles computacionales, consideraciones en los protocolos de simulación y cálculo de la energía libre de adsorción de las simulaciones, ver el apéndice 13.1.2.

En la fase gas, la molécula tiene una configuración de mínima energía no plana (figura 4.13 (a)). Sin embargo, a RT las moléculas se adsorben sobre la superficie de Cu con una configuración plana como se muestra en la figura 4.13 (b) para el enantiómero (S,S)-DPEDA. Las moléculas adsorbidas tienen sus átomos de N hacia los átomos de Cu de la superficie de manera que cada N se coordina con cuatro átomos de Cu. Este hecho se aprecia muy bien en la figura 4.13 (c) donde se muestra una vista lateral de la figura 4.13 (b) con la molécula en representación van der Waals para enfatizar el contacto entre la superficie y la molécula (arriba) o con representación de enlaces para resaltar la ubicación de los átomos de N (abajo).

Vale la pena mencionar que a medida que aumenta la densidad molecular, se observan dos hechos visualizados en la figura 4.13 (d–f) correspondiente a una imagen instantánea de la simulación MD tras transcurrir 282 ns con una densidad molecular de 1.14 moles/nm² a 298 K. Los rectángulos naranjas de la figura 4.13 (e) muestran una alineación incipiente de las moléculas (S,S)-DPEDA forman filas lineales. Además se observa que algunos anillos bencénicos de algunas moléculas se encuentran giradas ligeramente de la superficie (señalados con flechas rojas). Si se tiene en consideración esta disposición (giro) se puede anticipar la aparición de una configuración lineal especular para el isómero opuesto, tal como se observa a altos recubrimientos (figura 4.11). Es decir, a causa de las interacciones laterales entre las moléculas, finalmente todas las moléculas adoptarían una configuración similar, es decir, ligeramente inclinadas. Esta hipótesis es respaldada por las medidas NEXAFS realizadas para proporcionar información acerca de la orientación molecular sobre la primera capa (discutidas en el siguiente punto).

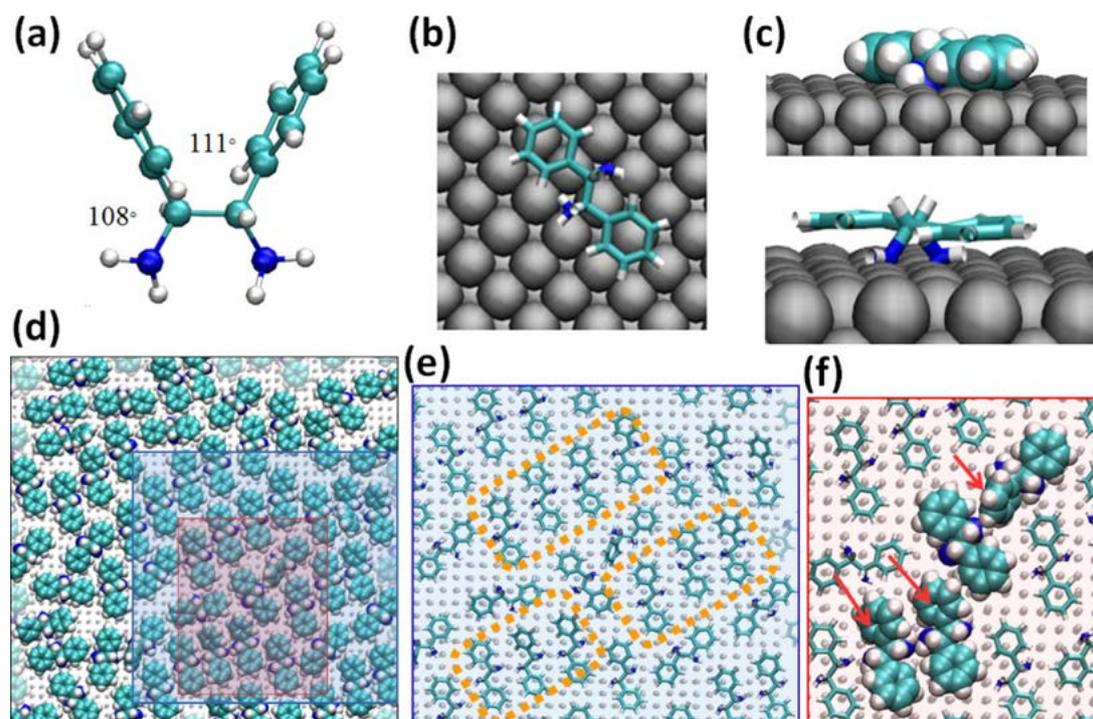


Figura 4.13: (a) Representación CPK (convención de colores para distinguir átomos de diferentes elementos químicos) de la configuración de mínima energía de la molécula (S,S)-DPEDA. (b) Vista superior de la simulación MD a 298K para (S,S)-DPEDA/Cu(100). (c) Vista lateral de (b). (d) Imagen instantánea de una simulación de 282 ns. (e-f) Ampliaciones de diferentes dimensiones correspondientes a las áreas en (d). Los colores empleados para cada átomo son; N(azul), C(cyan), H(blanco), Cu(gris). Las imágenes han sido realizadas con el programa “Visual Molecular Dynamics”.⁴⁶

Asimismo se estima una alta energía libre de adsorción de -75 Kcal/mol a 298 K que se debe a la gran superficie de contacto existente entre los anillos moleculares y los átomos de Cu de la superficie, así como por la alta coordinación de los átomos N pertenecientes a los grupos amino (NH_2) de la molécula con los átomos de Cu de la superficie. A esta temperatura, también se predice una difusión sustancial de las moléculas (S,S)-DPEDA sobre la superficie. A partir de la simulación de 80 ns (considerada a esta escala como una simulación larga y extensa) para una sola molécula sobre la superficie, se estima un coeficiente de difusión de $1.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ siendo es este valor típico en moléculas orgánicas de similar tamaño adsorbidas sobre superficies metálicas.⁴⁸ El movimiento observado para la molécula es de tipo Browniano que se origina como producto de los saltos moleculares entre sitios de adsorción adyacentes que mantienen a los átomos de N de la molécula (S,S)-DPEDA siempre coordinados con los cuatro átomos de Cu de la superficie.

Finalmente a partir de las simulaciones MD, la quiralidad de la película orgánica en función de un incremento paulatino del recubrimiento se manifiesta claramente al comparar los detalles a escala molecular observados en las imágenes de alta resolución de la estructura OB de las figuras 4.12 (c) y (e), para (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente. Los patrones lineales con apariencia encadenada (string-like) observados para cada enantiómero muestran una evidente helicidad en sentido horario y antihorario alineada con la dirección $[01\bar{1}]$. Por otro lado, se espera que las simulaciones MD para la molécula (R,R)-DPEDA sean las mismas que para molécula (S,S)-DPEDA por tratarse de una simetría especular.

4.6 Medidas NEXAFS en el Sistema DPEDA/Cu(100)

Se ha visto que en los enantiómeros DPEDA los grupos aminos están igualmente orientados con respecto al eje que conecta los dos anillos fenilos, pero en sentido opuesto para un enantiómero con respecto al otro. Como era de esperar las simulaciones anteriores MD respaldan esta definición de quiralidad. Acerca de la adsorción sobre el metal, los dos grupos NH_2 se orientarán hacia el plano de la superficie de Cu, en consecuencia (R,R)-DPEDA y (S,S)-DPEDA se adsorben y son vistas como unidades especulares en forma de **S** o como huellas simétricas representadas en las figuras 4.12 (a-b), respectivamente.

Las medidas de estructura fina de absorción de rayos X cerca del borde de absorción en función de la polarización (**NEXAFS**) presentadas en esta sección, se llevaron a cabo en la estación experimental HECTOR de la línea de haz BOREAS del sincrotrón ALBA⁴⁹ empleando luz polarizada completamente lineal producida por un ondulator elíptico APPLE-II en el modo de detección total de electrones a rendimiento total (TEY, total electron yield). La presión base

durante las medidas fue del orden de 1.0×10^{-10} mbar. Las medidas de dependencia angular se obtuvieron girando el ángulo polar de la muestra y manteniendo el ángulo de incidencia de rayos X (con polarización lineal) en una configuración horizontal, por lo tanto el vector de campo eléctrico de los rayos X impactando en el plano de incidencia (esquema 4.14 (a)). Debido a la contaminación por carbono de los elementos ópticos de la línea de haz y al recubrimiento bastante bajo de moléculas DPEDA estudiadas aquí, los espectros para el borde k del C se obtuvieron normalizando la señal medida en la muestra DPEDA/Cu(100) respecto a la señal medida en el sustrato limpio recién preparado. De esta manera, es posible deshacerse de casi todos los artefactos de normalización que surgen en el borde k del carbono.⁵⁰ Todos los espectros TEY se normalizan primero por el flujo de fotones incidentes medido como la señal TEY en una red (mesh) de oro recién evaporada colocada entre el último elemento óptico y la muestra. Las muestras enantiopuras de (R,R) o (S,S) en DPEDA/Cu(100) de los experimentos NEXAFS se prepararon in situ en la cámara de preparación de la estación HECTOR en una presión base de 1×10^{-9} mbar.

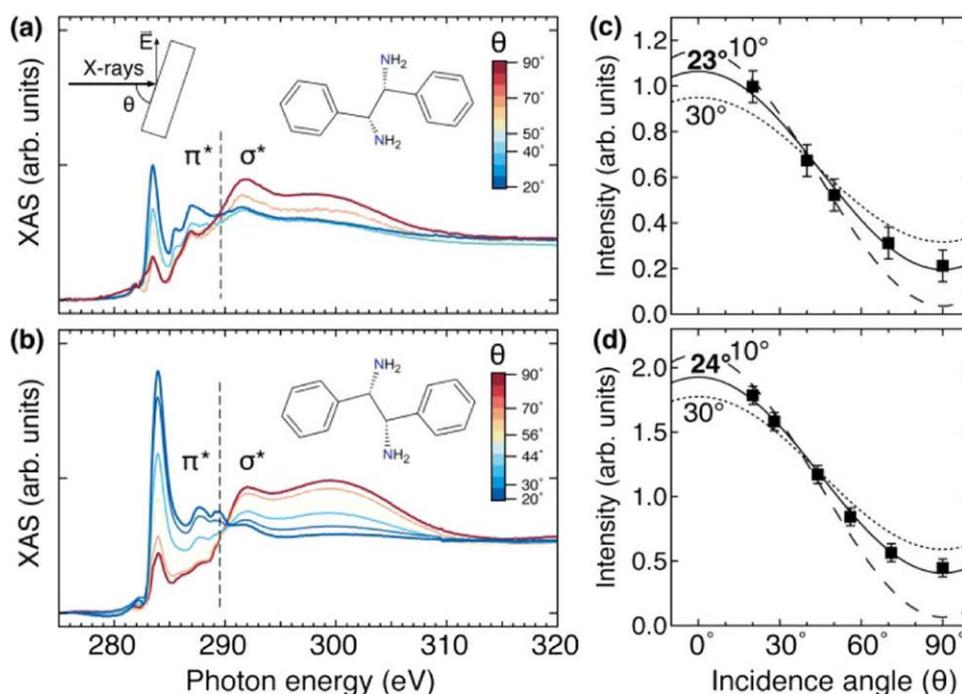


Figura 4.14: Dependencia angular de la intensidad NEXAFS para el borde k del C en el caso de (R,R)-DPEDA (a) y (S,S)-DPEDA (b) sobre Cu(100). La intensidad del pico correspondiente a π^* se representa en (c) y (d), respectivamente, junto con la evolución esperada para diversas inclinaciones moleculares. La estructura química de los enantiómeros se muestran en los paneles correspondientes.

La figura 4.14 muestra los datos NEXAFS de los dos enantiómeros en función del ángulo incidente para el borde k del C y un recubrimiento de ≈ 1 ML. El borde K del C presenta un pico marcado e intenso en la región correspondiente a los estados π^* (≈ 283 – 286 eV), en esta región se publican valores de energías ≈ 285.5 eV atribuidos a los enlaces C=C y 286 eV $< E < 288$ eV para enlaces C–H y C–O. Así mismo el espectro presenta picos menos intensos a energías más altas en correspondencia con las transiciones σ^* (valores publicados sugieren que energías > 290 eV pueden corresponder a enlaces C–C)^{51–53}. Se confirma un gran dicroísmo lineal en los estados π^* , indicando que las moléculas se adsorben con una configuración ligeramente inclinada sobre la superficie de Cu(100). Aunque la intensidad es menor en el borde k del N, debido al menor número de átomos de N por molécula, también se observa un fuerte dicroísmo lineal en la correspondiente región π^* (≈ 398 – 400 eV) como se puede ver en la figura 4.15.

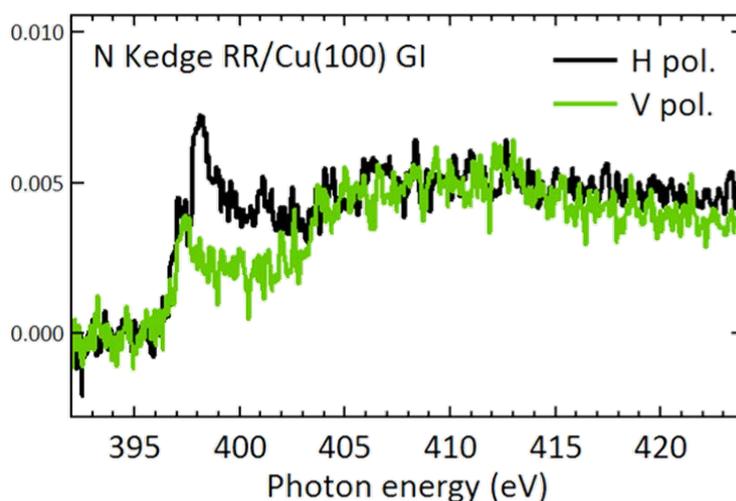


Figura 4.15: Intensidad de absorción para el borde K del N con polarización lineal horizontal y vertical del haz de luz incidente con un ángulo de incidencia de 70° en (R,R)-DPEDA/Cu(100).

Se puede obtener información cuantitativa de la geometría de adsorción modelando la dependencia angular de la variación de intensidad del carbono resonante π^* . En particular, para el orbital π adsorbido sobre un sustrato, la dependencia de la intensidad con el ángulo de incidencia de rayos X polarizados linealmente dado por $I = I_0 \cdot \cos^2(\theta - \alpha)$, donde α es el ángulo de inclinación promedio del orbital π respecto a la superficie normal. Las figuras 4.14 (c) y (d) muestran el ajuste por mínimos cuadrados a la intensidad del pico π^* en función del ángulo incidente de rayos X usando la expresión anterior, donde el mejor ajuste promedio $\alpha \approx 24^\circ \pm 5^\circ$ y $23^\circ \pm 5^\circ$ resultados para (S,S) y (R,R) respectivamente. Vale la pena señalar que α promedio obtenido aquí no tiene en cuenta ningún ángulo posible entre los dos anillos de la molécula DPEDA, siendo solo una estimación del ángulo promedio de los orbitales π con respecto a la

superficie de Cu. En la misma figura 4.14, también se dibujan las curvas de intensidad para α promedio de 30° y 10° , dando una estimación de la importancia del ajuste. De acuerdo con las simulaciones MD para altos recubrimientos moleculares, los resultados NEXAFS son consistentes con una configuración de adsorción mayormente plana con los dos anillos fenilos de los enantiómeros R y S ligeramente elevados de la superficie de Cu.

4.7 Conclusiones

Los resultados de este capítulo demuestran que durante las etapas iniciales de la cristalización 2D de los enantiómeros R y S, la quiralidad de estas moléculas se expresa a diferentes escalas dependiendo del recubrimiento. Por debajo de 1ML, para ambos enantiómeros se observa una primera estructura ordenada etiquetada como A-SQ con una celda unidad alineada con las direcciones principales de la superficie de Cu(100). Esta estructura 2D, que obviamente no es quiral, está gobernada por la interacción entre los átomos de N (grupo amino) en las moléculas DPEDA y el Cu. En este punto, la única información sobre la quiralidad en el sistema está contenida dentro de la celda unidad asociada a las moléculas individuales. A medida que progresa la deposición y se acoplan más moléculas DPEDA dentro de la 1^a capa, esta estructura A-SQ coexiste con dominios de una fase más densa que posee una celda unidad cuadrada (SQ) rotada respecto a las principales direcciones del Cu(100) en $+11^\circ$ para (R,R)-DPEDA y en -11° para (S,S)-DPEDA. Esta observación desvela que, a medida que el empaquetamiento se densifica, las interacciones laterales comienzan a contrarrestar el efecto del sustrato. Por lo tanto, la quiralidad se amplifica y se expresa en la orientación en sentido horario o antihorario de la red 2D.

Finalmente, cuando la primera capa empieza a completarse, aparece una segunda estructura con forma de líneas o filas que posee una celda unidad oblicua (OB). En esta etapa, la influencia del sustrato de Cu es prácticamente insignificante y el auto-ensamblaje molecular es gobernado por la interacción entre moléculas, dando lugar a un proceso de ensamblaje unidireccional denominado de “llave y cerradura” (en inglés lock-and-key) que conduce a la formación de filas moleculares con helicidad reflejando el carácter de sus centros estereogénicos y por ende el de quiralidad (R o S) de sus enantiómeros constituyentes.

Estas observaciones destacan el papel fundamental desempeñado por el equilibrio de las interacciones que gobiernan la transferencia de quiralidad desde el puntual (nivel de una sola molécula) a la formación de ordenamientos extendidos con sus propiedades estereogénicas bien definidas, que son la base en el reconocimiento quiral y la organización supramolecular 3D.

Bibliografía

- [1] R. Naaman and D. H. Waldeck, “Spintronics and chirality from spin selectivity in electron transport through chiral molecules,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 1, pp. 263–281, 2015, (DOI:10.1146/annurev-physchem-040214-121554).
- [2] K. Banerjee-Ghosh, O. Ben Dor, F. Tassinari, E. Capua, S. Yochelis, A. Capua, S.-H. Yang, S. S. P. Parkin, S. Sarkar, L. Kronik, L. T. Baczewski, R. Naaman, and Y. Paltiel, “Separation of enantiomers by their enantiospecific interaction with achiral magnetic substrates,” *Science*, vol. 360, no. 6395, pp. 1331–1334, 2018, (DOI:10.1126/science.aar4265).
- [3] K. Michaeli, N. Kantor-Uriel, R. Naaman, and D. H. Waldeck, “The spin from electron and molecular chirality,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, pp. 6478–6487, 2016, (DOI:10.1039/C6CS003691).
- [4] A. N. Miguel, I. A. Kowalik, F. J. Luque, D. Arvanitis, R. Miranda, and J. J. De Miguel, “Enantiospecific spin polarization of electrons photoemitted through layers of homochiral organic molecules,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 44, pp. 7474–7479, 2014, (DOI:10.1002/adma.201402810).
- [5] B. Gohler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, and H. Zacharias, “Spin selectivity in electron transmission through self assembled monolayers of double stranded DNA,” *Science*, vol. 331, no. 6019, pp. 894–897, 2011, (DOI:10.1126/science.1199339).
- [6] S. P. Mathew, P. C. Mondal, H. Moshe, Y. Mastai, and R. Naaman, “Non magnetic organic/inorganic spin injector at room temperature,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 24, pp. 242–408, 2014, (DOI:10.1063/1.4904941).
- [7] S. F. Mason and G. E. Tranter, “The electroweak origin of biomolecular handedness,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 397, no. 1812, pp. 45–65, 1985, (DOI:10.1098/rspa.1985.0003).
- [8] M. Quack, “How important is parity violation for molecular and biomolecular chirality ?,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 24, pp. 4618–4630, 2002, (DOI:10.1002/anie.200290005).
- [9] I. Ojima, *Catalytic asymmetric synthesis*. John Wiley and Sons, Inc., third edition ed., 2010, (DOI:10.1002/9780470584248).

- [10] L. Poppe and L. Novák, *Selective biocatalysis a synthetic approach*. VCH, 1992, (ISBN:3527283722).
- [11] A. Zehnacker and M. A. Suhm, “Chirality recognition between neutral molecules in the gas phase,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 37, pp. 6970–6992, 2008, (DOI:10.1002/anie.200800957).
- [12] G. Desantis, “Enzymes in organic synthesis,” *Modern Drug Discovery-American Chemical Society*, vol. 5, no. 8, pp. 43–47, 2002, (ISSN:1532-4486).
- [13] C. J. Baddeley, T. E. Jones, A. G. Trant, and K. E. Wilson, “Fundamental investigations of enantioselective heterogeneous catalysis,” *Topics in Catalysis*, vol. 54, pp. 1348–1356, Dec 2011, (DOI:10.1007/s1124401197613).
- [14] S. M. Barlow and R. Raval, “Complex organic molecules at metal surfaces,” *Surface Science Reports*, vol. 50, no. 6, pp. 201–341, 2003, (DOI:10.1016/S0167-5729(03)000153).
- [15] R. Raval, “Chiral expressions at metal surfaces,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 7, no. 1, pp. 67–74, 2003, (DOI:10.1016/S1359-0286(03)000056).
- [16] P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin, H. Spillmann, M. Abel, J. V. Barth, and K. Kern, “Direct observation of chiral metal-organic complexes assembled on a C(100) surface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 47, pp. 14000–14001, 2002, (DOI:10.1021/ja028553). PMID: 12440891.
- [17] T. Chen, D. Wang, and L.-J. Wan, “Two dimensional chiral molecular assembly on solid surfaces, formation and regulation,” *National Science Review*, vol. 2, pp. 205–216, 03 2015, (DOI:10.1093/nsr/nw0012).
- [18] E. Gomar-Nadal, J. Puigmartí-Luis, and D. B. Amabilino, “Assembly of functional molecular nanostructures on surfaces,” *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 490–504, 2008, (DOI:10.1039/B7038251).
- [19] V. Humblot, M. O. Lorenzo, C. J. Baddeley, S. Haq, and R. Raval, “Local and global chirality at surfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 20, pp. 6460–6469, 2004, (DOI:10.1021/ja0382056). PMID: 15149243.
- [20] R. Totani, C. Méthivier, H. Cruguel, C.-M. Pradier, and V. Humblot, “Deciphering the adsorption mechanisms of RGD subunits: l-aspartic acid on Cu(110),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 29, pp. 15842–15850, 2017, (DOI:10.1021/acs.jpcc.7b04948).
- [21] S. Dutta and A. J. Gellman, “Enantiomer surface chemistry a conglomerate versus racemate formation on surfaces,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 7787–7839, 2017, (DOI:10.1039/C7CS005554).
- [22] K.-H. Ernst, “Molecular chirality in surface science,” *Surface Science*, vol. 613, pp. 1–5, 2013, (DOI:10.1016/j.susc.2013.03.014).

- [23] K.-H. Ernst, "Molecular chirality at surfaces," *physica status solidi (b)*, vol. 249, no. 11, pp. 2057–2088, 2012, ([DOI:10.1002/pssb.201248188](https://doi.org/10.1002/pssb.201248188)).
- [24] D. G. Yablon, L. C. Giancarlo, and G. W. Flynn, "Manipulating self-assembly with achiral molecules an STM study of chiral segregation by achiral adsorbates," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 32, pp. 7627–7635, 2000, ([DOI:10.1021/jp994414](https://doi.org/10.1021/jp994414)).
- [25] G. L. Perez and D. B. Amabilino, "Spontaneous resolution, whence and whither from enantiomorphic solids to chiral liquid crystals, monolayers and macro and supra molecular polymers and assemblies," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 941–967, 2007, ([DOI:10.1039/B6107141](https://doi.org/10.1039/B6107141)).
- [26] G. R. Darling, M. Forster, C. Lin, N. Liu, R. Raval, and A. Hodgson, "Chiral segregation driven by a dynamical response of the adsorption footprint to the local adsorption environment: bitartrate on Cu(110)," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 7617–7623, 2017, ([DOI:10.1039/C7CP00622](https://doi.org/10.1039/C7CP00622)).
- [27] M. O. Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, and R. Raval, "Extended surface chirality from supramolecular assemblies of adsorbed chiral molecules," *Nature*, vol. 404, pp. 376–379, 2000, ([DOI:10.1038/35006031](https://doi.org/10.1038/35006031)).
- [28] F. Zaera, "Chirality in adsorption on solid surfaces," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 7374–7398, 2017, ([DOI:10.1039/C7CS00367](https://doi.org/10.1039/C7CS00367)).
- [29] E. G. Latter and R. Raval, *Nanoscale aspects of chiral nucleation and propagation*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016, ([DOI:10.1002/978111886733410](https://doi.org/10.1002/978111886733410)).
- [30] A. Mairena, L. Zoppi, J. Seibel, A. F. Traster, K. Grenader, M. Parschau, A. Terfort, and K.-H. Ernst, "Heterochiral to homochiral transition in pentahelicene 2D crystallization induced by second layer nucleation," *ACS Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 865–871, 2017, ([DOI:https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b07424](https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b07424)). PMID: 28060482.
- [31] M. Parschau and K.-H. Ernst, "Disappearing enantiomorphs: single handedness in racemate crystals," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 48, pp. 14422–14426, 2015, ([DOI:10.1002/anie.201507590](https://doi.org/10.1002/anie.201507590)).
- [32] J. H. V. Hoff, *The arrangement of atoms in space*. Longmans, Green and C. O., 1898, ([OCLC:1040010739](https://oclc.org/number/oclc/1040010739)).
- [33] K. Lord, *Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*. Cambridge University Press, 1904, ([DOI:10.1017/CBO9780511694523](https://doi.org/10.1017/CBO9780511694523)).
- [34] R. S. Cahn, C. Ingold, and V. Prelog, "Specification of molecular chirality," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 5, no. 4, pp. 385–415, 1966, ([DOI:10.1002/anie.196603851](https://doi.org/10.1002/anie.196603851)).
- [35] V. Prelog and H. Gunter, "Basic principles of the cip system and proposals for a revision," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 21, no. 8, pp. 567–583, 1982, ([DOI:10.1002/anie.198205671](https://doi.org/10.1002/anie.198205671)).

- [36] V. Prelog, "Chirality in chemistry," *Croatica Chemica Acta*, vol. 79, no. 3, pp. XLIX–LVII, 2006, ([DOI:02C5/12-1975](https://doi.org/10.1002/02C5/12-1975)).
- [37] S. Lin, L. Patiny, A. Yerin, J. L. Wisniewski, and B. Testa, "One-wedge convention for stereochemical representations," *Enantiomers*, vol. 5, pp. 571–583, 2000, ([DOI:MDPI-20002](https://doi.org/10.3390/en5010002)).
- [38] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, pp. 88–111. Pearson Education Limited, third edition ed., 2008, ([ISBN:9781292134147](https://doi.org/10.1002/9781292134147)).
- [39] Y. Yun and A. J. Gellman, "Enantioselective separation on naturally chiral metal surfaces," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 12, pp. 3394–3397, 2013, ([DOI:10.1002/anie.201209025](https://doi.org/10.1002/anie.201209025)).
- [40] G. Held and M. J. Gladys, "The chemistry of intrinsically chiral surfaces," *Topics in Catalysis*, vol. 48, no. 1, pp. 128–136, 2008, ([DOI:10.1007/s11244-008-9050-0](https://doi.org/10.1007/s11244-008-9050-0)).
- [41] J. D. Horvath and A. J. Gellman, "Naturally chiral surfaces," *Topics in Catalysis*, vol. 25, no. 1, pp. 9–15, 2003, ([DOI:10.1002/anie.196603851](https://doi.org/10.1002/anie.196603851)).
- [42] G. Contini, P. Gori, F. Ronci, N. Zema, S. Colonna, M. Aschi, A. Palma, S. Turchini, D. Catone, A. Cricenti, and T. Prosperi, "Chirality transfer from a single chiral molecule to 2D superstructures in alaninol on the Cu(100) surface," *Langmuir*, vol. 27, no. 12, pp. 7410–7418, 2011, ([DOI:10.1021/la200110](https://doi.org/10.1021/la200110)).
- [43] R. Raval, "Creating chiral architectures at metal surfaces," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 1, pp. 195–210, 2002, ([DOI:10.1088/0953-8984/14/1/6305](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/1/6305)).
- [44] R. Raval, "Chiral expression from molecular assemblies at metal surfaces," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 707–721, 2009, ([DOI:10.1039/B800411](https://doi.org/10.1039/B800411)).
- [45] S. J. Jenkins, *Chirality at solid surfaces*. JohnWiley & Sons Ltd, 2018, ([ISBN:9781118880173](https://doi.org/10.1002/9781118880173)).
- [46] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, "VMD: visual molecular dynamics," *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996, ([DOI:10.1016/0263-7855\(96\)000185](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)000185)).
- [47] R. Otero, F. Hummelink, F. Sato, S. Legoas, P. Thostrup, I. Laegsgaard, I. Stensgaard, D. Galva, and F. Besenbacher, "Lock-and-key effect in the surface diffusion of large organic molecules probed by STM," *Nature Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 779–782, 2004, ([DOI:10.1038/nmat1243](https://doi.org/10.1038/nmat1243)).
- [48] J. Weckesser, J. V. Barth, and K. Kern, "Direct observation of surface diffusion of large organic molecules at metal surfaces: PVBA on Pd(110)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 11, pp. 5351–5354, 1999, ([DOI:10.1063/1.478430](https://doi.org/10.1063/1.478430)).
- [49] A. Barla, J. Nicolás, D. Cocco, S. M. Valvidares, J. Herrero-Martín, P. Gargiani, J. Moldes, C. Ruget, E. Pellegrin, and S. Ferrer, "Design and performance of boreas the beamline for resonant x-ray absorption and scattering experiments at the alba synchrotron light source," *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 23, no. 6, pp. 1507–1517, 2016, ([DOI:10.1107/S1600577516013461](https://doi.org/10.1107/S1600577516013461)).

-
- [50] J. Stöhr and D. A. Outka, “Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near edge x-ray absorption fine structure spectra,” *Physical Review B*, vol. 36, pp. 7891–7905, 1987, ([DOI:10.1103/PhysRevB.36.7891](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.7891)).
- [51] J. Stoohr, *NEXAFS spectroscopy*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, first ed. ed., 1992, ([DOI:10.1007/978-3-662-028537](https://doi.org/10.1007/978-3-662-028537)).
- [52] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, A. Shaporenko, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, J. D. Denlinger, and M. Grunze, “Soft x-ray induced decomposition of phenylalanine and tyrosine: a comparative study,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 20, pp. 4557–4565, 2004, ([DOI:10.1021/jp0493766](https://doi.org/10.1021/jp0493766)).
- [53] Y. Zubavichus, A. Shaporenko, M. Grunze, and M. Zharnikov, “Innershell absorption spectroscopy of amino acids at all relevant absorption edges,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 32, pp. 6998–7000, 2005, ([DOI:10.1021/jp0535846](https://doi.org/10.1021/jp0535846)).

Capítulo 5

Redistribución de Carga en Dipolos Moleculares Sobre Metales

5.1	Introducción	86
5.2	Ftalocianina de Cloro-Aluminio Sobre Cu(111) y Au(111)	89
5.2.1	ClAlPc/Cu(111)	89
5.2.2	ClAlPc/Au(111)	91
5.2.3	Espectroscopia- <i>z</i> Sobre una Molécula de ClAlPc	96
5.2.4	Cambio Local de Función de Trabajo	98
5.3	Modelo Teórico del Sistema ClAlPc/Au(111) por DFT	100
5.3.1	Imágenes STM Teóricas	100
5.4	Conclusiones	105
	Bibliografía	106

5.1 Introducción

En este capítulo se plasma el estudio de la adsorción de la molécula ftalocianina de cloro-aluminio (ClAlPc) sobre las superficies Cu(111) y Au(111), en función del recubrimiento superficial. Un punto importante respecto a la alineación de los niveles de energía en un sistema orgánico/metálico es el papel de los dipolos superficiales (como se ha descrito en el capítulo 2). Las propiedades físico-químicas en moléculas del tipo ftalocianina están gobernadas por la presencia de un átomo metálico central normalmente en el plano de la molécula.¹⁻⁴ Cuando la ftalocianina tiene una estructura no plana por

ejemplo debido a la presencia de un ligando axial o a un desplazamiento del mismo respecto del plano formado por los grupos aromáticos. En el átomo metálico, la molécula posee un dipolo eléctrico permanente. Para estos sistemas (ClAlPc, TiOPc, PbPc), la alineación unidireccional de los dipolos moleculares puede modificar la función de trabajo del sustrato y facilitar la inyección de carga en el sistema molécula-electrodo en dispositivos (como por ejemplo en los fotovoltaicos).^{5,6} Por lo tanto, las capas individuales con orden molecular y donde los dipolos de las moléculas poseen una orientación única, son sistemas muy adecuados para estudiar los efectos del dipolo superficial en relación con los cambios en la función de trabajo. Son además materiales prometedores para dispositivos orgánicos con alta estabilidad al aire.⁷⁻⁹ Varios ejemplos son: ftalocianina de cloro-galio (ClGaPc),^{10,11} ftalocianina de oxovanadio (VOPc),¹²⁻¹⁵ ftalocianina de óxido de titanio (TiOPc),^{8,16-20} y ftalocianina ClAlPc.^{13,21-28}

Dependiendo del recubrimiento e interacción con el sustrato estas moléculas pueden adoptar dos posibles configuraciones, una con el dipolo orientado hacia arriba (μ_{\uparrow}^+) y otra con el dipolo hacia abajo (μ_{\downarrow}^-) al adsorberse sobre superficies metálicas como el cobre y la plata.^{6,10}

Como se ha explicado en el capítulo 2, cuando una molécula se adsorbe sobre un metal, la repulsión de Pauli entre la nube de electrones del metal y los electrones de la molécula empujan la nube electrónica hacia el metal (efecto push-back), comprimiendo y reduciendo así el dipolo de superficie. Esto provoca una bajada en el nivel de vacío del sistema, o de manera equivalente, una reducción de la función de trabajo. Por ejemplo, en la literatura se publica un cambio de -0.69 eV (esto es una disminución) para una monocapa de la molécula CuPc (no polar y plana) sobre Au(111), donde el efecto push-back se considera como el origen principal de los cambios en el potencial de superficie.²⁶ Para moléculas con momento dipolar, esta contribución compite con la transferencia de carga (parcial), entre el sustrato metálico y las moléculas, y con el dipolo intrínseco permanente de la molécula, dependiendo de su orientación. El cambio de función de trabajo resultante dependerá del balance de las interacciones molécula-sustrato y molécula-molécula.

En las figuras 5.1 (a, b) se representa la molécula $\text{ClAl}[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2]_4$ (en adelante se refiere a ella solo como ClAlPc) tomada aquí como sistema de interés por su aplicación en celdas solares orgánicas, donde actúa como material donador de carga, en combinación con moléculas aceptoras como el C_{60} .²⁹ El valor publicado del momento dipolar de la molécula libre obtenida por cálculos DFT varía entre 1.87²⁸ y 5.28 D .¹³ Las posibles configuraciones Cl-up y Cl-down, así como las orientaciones de sus dipolos correspondientes se representan en la figura 5.1 (c). El dipolo eléctrico por molécula en 1ML de ClAlPc sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) fue estimado experimentalmente en 3.7 D a partir de la variación de la función de trabajo superficial ($\Delta\phi$) para un recubrimiento dado ($\Delta\phi \approx 0.5$ eV para 1ML).¹³

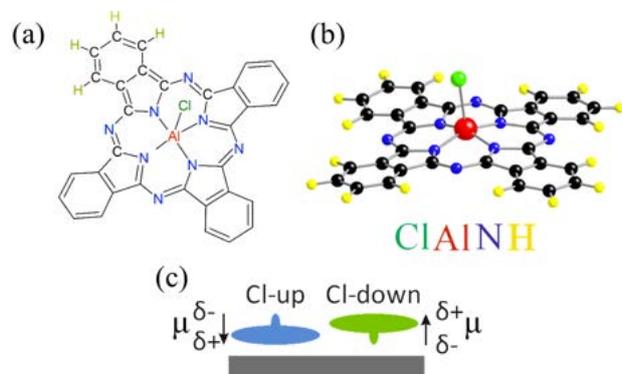


Figura 5.1: Estructura química de ClAlPc (dimensiones laterales: 1.24 nm \times 1.24 nm) en 2D (a) y 3D (b). (c) Orientación adoptada por el momento dipolar sobre una superficie, para las configuraciones Cl-up y Cl-down.

Diversos estudios han mostrado que las orientaciones que adoptan las moléculas ClAlPc sobre superficies, dependen del tipo de sustrato y de las condiciones de preparación. Aquí nos centramos en describir con precisión los detalles estructurales reportados en la literatura para los sistemas ClAlPc/Au(111) y ClAlPc/Cu(111) sistemas de estudio en este capítulo. Estudios de STM para ClAlPc sobre Cu(111) a bajos recubrimientos ($< 1\text{ML}$), muestran moléculas con apariencia tetra-lobular, cuyo centro posee un punto brillante (Cl-up) y otras con apariencia di-lobular sin el punto central brillante (Cl-down). Es decir, mientras que las moléculas con la configuración Cl-up ($\mu_{\uparrow}^- \downarrow$) preservan la simetría C_4 , hay una reducción de simetría a C_2 para las moléculas adsorbidas con la configuración Cl-down ($\mu_{\downarrow}^+ \uparrow$).^{22,23} Estudios de DFT muestran una significativa acumulación de carga entre la superficie de Cu y el átomo de Cl de la molécula ClAlPc adsorbida (Cl-down), atribuida a que existe una transferencia de carga de $\approx 1.3 e^-$ desde la superficie del cobre hacia los grupos fenilos de las moléculas, explicando así que los lóbulos (fenilos) interactúan más fuertemente con el Cu. Ambas configuraciones son energéticamente favorables. Por otro lado, estudios de 1ML de ClAlPc sobre Au(111)^{21,26,27} muestran que las moléculas depositadas a temperatura ambiente se ordenan formando una estructura cuadrada donde la configuración Cl-up cubre la superficie en $\sim 99\%$ o $\sim 60\%$, dependiendo de las características de la reconstrucción de la superficie del Au(111). Sin embargo, un post-calentamiento a temperatura moderada ($\approx 100^\circ\text{C}$) conduce a

una alineación paralela de las moléculas con la configuración Cl-up ($\mu_{\uparrow\downarrow}^-$), esta orientación es favorecida por el acoplamiento entre los orbitales moleculares π de las moléculas y los estados electrónicos dz^2 del sustrato.²¹ Además, medidas UPS mostraron que la adsorción de la primera capa de ClAlPc con configuración Cl-up sobre Au(111) conduce a un cambio en la función de trabajo, inconsistente en signo y magnitud con lo esperado según la orientación del dipolo molecular.²⁶ En este sentido, éste y otros estudios han puesto de manifiesto la influencia de otras contribuciones en el cambio de la función de trabajo, como la reorganización de carga y el efecto “*push back*”, que enmascaran el efecto que tienen los dipolos para 1ML de moléculas.^{30,31} A pesar del importante rol del dipolo eléctrico en dispositivos orgánicos, muy pocas investigaciones se han centrado en la correlación entre la estructura y las propiedades electrónicas de redes moleculares con recubrimientos por encima de la 1ML, en particular con escasos estudios publicados para el sistema ClAlPc/Cu(111).

Por ello en este capítulo se estudia exhaustivamente el efecto del dipolo superficial y la contribución que tiene en el cambio de la función de trabajo ($\Delta\phi$), para capas moleculares ordenadas de ClAlPc sobre superficies como Au(111) y Cu(111), mediante medidas locales y comparativas de la diferencia de potencial de contacto (CPD). Para la exploración y caracterización de los sistemas se combinan las de técnicas de STM y FM-AFM a RT, además de cálculos teóricos atomísticos basados en primeros principios de DFT así como simulaciones de imágenes STM realizadas por el Dr. José Ignacio Martínez del ICMM–CSIC, Madrid-España, en el marco de una colaboración conjunta.

5.2 Ftalocianina de Cloro-Aluminio Sobre Cu(111) y Au(111)

5.2.1 ClAlPc/Cu(111)

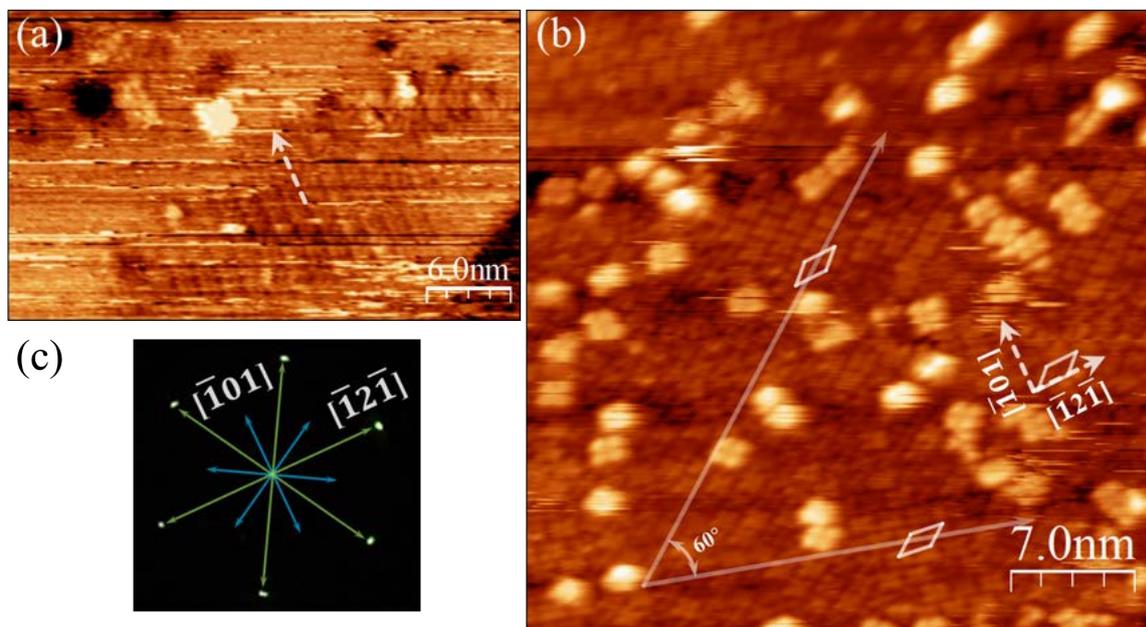


Figura 5.2: Imágenes topográficas de STM de ClAlPc sobre Cu(111) a RT: (a) Dominio molecular 2D adsorbido sobre una terraza (36 nm × 22 nm). (b) Dominios oblicuos rotados 60°, con parámetros de red $a_{ClAlPc} \approx 1.75 \pm 0.5$ nm y $b_{ClAlPc} \approx 1.40 \pm 0.5$ nm donde a_{ClAlPc} coincide con la dirección $[\bar{1}2\bar{1}]$ (38.8 nm × 38.8 nm), observados después que la muestra es sometida a un calentamiento. (c) Patrón LEED de la muestra (a) (Energía: 69.5 eV; I : 1.7 μ A). Parámetros STM: (a) $I = 100$ pA, $V_{Bias} = +1.0$ V, (b) $I = 150$ pA, $V_{Bias} = +1.8$ V.

La figura 5.2 (a) muestra claramente un pequeño dominio bidimensional formado por moléculas ClAlPc adsorbidas sobre una terraza de cobre, alineadas en la dirección $[\bar{1}01]$. La dificultad de obtener una mayor resolución y/o nitidez de las imágenes topográficas de debajo recubrimiento ($\theta < 1$ ML) se debe a la alta movilidad de las moléculas sobre la superficie a RT, ocasionando frecuentes cambios en las condiciones de medida de la punta. Cabe destacar en este punto, que se han realizado múltiples intentos para lograr obtener 1ML molecular completa de moléculas ordenadas sobre Cu(111) variando diferentes parámetros (tiempo de sublimación, distancia entre celda de sublimación y muestra y temperatura de post-calentamiento), dando siempre como resultado dominios desordenados. Solo después de calentar la muestra a una temperatura de 100 °C durante un tiempo de 10 minutos, es posible una mejora notable en la resolución de las imágenes STM, así como en el hallazgo de dominios más extensos. Se observa la presencia de dominios de una red oblicua ($a_{OB} \approx 1.75 \pm 0.5$ nm y $b_{OB} \approx 1.40 \pm 0.5$ nm) y otra cuadrada ($a_{SQ} = b_{SQ} \approx 1.5 \pm 0.5$ nm) con presencia de numerosos defectos estructurales.

La estructura con red cuadrada coincide con un estudio reciente de LT-STM en el que además se describe la coexistencia de las configuraciones Cl-up y Cl-down.³² La estructura oblicua aquí reportada no ha sido observada anteriormente. Se observan varios dominios rotados ($\approx 60^\circ$), en los que uno de los parámetros de red es paralelo a las direcciones $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ de la superficie. El ángulo de la red oblicua es ligeramente menor a 45° y con un parámetro de red consistente con una relación de conmensurabilidad $a_{OB} = (4\sqrt{3}) a_{Cu(111)}$.

La orientación de las moléculas sobre Cu(111) no es clara en las imágenes obtenidas, por lo tanto, se redujo la temperatura de la muestra a 175 K ($\approx -100^\circ\text{C}$) para mejorar la estabilidad de las medidas. El resultado obtenido de esta medida se muestra en la figura 5.3 (b, c) donde efectivamente se corrobora la coexistencia de las configuraciones Cl-up y Cl-down en la primera capa y sobre ellas, moléculas móviles correspondientes a la segunda capa (Cl-down). La figura 5.3 muestra moléculas ordenadas con una red cuadrada siendo visible puntos brillantes centradas en alguna de ellas correspondientes a moléculas Cl-up. A partir de los datos experimentales se calcula una relación de conmensurabilidad de $b_{SQ} = 6 a_{Cu(111)}$ y parámetros de red con las mismas dimensiones que las medidas a RT.

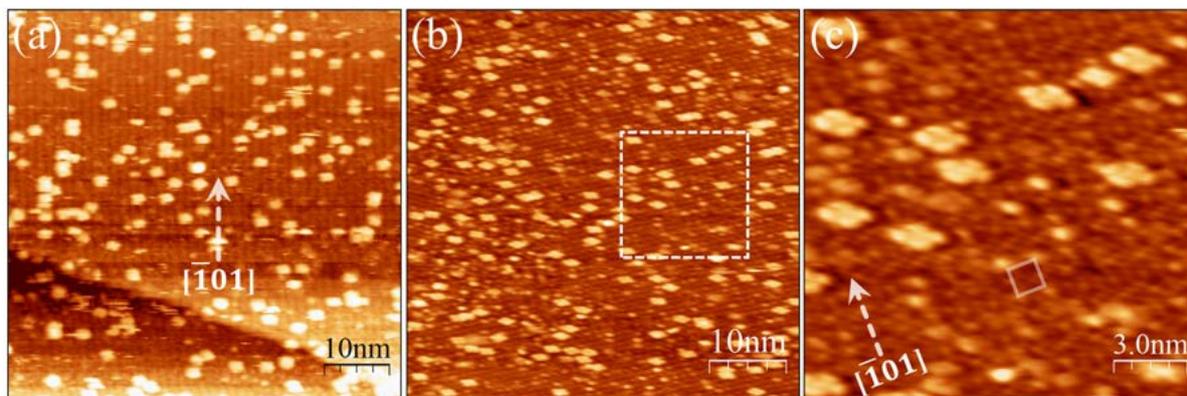


Figura 5.3: Imágenes topográficas de STM de CIAIPc sobre Cu(111) con $\theta \approx 1.1$ ML: para la misma muestra, medida a temperatura ambiente (a) y a 175 K (b). (c) Imagen ampliada (16 nm \times 16 nm) de la región enmarcada en blanco en (b), donde se distingue las configuraciones Cl-up y Cl-down. Parámetros STM: (a) $I = 190$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V, (60 nm \times 60 nm). (b) $I = 180$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V, (51 nm \times 51 nm).

Para un recubrimiento de ≈ 1.8 ML, la segunda capa forma dominios ordenados con una red cuadrada con parámetros de red $a_{BL} = b_{BL} \approx 2.06 \pm 0.05$ nm, paralelos a las direcciones $[\bar{1}01]$ y $[\bar{1}2\bar{1}]$ (figura 5.4 (a)), por lo cual se descarta que la segunda capa de CIAIPc coincida con una celda unidad ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ respecto a la celda unidad cuadrada observada en la primera capa, tal como se ha publicado en la literatura para la segunda capa de VOPc sobre Cu(111).³² En este dominio se observa que algunas moléculas poseen un punto brillante en

su centro (resaltadas con círculos amarillos) que pueden ser identificados como moléculas que tienen la configuración Cl-up pertenecientes a una tercera capa. La mayoría de las moléculas en la segunda capa (bicapa) tienen una apariencia tetralobular indicando que se encuentran en la configuración Cl-down. Esto parece sugerir una estructura de bicapa con dipolos opuestos para optimizar interacciones electrostáticas. Puesto que la estructura de la bicapa se obtiene después de un post-calentamiento, es plausible que su empaquetamiento no coincida con la estructura que se obtendría para la adsorción de una segunda capa sobre las estructuras oblicua o cuadrada, observadas para la primera capa. En la figura 5.4 (b) también se observa que las moléculas de esta segunda capa están rotadas $\approx 18^\circ \pm 2^\circ$ respecto de la celda unidad confirmando quiralidad a la estructura.

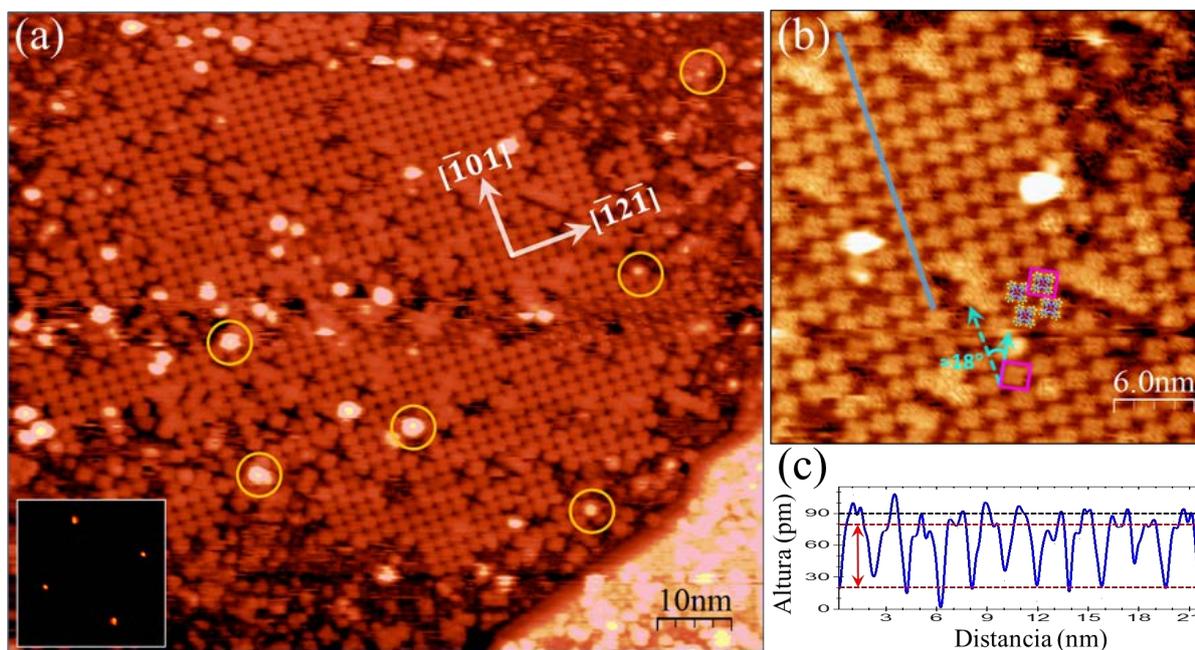


Figura 5.4: Imágenes STM de ClAlPc/Cu(111) a RT. (a) Imagen de la segunda capa con moléculas Cl-down, con presencia de algunas moléculas Cl-up (círculos amarillos) atribuidos a una tercera capa (100 nm \times 85 nm). (b) Imagen ampliada de 32 nm \times 32 nm de la red cuadrada. (c) Perfil de la corrugación a lo largo del segmento de línea sobre las moléculas en (b). Parámetros STM: (a, b) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V

5.2.2 ClAlPc/Au(111)

Para un recubrimiento de submonocapa sobre Au(111) a RT, la molécula no forma estructuras ordenadas, tampoco si es calentada tras la deposición ($\approx 100^\circ\text{C}$). La deposición de 1ML de ClAlPc a RT resulta en una estructura no muy ordenada, a menos que se realice un post-calentamiento a 100°C , lo cual ocasiona que todas las moléculas adsorbidas adopten la configuración Cl-up

($\mu_{\uparrow\downarrow}^-$). Como se discutió anteriormente, esta configuración es favorecida por un acoplamiento entre los enlaces moleculares π de la molécula con los estados electrónicos dz^2 del metal.

Sorprendentemente, la reconstrucción “herringbone” (HB) típica de la superficie del Au(111) (ver sección 3.2.1 del capítulo 3) aún es visible y persiste después de depositar una monocapa de moléculas ClAlPc. Esta persistencia de la HB puede observarse claramente en la figura 5.5 (a) de gran escala y se interpreta en general como indicación de una interacción débil entre las moléculas adsorbidas y la superficie del Au(111) subyacente,³³ de acuerdo con un escenario de fisorción. La figura 5.5 (b) pone en manifiesto el auto-ensamblaje de las moléculas ClAlPc formando una red molecular cuadrada con parámetros de red $a = b = 1.38 \pm 0.02$ nm, alineados a lo largo de las direcciones $[11\bar{2}]$ y $[1\bar{1}0]$ del Au(111), respectivamente. El recuadro en la esquina superior izquierda muestra la correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT).

El tamaño de la celda unidad medida es considerablemente más pequeña que la reportada por Huang et al. ($a = 1.63 \pm 0.03$ nm y $b = 1.59 \pm 0.03$ nm) que se puede atribuir a variaciones de preparación y condiciones del sustrato.²⁶ Como corresponde a la relación de simetría entre una red cuadrada adsorbida sobre una red hexagonal, se encuentran tres dominios equivalentes rotados 60° en diferentes regiones de la superficie. El perfil topográfico medido sobre la fila de moléculas marcado en (b) y representada en la figura 5.5 (c) muestra una corrugación pico a pico de ≈ 60 pm. Este valor coincide con lo observado sobre las superficies de grafito y Ag(111).^{25,26} Sobre el Au(111) las moléculas ClAlPc están ligeramente giradas en $\approx 10^\circ$ respecto a la celda unidad (figura 5.5 (d)) lo que confiere quiralidad a la estructura. Este hecho se manifiesta en las imágenes STM de dos dominios diferentes, en las que las moléculas parecen rotadas en sentido anti-horario (figura 5.5 (e)) y horario (figura 5.5 (f)). La quiralidad de los dominios 2D obtenidos (como se discute en el capítulo 4 referido a la manifestación quiral sobre superficies)³⁴⁻³⁶ es similar a la encontrada en otras ftalocianinas aquirales, como CuPc sobre Ag(100),³⁷ e interpretada como consecuencia de transferencia de carga asimétrica entre las moléculas y el sustrato que conduce a una quiralidad específica de los orbitales.³⁸ Por lo tanto, se espera un total de seis dominios orientados: tres dominios equivalentes rotados y sus respectivos dominios especulares (figura 5.5 (h)). Hay que mencionar que, debido a las condiciones de la punta, las imágenes de STM en las figuras 5.5 (e y f) no muestran la protuberancia central característica de la configuración Cl-up. Sin embargo es visible, esta configuración es reconocible en la imagen del cambio de frecuencia (Δf) adquirida simultáneamente con las de topografía. Debido a que Δf refleja las diferentes interacciones punta-muestra sobre una región molecular, la orientación de la molécula sobre la superficie se manifiesta en el Δf lo que, nos permite identificar dicha orientación inequívocamente por un valor bajo de $|\Delta f|$ (más brillante) en el centro de las moléculas (figura 5.5 (g)).

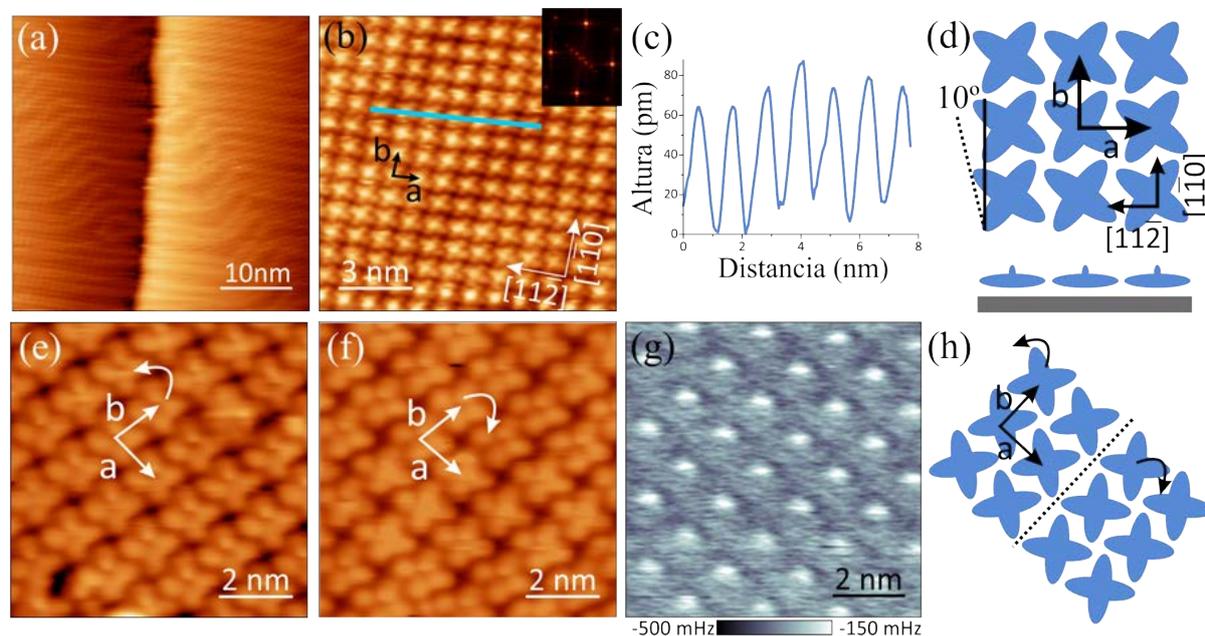


Figura 5.5: (a, b) Imágenes topográficas de STM a diferente escala: medidas a corriente constante para una muestra de 1 ML de ClAlPc sobre Au(111), \vec{a} y \vec{b} indican la celda unidad de la red molecular. (c) Perfil de la corrugación medida sobre la fila de moléculas en (b). (d) Representación esquemática de la vista superior y lateral de la red ClAlPc. (e, f) Imágenes STM topográficas que muestran la coexistencia de dos dominios especulares diferentes (en sentido \odot y \ominus , respectivamente). (g) Imagen del cambio de frecuencia (Δf) adquirida simultáneamente con (f). (h) Representación de los dos dominios especulares. Parámetros STM: (a) $I = 130$ pA, $V_{Bias} = -1.04$ V. (b) $I = 130$ pA, $V_{Bias} = +1.25$ V. (e, f) $I = 140$ pA, $V_{Bias} = +2.13$ V.

Como ocurre en otros sistemas, un post-calentamiento moderado de la muestra que tiene un recubrimiento por encima de la monocapa, conduce a una coexistencia de regiones conformadas por una y dos capas. Las moléculas en la segunda capa tienen apariencia tetralobular con contraste homogéneo (figura 5.6 (a, c)) o con una débil depresión central (figura 5.6 (b)). En base a estudios previos de STM del sistema ClAlPc/HOPG,²⁵ dicha apariencia es interpretada como moléculas que adoptan la configuración Cl-down. Esto se ha confirmado por simulaciones de imágenes STM como se mostrará más adelante. La corrugación se reduce considerablemente respecto a la de la primera capa, como se puede ver en la gráfica del perfil topográfico (figura 5.6 (e)), proporcionando evidencia cuantitativa de las configuraciones Cl-up y Cl-down en la primera y segunda capa. La estructura de la bicapa es coherente con la maximización del empaquetamiento molecular para optimizar la interacción electrostática entre capas con dipolos de orientación opuesta²⁸ (figura 5.6 (d)). La altura aparente de la 2^a capa es ≈ 200 pm, es decir, más baja de lo esperado por efectos puramente topográficos (figura 5.5 (b)).

Como se mencionó anteriormente, la señal del canal del cambio de frecuencia Δf ayuda a determinar la orientación de las moléculas. Por ejemplo, en regiones donde existen escalones en la superficie que introducen incertidumbre en las medidas de alturas aparentes e incluso en aquellos casos donde las imágenes STM resultan ambiguas, debido a las distintas condiciones de la punta. Por ejemplo, en la figura 5.6 (f) valores bajos de $|\Delta f|$ (tonalidades claras) se asocian a la interacción de la punta con los Cl-up de la monocapa, mientras que la interacción con la bicapa, da lugar a valores altos de $|\Delta f|$ (tonalidades oscuras).

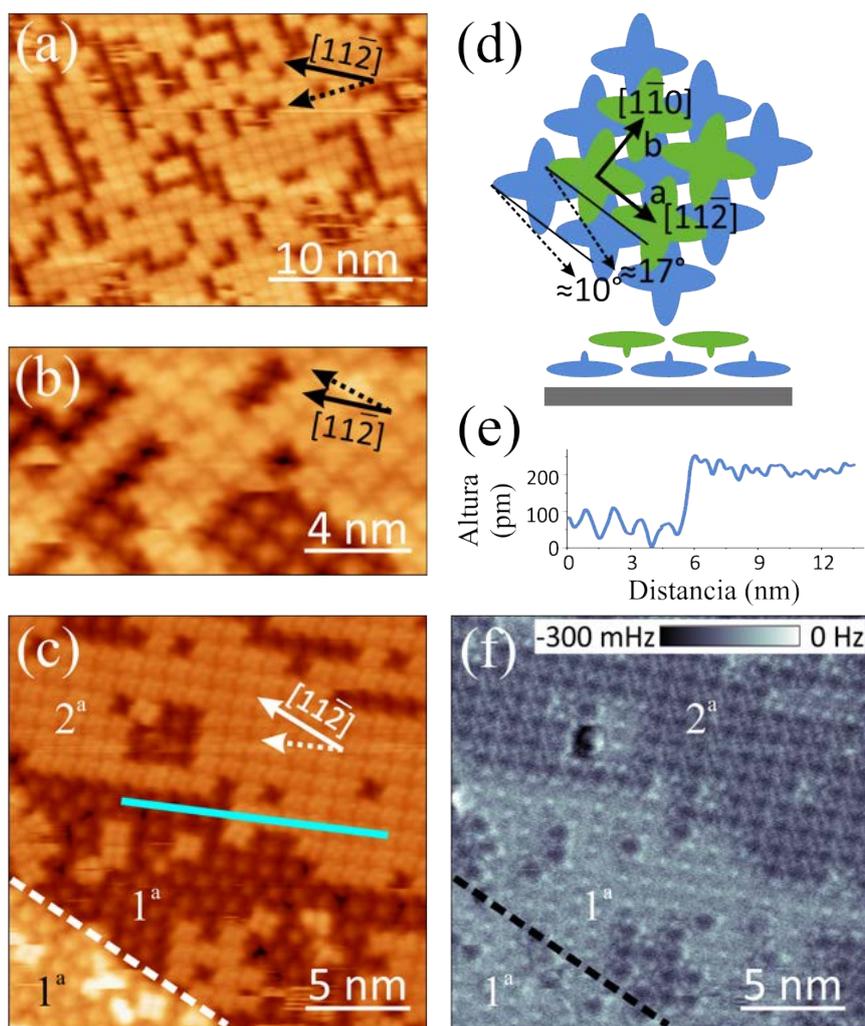


Figura 5.6: (a-c) Imágenes topográficas de STM para ≈ 1.8 ML de ClAlPc sobre Au(111). Las flechas discontinuas indican la dirección del vector de red \mathbf{b} en cada caso. (d) Vista lateral y superior de la representación para la primera (azul) y segunda (verde) capa de moléculas. (e) Perfil topográfico medido a lo largo de la fila de moléculas medida en (c). (f) Imagen de Δf adquirida simultáneamente que (c). Parámetros STM: (a) $I = 70$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V. (b) $I = 80$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V. (c) $I = 100$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V.

Un análisis cuidadoso de la superficie donde coexisten dominios de una y dos capas, permite determinar que la red cuadrada de la segunda capa tiene exactamente las mismas dimensiones que la de la primera capa, pero desplazada media celda unidad en cada dirección respecto a la primera capa. Cada molécula Cl-down está ubicada en el centro y sobre cuatro moléculas Cl-up. Las vistas superior y lateral de este empaquetamiento se representan esquemáticamente en la figura 5.6 (d), e ilustran que las moléculas ensambladas en la segunda capa están giradas $\approx 17^\circ$ respecto a la celda unidad (7° más que la primera capa), mientras que el sentido de giro es el mismo. Esta orientación azimutal de las moléculas en la segunda capa difiere de los 45° , observados en otras moléculas del tipo Ftalocianina sobre superficies.³⁹

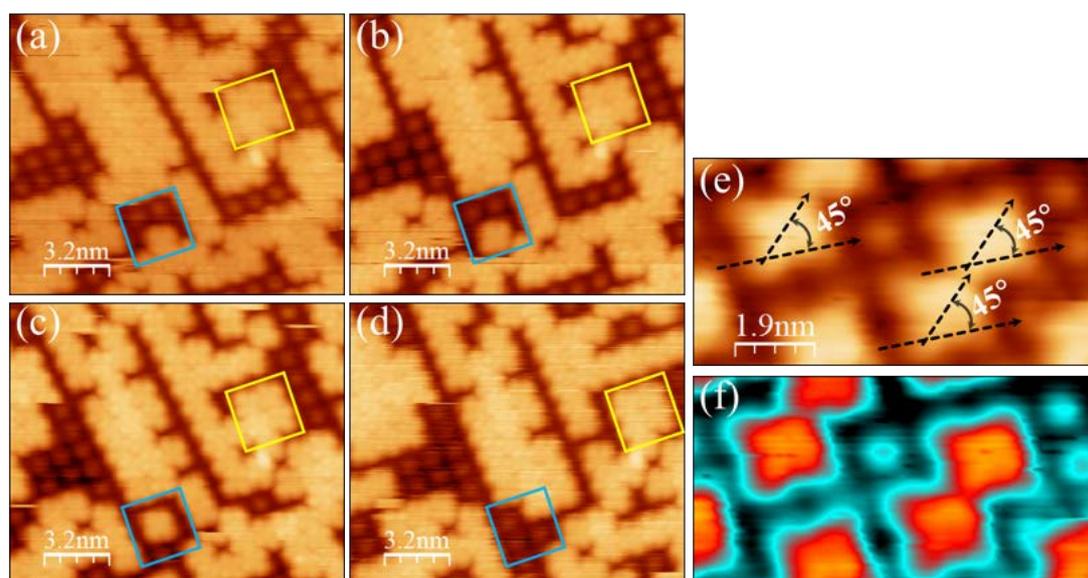


Figura 5.7: (a-d) Imágenes topográficas STM consecutivas de una misma área ($\theta \sim 1.7$ ML de ClAlPc/Au(111) (el tiempo de adquisición entre imágenes es de 8 min). Los cuadros de igual color indican ubicaciones iguales en la superficie. (e-f) Ampliación de la misma imagen (en dos escalas de color) que ilustra la orientación relativa de las moléculas aisladas respecto a la dirección $[\bar{1}\bar{2}1]$ del sustrato. Parámetros STM: (a-d) $I = 105$ pA y $V_{Bias} = +2.00$ V.

Como se mencionó en el capítulo anterior, cuando se adsorbe una molécula no quiral en 3D (en este caso ClAlPc), es posible inducir quiralidad superficial a nivel local sobre una superficie no quiral (en este caso el monocristal Au(111)). Por lo tanto, la transferencia de la quiralidad desde un nivel bidimensional a uno tridimensional ($2D \rightarrow 3D$),⁴⁰ se argumenta aquí como consecuencia del empaquetamiento. En los paneles (e) y (f) de la figura 5.7. Se puede observar que las estructuras aisladas de la segunda capa adoptan predominantemente una orientación no rotada, es decir, sus diagonales forman 45° con la dirección $[\bar{1}\bar{2}1]$.

A pesar del excelente orden observado, se encontró que moléculas en la segunda capa están débilmente acopladas y que algunas se desplazan sobre la primera capa al obtener imágenes consecutivas sobre una misma área en la superficie. Este hecho se muestra en las (a-d) de la figura 5.7 donde se resalta una región con un recuadro amarillo como referencia (sin cambios). En el área dentro del recuadro azul se observa una molécula de la segunda capa que sufre un ligero giro, se separa de sus vecinos del mismo plano y se incorpora al perímetro de otra isla situada en la esquina superior derecha del recuadro azul. El movimiento es más pronunciado para las moléculas que inicialmente están aisladas de otras moléculas.

5.2.3 Espectroscopia- z Sobre una Molécula de CIAIPc

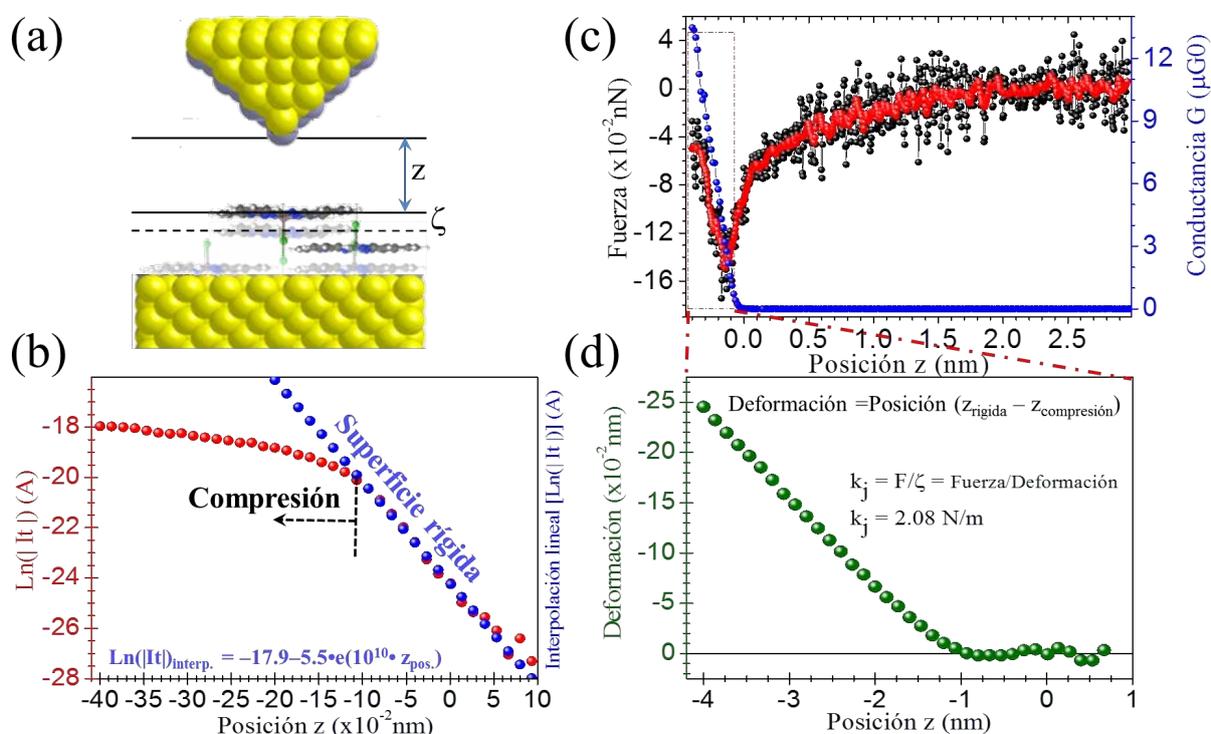


Figura 5.8: (a) Esquema de la deformación compresiva ($+\zeta$), debido a la repulsión punta-molécula. Representaciones en función de la posición z : (b) la corriente túnel ($\ln(|I_t|)$). (c) Curvas de fuerza (nN) y conductancia (G_0) [$f_{\text{res}} = 995602.152 \text{ Hz}$, $k_{\text{spring}} = 54 \times 10^4 \text{ N/m}$, $\text{Amp.} = 200 \text{ pm}$]. (d) Deformación del contacto en función de z .

El análisis de curvas de fuerza en función del desplazamiento $F(z)$ obtenidas por espectroscopia de fuerza mediante STM, proporcionan información sobre la interacción punta-muestra, donde esta interacción es del orden de unos pocos nN en sitios específicos de la superficie y sobre un área de contacto muy pequeña, por lo que la fuerza al interactuar en esta área, produce una gran tensión que al mismo tiempo genera una deformación de la punta en medidas a RT.

Por ejemplo, si se produce una deformación compresiva (ζ es positiva) debido a la repulsión punta-molécula, se producirá un aumento en la distancia punta-molécula en $(z+\zeta)$ (figura 5.8(a)). En este caso, como la separación punta-molécula es mayor que el desplazamiento del piezo (posición z), la I_t aumenta menos de lo esperado.

En esta sección se ha combinado la espectroscopia de fuerza y de corriente a RT sobre moléculas ClAlPc adsorbidas sobre Au(111) para realizar un estudio de la formación del contacto. Los efectos de relajación se calcularon partiendo de la desviación de $\ln(|I_t|)$ vs z medida respecto al comportamiento lineal esperado (superficie rígida), mostrada en la figura 5.8(b) siguiendo los métodos propuestos en las referencias.⁴¹⁻⁴³ En la figura 5.8(b) se ha representado el comportamiento lineal esperado para la unión **rígida** entre una punta y las moléculas sobre la superficie (línea azul punteada), obtenida por interpolación lineal del régimen lineal de los datos experimentales (línea roja punteada). Por otro lado, en la figura 5.8 (c) se ha representado la fuerza $F(z)$ (en negro) obtenida mediante una conversión a partir de la curva $\Delta f(z)$.⁴⁴ Para una mayor visualización se de los valores de la fuerza, se ha realizado un “suavizado” (usando 20 puntos con una aproximación polinómica). Simultáneamente, en la misma gráfica se ha representado la conductancia (datos en azul). De estas dos curvas se extraen los valores para la fuerza de interacción y la conductancia durante la formación de contacto, con una atracción máxima punta-molécula de ≈ 0.17 nN (punto de contacto). La comparación de las figuras 5.8 (b y c) muestra que la I_t aumenta menos de lo esperado debido a una deformación compresiva durante el régimen de interacción repulsiva punta-molécula. La deformación ζ , se calcula como la diferencia entre el desplazamiento z del piezo para la I_t medida y la correspondiente posición z para la misma I_t en el caso ideal de no deformación. La figura 5.8 (d) muestra que la deformación es positiva en el rango de -0.1 nm a -0.4 nm (con un valor máximo de 0.25 nm), régimen en el que, los átomos de la punta y los de la molécula sienten una interacción repulsiva. De los valores medidos para la fuerza de interacción y la deformación, se puede estimar la rigidez de la unión túnel k_j (a través de la ley de Hooke) $k_j = F/\zeta = 2.08$ N/m. Por último los valores reportados para la rigidez de la unión en el sistema C_{60} /metal medidas con diferentes puntas están en un intervalo de $k = (16-37)$ N/m y para contactos de C_{60}/C_{60} con un $k = (13-24)$ N/m,⁴¹ considerablemente más rígidos que el valor $k = 2$ N/m obtenido aquí, pero concordando mejor con el valor estimado para muestras blandas como el grafito $k = 6.18$ N/m (tabla 8.2 de la ref.⁴²). Por lo tanto, se destaca la importancia de medir la interacción y la corriente de túnel simultáneamente para comprender las propiedades mecánicas a escala atómica de la unión túnel punta-superficie.

5.2.4 Cambio Local de Función de Trabajo

Se ha visto que para recubrimientos entre 1 y 2ML, los CIAIPc forman una monocapa de moléculas ordenadas Cl-up junto con dominios de bicapa, en el que las moléculas se disponen Cl-down en la segunda capa. Estas características nos permiten abordar experimentalmente preguntas relativas a la influencia de la disposición del dipolo respecto al cambio de la función de trabajo. Para ello, se realizan medidas locales de la diferencia del potencial de contacto (CPD) sobre áreas donde coexisten una o dos capas de moléculas. Contrariamente a los datos promediados espacialmente obtenidos por UPS, sobre la función de trabajo los valores de CPD obtenidas por SPM permiten obtener medidas espacialmente resueltas en estas dos regiones.

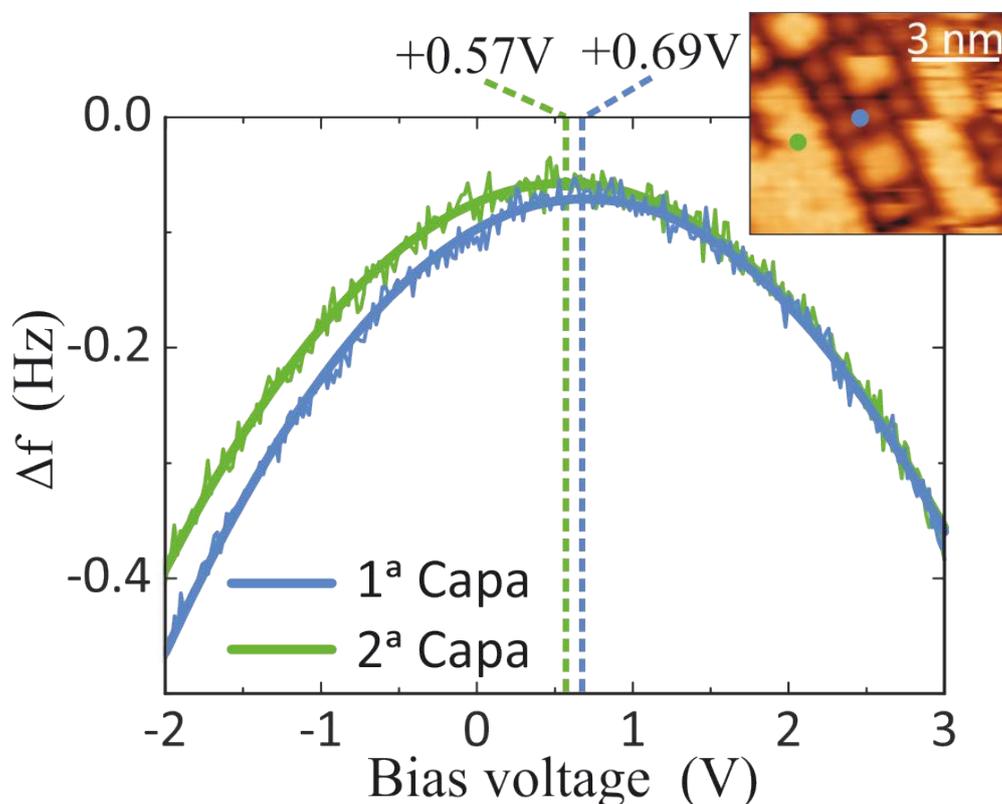


Figura 5.9: Curvas del desplazamiento de frecuencia (Δf) vs V_{Bias} obtenidas sobre la 1ª y 2ª capa, correspondientes a los puntos azules y verdes, indicadas en el recuadro de la imagen STM (mostrada en la parte superior izquierda). Para realizar las medidas espectroscópicas en cada ubicación, la punta fue retraída a 120 pm del punto de ajuste de STM (set point). Parámetros STM: $I = 90$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V.

En principio, el cambio de la función de trabajo puede describirse a partir de un escenario electrostático relativamente simple, que cuantifica el cambio de energía potencial introducido por una red 2D densa de dipolos a través de la ecuación de Helmholtz.⁴⁵⁻⁵¹ Cuando las moléculas

dipolares se auto-ensamblan sobre un sustrato, su momento dipolar efectivo es más pequeño que el de las moléculas aisladas y varía con el recubrimiento.⁵²⁻⁵⁴ El efecto se debe principalmente a una reducción del campo eléctrico efectivo por la interacción dipolo-dipolo, este efecto a menudo se considera a partir de la polarización molecular y geometría del empaquetamiento 2D, propuesto por Topping.⁵⁵ La contribución de una capa con dipolos orientados sobre la función de trabajo es reducida por el efecto de despolarización. Para la bicapa, las estimaciones sobre el campo eléctrico efectivo en cada posición molecular de la película completa deben involucrar el empaquetamiento molecular tridimensional. Debido a que los dipolos de cada nivel tienen una dirección opuesta (anti-paralela) y desplazadas lateralmente, se espera un efecto polarizador, aumentando la magnitud dipolar en ambos dipolos (μ_{\uparrow}^+ y μ_{\downarrow}^-)^{56,57} Sin embargo, el contexto cambia completamente para las capas de ClAlPc, donde los dipolos paralelos más cercanos están separados 1.38 nm dentro del plano y los dipolos anti-paralelos más cercanos están a una distancia de ≈ 1 nm y ligeramente desplazados verticalmente. A continuación, se demuestra que la aproximación de dipolos puntuales no es válida y que se producen cambios significativos en el sistema orgánico/metálico tras la incorporación de la segunda capa molecular.

La figura 5.9 muestra los datos de espectroscopia electrostática tomados en regiones específicas de la superficie con espesores moleculares de una y dos capas. Las configuraciones Cl-up y Cl-down en cada capa se pueden identificar directamente desde la imagen topográfica STM (recuadro en figura 5.9). La capa superior está formada por regiones discontinuas con dimensiones laterales considerablemente más grandes respecto al tamaño de la punta STM/AFM. Los valores CPD se obtienen a partir de la posición máxima de las curvas Δf versus V_{Bias} , medidas en puntos sobre la primera y segunda capa de ClAlPc. A partir de las medidas realizadas en más de 20 puntos diferentes en cada región, se evaluó la dependencia $\Delta CPD_{2-1} = CPD_2 - CPD_1$, que coincide con la diferencia de función de trabajo en la bicapa respecto a la monocapa. Se obtuvo un valor máximo de $\Delta CPD_{2-1} = -0.12$ V. El signo negativo significa una disminución de la función de trabajo para el caso de la bicapa, tal como se esperaba por el sentido del dipolo eléctrico observado en la configuración Cl-down de la segunda capa. Sin embargo el cambio es considerablemente más pequeño que el valor esperado para una capa de dipolos permanentes de ClAlPc,¹³ una diferencia que no puede justificarse solo por efectos de despolarización.

Para entender las observaciones experimentales se realizaron cálculos teóricos que proporcionan una comprensión del papel clave de las interacciones intermoleculares entre las moléculas orgánicas en la primera y segunda capa y su influencia sobre las propiedades electrónicas de la interfase orgánico/metal.

5.3 Modelo Teórico del Sistema ClAlPc/Au(111) por DFT

Los cálculos DFT presentados en adelante fueron realizados por el Dr. José Ignacio Martínez del ICMM-CSIC (Madrid), llevados a cabo en el marco de una colaboración. Para ver los detalles teóricos computacionales sobre el cálculo de las diferentes energías de adsorción y de las imágenes STM teóricas ver apéndice 13.2).

5.3.1 Imágenes STM Teóricas

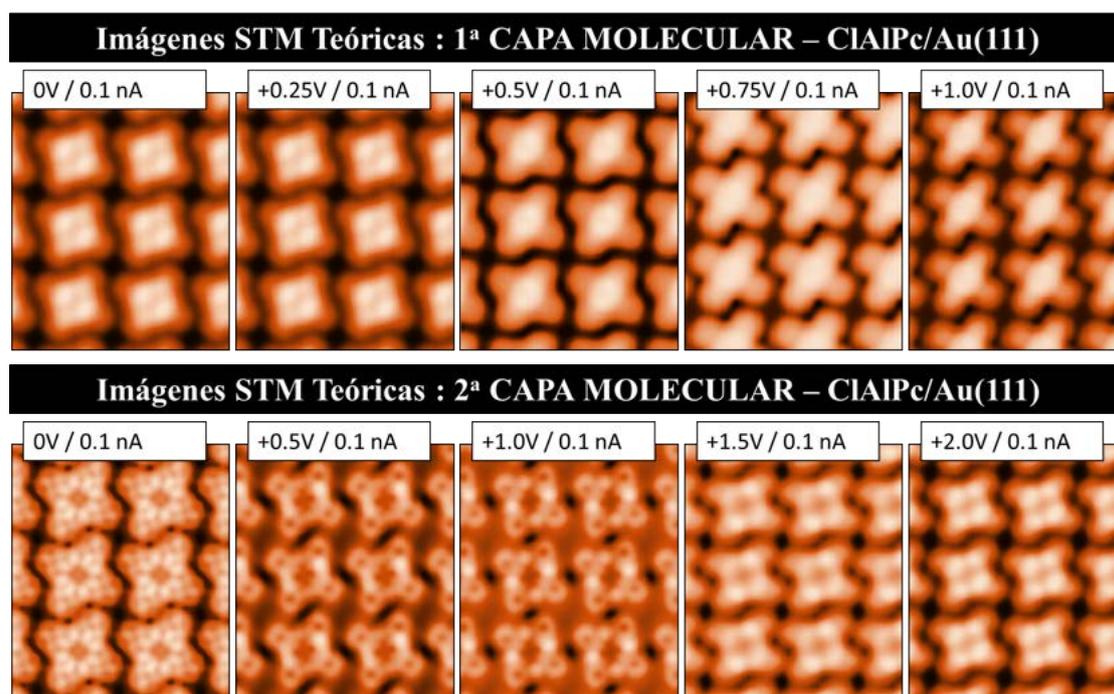


Figura 5.10: Imágenes STM teóricas Keldish-Green del sistema ClAlPc/Au(111) de la primera capa molecular (imagen superior) y de la bicapa (imagen inferior), obtenidas para diferentes valores de V_{Bias} y en el modo de corriente túnel constante ($I = 0.1$ nA).

Todas las imágenes STM teóricas se simularon en condiciones de medida a corriente constante, moviendo la punta de W perpendicularmente a la muestra en cada etapa de adquisición para buscar un valor fijo preseleccionado de la corriente túnel imitando el procedimiento experimental. Se llevaron a cabo simulaciones de imágenes STM para una y dos capas de ClAlPc sobre Au(111) a diferentes voltajes de polarización. Las imágenes teóricas de STM obtenidas para una monocapa muestran las moléculas con una apariencia tetralobular, donde cada lóbulo correspondería a un grupo fenilo ($R-C_6H_5$) y una protuberancia saliente del centro de cada molécula, en el emplazamiento del átomo de Cl. Para las moléculas en la bicapa, las imágenes teóricas de STM muestran una morfología similar en cuanto a los lóbulos, pero con ausencia

de la protuberancia sobresaliente, mostrando en su lugar una concavidad para la configuración Cl-down. Como se puede observar en la figura 5.10, la correspondencia entre imágenes experimentales y teóricas es excelente para V_{Bias} experimentales de +1 V y +2 V para una y dos capas moleculares, respectivamente. Curiosamente, para bajos valores de V_{Bias} la imagen STM para la monocapa no revela detalles submoleculares, mientras que la bicapa sí los revela, lo que se podría atribuir a un efecto electrónico, más que topográfico.

Para modelar una estructura que reproduzca las observaciones experimentales, se han usado diferentes geometrías de prueba del sistema ClAlPc/Au(111) (se han verificado más de 20) mediante simulaciones DFT atómicas basadas en primeros principios. Como resultado de la optimización estructural se obtiene una celda unidad de $14.9 \text{ \AA} \times 14.5 \text{ \AA}$ para el ClAlPc sobre Au(111), que corresponde a una red $5 \times 3\sqrt{3}$ conmensurada con el Au(111) (figura 5.11 (a, b) para los casos de una y dos capas moleculares, respectivamente). Los parámetros de red obtenidos teóricamente son ligeramente más altos que los valores experimentales. Dado que no se considera la contribución de la reconstrucción “herringbone”, ésto puede influir en reproducción teórica.

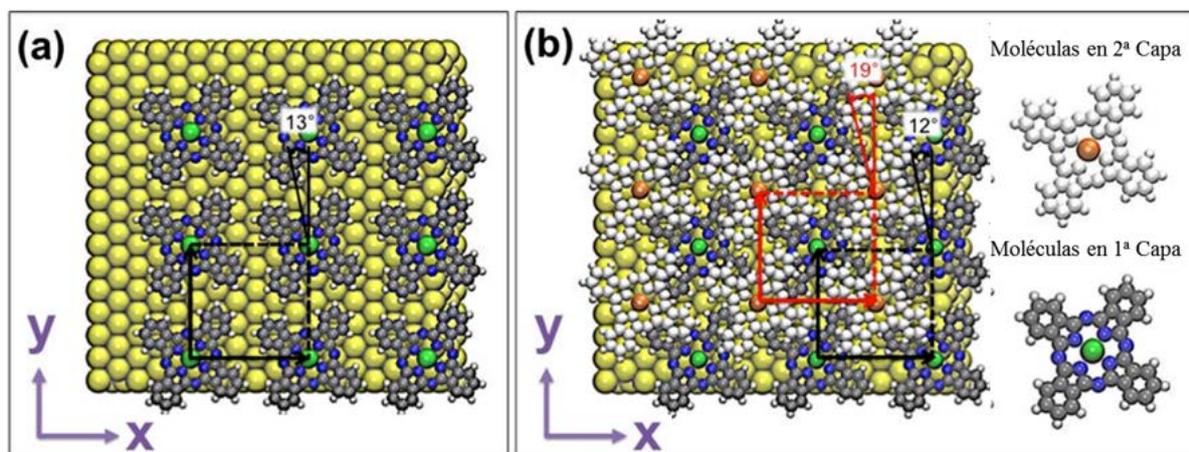


Figura 5.11: Geometrías optimizadas del sistema ClAlPc/Au(111) para la monocapa (a) y bicapa (b). Las celdas unidades para las dos capas son marcadas por los recuadros negro (monocapa) y rojo (bicapa).

En la monocapa todos los anillos bencénicos de la molécula tienen el mismo registro con el sustrato, mientras que los átomos de N que rodean el átomo central de Al (equivalentes en la molécula libre) presentan sitios de adsorción triple o puente. Las moléculas Cl-up están rotadas $\approx 12\text{-}13^\circ$ respecto a la dirección $[1\bar{1}0]$ del Au. Las moléculas Cl-down de la capa superior que están rotadas otros 7° respecto a ellas. Es importante señalar que las distintas pruebas computacionales realizadas llevan a estas configuraciones como las más estables energéticamente.

Se encuentra que la energía de adsorción de las moléculas sobre la superficie es de 4.36 eV por molécula, comparable a los valores reportados para otros sistemas similares.³⁰

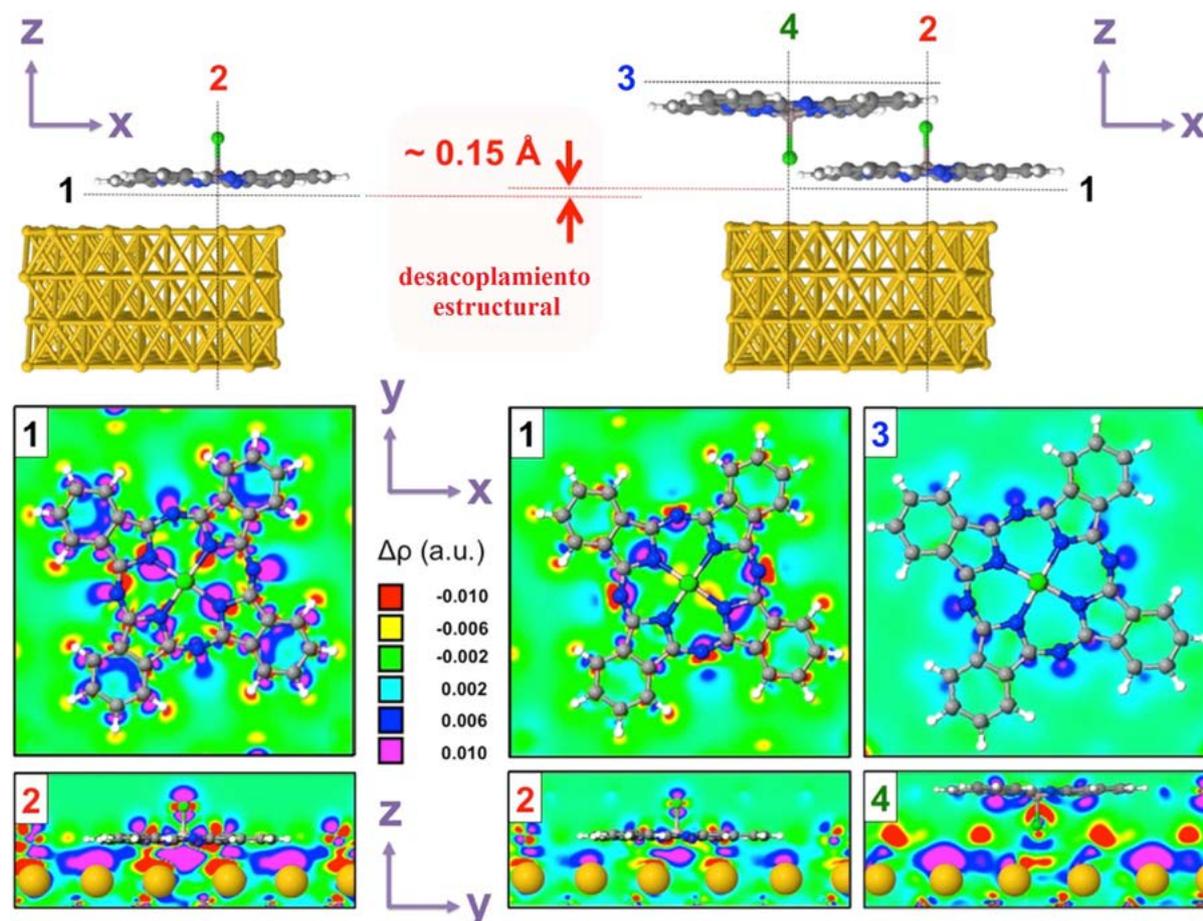


Figura 5.12: Arriba: Vistas laterales del modelo estructural optimizado para la monocapa (izquierda) y bicapa (derecha). Abajo: mapas de la diferencia de carga (en unidades atómicas, a.u.) a lo largo de los diferentes planos: (1) plano XY en $z = -0.1$ nm por debajo de la posición promedio z de la monocapa de moléculas Cl-up, (2) plano YZ que contiene el átomo Cl-up. (3) plano XY en $z = +0.1$ nm por encima de la posición promedio z de las moléculas Cl-down de la bicapa. (4) Plano YZ que contiene el átomo Cl-down.

Es interesante observar que los cálculos teóricos son capaces de capturar las diferencias observadas experimentalmente entre las moléculas que pertenecen a 1^a y 2^a capa. En la figura 5.12 se observan las vistas superiores y laterales de los mapas de la diferencia de carga, para las geometrías de la monocapa y bicapa de moléculas ClAlPc en Au(111) mostrando diferentes secciones transversales. Para la monocapa (Cl-up), los paneles (1) y (2) del lado izquierdo, evidencian una redistribución de carga dentro de la molécula, donde la carga electrónica proveniente de la superficie se distribuye mayoritariamente sobre los cuatro átomos de N que rodean

el átomo central de Al, así como que el átomo de Cl sobresale. Las diferencias en los sitios de adsorción de los dos pares de átomos de N se reflejan en panel (1).

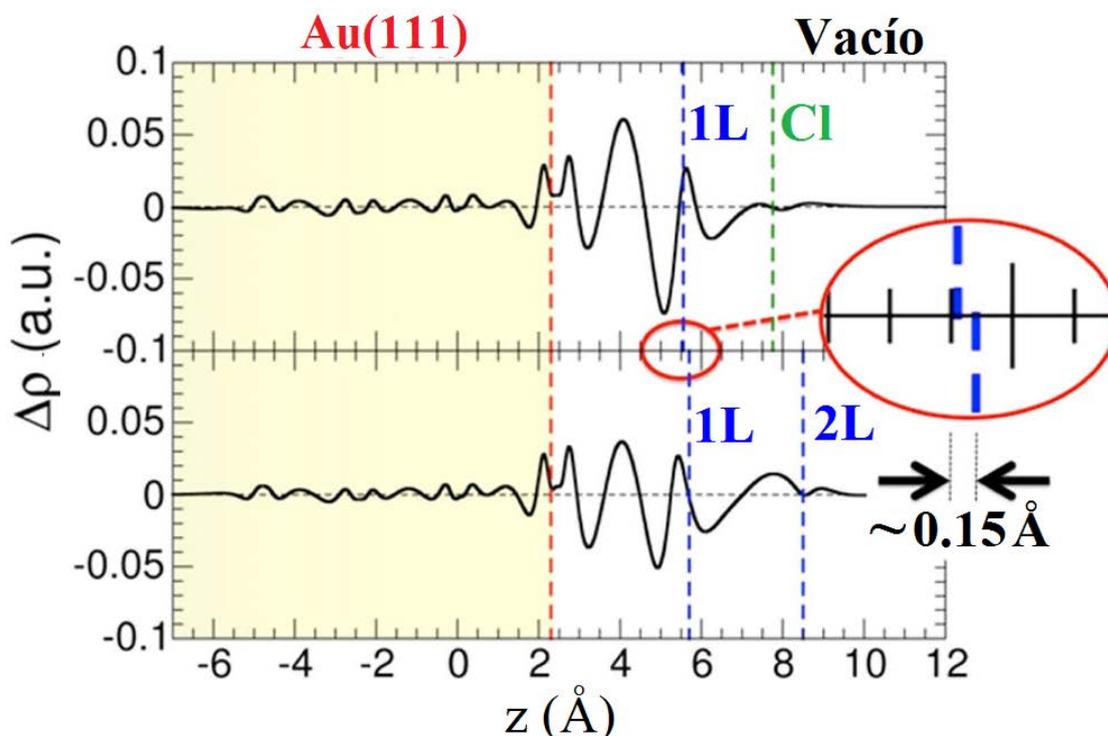


Figura 5.13: Cálculo de la diferencia de densidad de carga ρ (en unidades atómicas, a.u.) para la 1ª capa de ClAlPc/Au(111) (Cl-up) y la bicapa (Cl-up y Cl-down). Las líneas discontinuas indican las posiciones z promedio para la superficie de Au (rojo), el átomo de Cl para la monocapa (verde), monocapa y bicapa molecular (azul). La ampliación de la región indicada resalta la diferente posición z de la ML para los sistemas de capa simple y doble.

La integración de la diferencia de la densidad de carga para una capa molecular (panel superior de la figura 5.12) revela una transferencia de carga de aproximadamente de $0.32 e^-$ desde la superficie de Au(111) hacia la molécula. Al calcular la diferencia entre el potencial electrostático y la energía de Fermi en la región de vacío, para el Au(111) y para el caso de una capa molecular, la variación total calculada de la función de trabajo es $\Delta\varphi = -0.14$ eV. Dada la complejidad de la distribución electrónica de la transferencia de carga dentro de la molécula, las tres contribuciones (push-back, transferencia de carga molécula-metal y momento dipolar permanente) están incluidas y son difíciles de cuantificar por separado. En conjunto, los cálculos revelan que estos efectos se cancelan entre sí y, notablemente, a pesar del momento dipolar permanente de las moléculas, el cambio total en φ para una capa molecular no es muy significativo, como se ve en los experimentos.

La incorporación de la bicapa de moléculas introduce cambios que se pueden apreciar en los paneles en la figura 5.12. La energía de adsorción calculada para las moléculas de la monocapa disminuye de 4.36 a 3.68 eV; el último para una celda simulada que contiene dos moléculas. La naturaleza de la interacción es casi puramente electrostática, con una transferencia de carga con el sustrato extremadamente baja de $\approx 0.06 e^-$ por molécula (panel inferior en la figura 5.12). Curiosamente, existe una reorganización de carga en las moléculas de la monocapa debido a su interacción con las moléculas en la bicapa como se ve en el panel (1) de la figura 5.12 para la bicapa. Tienen luego una reducción de la carga electrónica en los anillos aromáticos así como en dos de los átomos de N unidos al átomo central de Al, debido a la transferencia de carga hacia la capa superior. La energía de interacción calculada entre ambas capas es de 5.28 eV (para una celda simulada que contiene dos moléculas). Es interesante notar que la teoría predice una interacción entre capas más fuerte que la que existe entre la capa molecular y el sustrato (4.36 eV). Tal interacción entre capas induce un notable desacoplamiento de las moléculas respecto del sustrato, lo que se refleja en la disminución en la energía de adsorción y en una mayor separación promedio perpendicular a la superficie del metal, de 0.32 nm para el caso de una capa a 0.34 nm para el caso de dos capas (ver figura 5.13 y recuadro en la figura 5.12). Como se ve en los paneles (3, 4) de la figura 5.12, la carga eléctrica proveniente de la capa inferior se distribuye de manera casi homogénea entre las dos capas. En este nivel, ya no hay diferencia entre los átomos de N centrales y solo una leve diferencia desequilibrada en los laterales de los anillos bencénicos que confieren cierta quiralidad electrónica al sistema.

Es importante destacar que no se puede atribuir un dipolo puntual a las moléculas de ninguna de las dos capas. Además, al considerar la carga distribuida en toda la bicapa (figura 5.13), el dipolo efectivo de esta misma configuración parece ser globalmente baja. El cambio de la función de trabajo calculado es $\Delta\varphi_{2-1} = + 0.05$ eV, esta vez para el caso de las dos capas moleculares con respecto al caso de una monocapa. De acuerdo con las medidas CPD, el $\Delta\varphi$ global al pasar de una capa dipolar ordenada a una bicapa con dipolos opuestos, es muy baja, y se explica como hemos visto por un complejo juego de interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato. De manera cualitativa podemos entender que la disminución en la contribución al cambio global de φ surge de la reducción en la transferencia de carga del metal hacia la molécula y por ende también del efecto “push-back”, ambas como consecuencia directa del desacoplamiento molecular resultante de la incorporación de una segunda de moléculas. Los cálculos teóricos demuestran claramente que la aproximación electrostática clásica del dipolo no puede describir adecuadamente la distribución de carga observada. Este trabajo demuestra que los cambios en la distribución de la densidad electrónica total en el sistema metal/orgánico pueden ser bastante complejos y extenderse más allá de 1^a capa.

5.4 Conclusiones

El estudio de la autoensamblaje molecular de ClAlPc sobre Cu(111) y Au(111) demuestra diferencias significativas tanto en la primera como en la segunda capa. A continuación presentamos las conclusiones más relevantes:

- La obtención experimental de orden molecular a largo alcance en el sistema ClAlPc/Cu(111) tiene una alta dificultad a RT en comparación con otros sistemas semejantes. Se han obtenido imágenes STM que mostraron que para obtener una 1^a capa ordenada adsorbida en la superficie, es necesario someterla a un calentamiento de 100 °C. Se ha observado la coexistencia de moléculas con configuraciones Cl-up y Cl-down. Sin embargo, la bicapa muestra un empaquetamiento más cristalino en el que las moléculas de la 2^a capa adoptan mayoritariamente la configuración Cl-down.
- La deposición de las moléculas ClAlPc en Au(111) seguida de un calentamiento da lugar al crecimiento de 1ML uniformemente orientada con Cl-up, y una 2^a capa con las moléculas orientadas en configuración Cl-down. Las moléculas que forman la 1^a capa sobre Au(111) están giradas $\approx 10^\circ$ dentro de su celda unidad cuadrada. Dicho giro confiere la quiralidad puntual a la estructura como consecuencia de la transferencia de carga asimétrica entre las moléculas y el sustrato de Au. Las moléculas Cl-down que constituyen la 2^a capa también forman una red cuadrada donde las moléculas adoptan un giro de 7° extra, con un desplazamiento de media celda unidad en cada dirección respecto a la 1^a capa.
- La disminución en la función de trabajo de la bicapa respecto de la monocapa, evaluada localmente y medida por el valor máximo de ΔCPD_{2-1} es menor de lo esperado y no puede ser justificada por efectos de despolarización en un sistema considerado como una simple suma de dipolos puntuales orientados sobre la superficie.
- El cambio de función de trabajo se explica por un complejo balance de interacciones que afectan al sistema globalmente. La interacción electrostática entre moléculas en la bicapa induce un importante desacoplamiento molecular de la 1^a capa del sustrato que va acompañado de un aumento de la distancia promedio. Este hecho ocasiona una reducción en la transferencia carga desde la superficie hacia las moléculas (acompañado de una redistribución de carga en la bicapa) y por ende también una disminución del efecto “push-back”.
- Los cálculos teóricos revelan que no se puede aplicar una aproximación electrostática clásica a la transferencia y distribución de carga al sistema ClAlPc/Au(111), porque no describen adecuadamente la distribución de carga entre capas moleculares y la superficie, debido a las complejas contribuciones que pueden extenderse más allá de primera capa.

Bibliografía

- [1] Y. Y. Zhang, S. X. Du, and H.-J. Gao, “Binding configuration, electronic structure, and magnetic properties of metal phthalocyanines on a Au(111) surface studied with ab initio calculations,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 125446, 2011, ([DOI:10.1103/PhysRevB.84.125446](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125446)).
- [2] Z. Hu, B. Li, A. Zhao, J. Yang, and J. G. Hou, “Electronic and magnetic properties of metal phthalocyanines on Au(111) surface: a first-principles study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 35, pp. 13650–13655, 2008, ([DOI:10.1021/jp8043048](https://doi.org/10.1021/jp8043048)).
- [3] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, “Controlling the kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding,” *Science*, vol. 309, no. 5740, pp. 1542–1544, 2005, ([DOI:10.1126/science.1113449](https://doi.org/10.1126/science.1113449)).
- [4] C. Isvoranu, B. Wang, K. Schulte, E. Ataman, J. Knudsen, J. N. Andersen, M. L. Bocquet, and J. Schnadt, “Tuning the spin state of iron phthalocyanine by ligand adsorption,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 47, p. 472002, 2010, ([DOI:10.1088/0953-8984/22/47/472002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/47/472002)).
- [5] H. Ying Mao, R. Wang, Y. Wang, T. Chao Niu, J. Qiang Zhong, M. Yang Huang, D. Chen Qi, K. Ping Loh, A. Thye Shen Wee, and W. Chen, “Chemical vapor deposition graphene as structural template to control interfacial molecular orientation of chloroaluminium phthalocyanine,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 9, p. 093301, 2011, ([DOI:10.1063/1.3629812](https://doi.org/10.1063/1.3629812)).
- [6] M. Toader and M. Hietschold, “Tuning the energy level alignment at the SnPc/Ag(111) interface using an STM tip,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 7, pp. 3099–3105, 2011, ([DOI:10.1021/jp111478](https://doi.org/10.1021/jp111478)).
- [7] H. Wang, D. Song, J. Yang, B. Yu, Y. Geng, and D. Yan, “High mobility vanadyl-phthalocyanine polycrystalline films for organic field-effect transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 25, p. 253510, 2007, ([DOI:10.1063/1.2751103](https://doi.org/10.1063/1.2751103)).
- [8] H. Tada, H. Touda, M. Takada, and K. Matsushige, “Quasi-intrinsic semiconducting state of titanyl-phthalocyanine films obtained under ultrahigh vacuum conditions,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 7, pp. 873–875, 2000, ([DOI:10.1063/1.125614](https://doi.org/10.1063/1.125614)).

- [9] M. S. Roy, P. Balraju, Y. S. Deol, S. K. Sharma, and G. D. Sharma, “Charge-transport and photocurrent generation in bulk hetero junction based on chloro-aluminum phthalocyanine (ClAlPc) and rose bengal (RB),” *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 16, pp. 5551–5563, 2008, ([DOI:10.1007/s1085300828228](https://doi.org/10.1007/s1085300828228)).
- [10] A. Gerlach, T. Hosokai, S. Duhm, S. Kera, O. T. Hofmann, E. Zojer, J. Zegenhagen, and F. Schreiber, “Orientational ordering of nonplanar phthalocyanines on Cu(111): strength and orientation of the electric dipole moment,” *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 156102, 2011, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.106.156102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.156102)).
- [11] T. Hosokai, H. Machida, A. Gerlach, S. Kera, F. Schreiber, and N. Ueno, “Impact of structural imperfections on the energy-level alignment in organic films,” *Physical Review B*, vol. 83, p. 195310, 2011, ([DOI:10.1103/PhysRevB.83.195310](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195310)).
- [12] T. Niu, C. Zhou, J. Zhang, S. Zhong, H. Cheng, and W. Chen, “Substrate reconstruction mediated unidirectionally aligned molecular dipole dot arrays,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 21, pp. 11565–11569, 2012, ([DOI:10.1021/jp301510](https://doi.org/10.1021/jp301510)).
- [13] H. Fukagawa, S. Hosoumi, H. Yamane, S. Kera, and N. Ueno, “Dielectric properties of polar-phthalocyanine monolayer systems with repulsive dipole interaction,” *Physical Review B*, vol. 83, p. 085304, 2011, ([DOI:10.1103/PhysRevB.83.085304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.085304)).
- [14] K. Eguchi, Y. Takagi, T. Nakagawa, and T. Yokoyama, “Molecular orientation and electronic states of vanadyl phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 44, pp. 22843–22851, 2013, ([DOI:10.1021/jp406906](https://doi.org/10.1021/jp406906)).
- [15] L. A. Rochford, I. Hancox, and T. S. Jones, “Understanding domain symmetry in vanadium oxide phthalocyanine monolayers on Au(111),” *Surface Science*, vol. 628, pp. 62–65, 2014, ([DOI:10.1016/j.susc.2014.05.010](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.05.010)).
- [16] L. Fernández, S. Thussing, A. Mänz, G. Witte, A. X. Brion-Rios, P. Cabrera-Sanfeliix, D. Sanchez-Portal, and P. Jakob, “Structural and vibrational properties of the TiOPc monolayer on Ag(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 3, pp. 1608–1617, 2017, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.6b09701](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09701)).
- [17] L. Fernández, S. Thussing, A. Mänz, J. Sundermeyer, G. Witte, and P. Jakob, “The discrete nature of inhomogeneity: the initial stages and local configurations of TiOPc during bilayer growth on Ag(111),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 2495–2502, 2017, ([DOI:10.1039/C6CP07922](https://doi.org/10.1039/C6CP07922)).
- [18] A. Lerch, L. Fernández, M. Ilyn, M. Gastaldo, M. Paradinas, M. A. Valbuena, A. Mugarza, A. B. M. Ibrahim, J. Sundermeyer, U. Höfer, and F. Schiller, “Electronic structure of titanylphthalocyanine layers on Ag(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 45, pp. 25353–25363, 2017, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.7b09147](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09147)).

- [19] S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn, and N. Ueno, "Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 70, p. 085304, 2004, ([DOI:10.1103/PhysRevB.70.085304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.085304)).
- [20] J. H. Park, L. Ravavar, I. Kwak, S. K. Fullerton-Shirey, P. Choudhury, and A. C. Kummel, "Growth mode transition from monolayer by monolayer to bilayer by bilayer in molecularly flat titanyl phthalocyanine film," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 12, pp. 6721–6728, 2017, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.6b13096](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13096)).
- [21] T. Niu, "Surface strain mediated dipole alignment of ClAlPc on Au(111)," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 16, p. 161601, 2015, ([DOI:10.1063/1.4918989](https://doi.org/10.1063/1.4918989)).
- [22] T. Niu, "Electric-field-induced molecular switch of single dipolar phthalocyanine on Cu(111): a scanning tunneling microscopy study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 34, pp. 19802–19807, 2015, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.5b04318](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04318)).
- [23] T. Niu, M. Zhou, J. Zhang, Y. Feng, and W. Chen, "Dipole orientation dependent symmetry reduction of chloroaluminum phthalocyanine on Cu(111)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 2, pp. 1013–1019, 2013, ([DOI:10.1021/jp310196](https://doi.org/10.1021/jp310196)).
- [24] T. Chao Niu, Y. Li Huang, J. Tao Sun, S. Kera, N. Ueno, A. Thye Shen Wee, and W. Chen, "Tunable two-dimensional molecular dipole dot arrays on graphite," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 14, p. 143114, 2011, ([DOI:10.1063/1.3647563](https://doi.org/10.1063/1.3647563)).
- [25] Y. L. Huang, R. Wang, T. C. Niu, S. Kera, N. Ueno, J. Pflaum, A. T. S. Wee, and W. Chen, "One dimensional molecular dipole chain arrays on graphite via nanoscale phase separation," *Chemical Communications*, vol. 46, pp. 9040–9042, 2010, ([DOI:10.1039/C0CC03251](https://doi.org/10.1039/C0CC03251)).
- [26] Y. L. Huang, W. Chen, F. Bussolotti, T. C. Niu, A. T. S. Wee, N. Ueno, and S. Kera, "Impact of molecule-dipole orientation on energy level alignment at the submolecular scale," *Physical Review B*, vol. 87, p. 085205, 2013, ([DOI:10.1103/PhysRevB.87.085205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.085205)).
- [27] Y. Li Huang, Y. Lu, T. C. Niu, H. Huang, S. Kera, N. Ueno, A. T. S. Wee, and W. Chen, "Reversible single-molecule switching in an ordered monolayer molecular dipole array," *Small*, vol. 8, no. 9, pp. 1423–1428, 2012, ([DOI:10.1002/smll.201101967](https://doi.org/10.1002/smll.201101967)).
- [28] S. Kera, H. Yamane, H. Honda, H. Fukagawa, K. K. Okudaira, and N. Ueno, "Photoelectron fine structures of uppermost valence band for well-characterized ClAl-phthalocyanine ultrathin film: UPS and MAES study," *Surface Science*, vol. 566-568, pp. 571–578, 2004, ([DOI:10.1016/j.susc.200405110](https://doi.org/10.1016/j.susc.200405110)).
- [29] N. Beaumont, I. Hancox, P. Sullivan, R. A. Hatton, and T. S. Jones, "Increased efficiency in small molecule organic photovoltaic cells through electrode modification with self-assembled monolayers," *Energy and Environmental Science*, vol. 4, pp. 1708–1711, 2011, ([DOI:10.1039/C1EE00005](https://doi.org/10.1039/C1EE00005)).

- [30] A. Terentjevs, M. P. Steele, M. L. Blumenfeld, N. Ilyas, L. L. Kelly, E. Fabiano, O. L. A. Monti, and F. Della Sala, “Interfacial electronic structure of the dipolar vanadyl naphthalocyanine on Au(111): “push-back” vs dipolar effects,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 43, pp. 21128–21138, 2011, ([DOI:10.1021/jp204720](https://doi.org/10.1021/jp204720)).
- [31] B. Yuan, P. Chen, J. Zhang, Z. Cheng, X. Qiu, and C. Wang, “Orientation of molecular interface dipole on metal surface investigated by noncontact atomic force microscopy,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 58, no. 30, pp. 3630–3635, 2013, ([DOI:10.1007/s114340135977](https://doi.org/10.1007/s114340135977)).
- [32] T. Niu, N. Si, D. Zhou, and M. Zhou, “Submolecular maging of parallel offset $\pi - \pi$ stacking in nonplanar phthalocyanine bilayers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 12, pp. 7178–7184, 2019, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b12523](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12523)).
- [33] E. V. Iski, A. D. Jewell, H. L. Tierney, G. Kyriakou, and E. C. H. Sykes, “Organic thin film induced substrate restructuring: an STM study of the interaction of naphtho[2,3-a]pyrene Au(111) herringbone reconstruction,” *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 29, no. 4, p. 040601, 2011, ([DOI:10.1116/1.3602072](https://doi.org/10.1116/1.3602072)).
- [34] R. Raval, “Chiral expression from molecular assemblies at metal surfaces: insights from surface science techniques,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 707–721, 2009, ([DOI:10.1039/B800411](https://doi.org/10.1039/B800411)).
- [35] T. Chen, D. Wang, and L.-J. Wan, “Two-dimensional chiral molecular assembly on solid surfaces: formation and regulation,” *National Science Review*, vol. 2, no. 2, pp. 205–216, 2015, ([DOI:10.1093/nsr/nwv0120](https://doi.org/10.1093/nsr/nwv0120)).
- [36] K.-H. Ernst, “Molecular chirality at surfaces,” *Physica Status Solidi (B)*, vol. 249, no. 11, pp. 2057–2088, 2012, ([DOI:10.1002/pssb.201248188](https://doi.org/10.1002/pssb.201248188)).
- [37] A. Mugarza, N. Lorente, P. Ordejón, C. Krull, S. Stepanow, M.-L. Bocquet, J. Fraxedas, G. Ceballos, and P. Gambardella, “Orbital specific chirality and homochiral self-assembly of achiral molecules induced by charge transfer and spontaneous symmetry breaking,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 115702, 2010, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.105.115702](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.115702)).
- [38] Y. Wang, K. Wu, J. Kröger, and R. Berndt, “Review article: structures of phthalocyanine molecules on surfaces studied by STM,” *AIP Advances*, vol. 2, no. 4, p. 041402, 2012, ([DOI:10.1063/1.4773458](https://doi.org/10.1063/1.4773458)).
- [39] Y. He, J. Kröger, and Y. Wang, “Organic multilayer films studied by scanning tunneling microscopy,” *Chem Phys Chem.*, vol. 18, no. 5, pp. 429–450, 2017, ([DOI:10.1002/cphc.201600979](https://doi.org/10.1002/cphc.201600979)).
- [40] D. B. Amabilino, *Supramolecular chemistry at surfaces*. Monographs in Supramolecular Chemistry, Angewandte Chemie International Edition 55(47), the royal society of chemistry ed., 2016, ([DOI:10.1039/9781782622161](https://doi.org/10.1039/9781782622161)).

- [41] N. Hauptmann, F. Mohn, L. Gross, G. Meyer, T. Frederiksen, and R. Berndt, “Force and conductance during contact formation to a C60 molecule,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 7, p. 073032, 2012, ([DOI:10.1088/1367-2630/14/7/073032](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073032)).
- [42] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Oxford Scholarship, second edition ed., 2017, ([DOI:10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001)).
- [43] L. Limot, J. Kröger, R. Berndt, A. Garcia-Lekue, and W. A. Hofer, “Atom transfer and single-atom contacts,” *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 126102, 2005, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.94.126102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.126102)).
- [44] J. E. Sader and S. P. Jarvis, “Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 10, pp. 1801–1803, 2004, ([DOI:10.1063/1.1667267](https://doi.org/10.1063/1.1667267)).
- [45] S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmann, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe, and N. Koch, “Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies,” *Nature Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 326–332, 2008, ([DOI:10.1038/nmat2119](https://doi.org/10.1038/nmat2119)).
- [46] S. Winkler, J. Frisch, R. Schlesinger, M. Oehzelt, R. Rieger, J. Räder, J. P. Rabe, K. Müllen, and N. Koch, “The impact of local work function variations on fermi level pinning of organic semiconductors,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 43, pp. 22285–22289, 2013, ([DOI:10.1021/jp401919](https://doi.org/10.1021/jp401919)).
- [47] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, “Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 22, pp. 11566–11572, 2014, ([DOI:10.1021/jp503337](https://doi.org/10.1021/jp503337)).
- [48] P. Amsalem, J. Niederhausen, A. Wilke, G. Heimel, R. Schlesinger, S. Winkler, A. Vollmer, J. P. Rabe, and N. Koch, “Role of charge transfer, dipole-dipole interactions, and electrostatics in fermi-level pinning at a molecular heterojunction on a metal surface,” *Physical Review B*, vol. 87, p. 035440, 2013, ([DOI:10.1103/PhysRevB.87.035440](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035440)).
- [49] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, and J.-L. Bredas, “The interface energetics of self-assembled monolayers on metals,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 6, pp. 721–729, 2008, ([DOI:10.1021/ar700284](https://doi.org/10.1021/ar700284)).
- [50] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, and J.-L. Brédas, “Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 27, pp. 8131–8141, 2002, ([DOI:10.1021/ja025673](https://doi.org/10.1021/ja025673)). PMID:12095359.
- [51] O. Hofmann, V. Atalla, N. Moll, P. Rinke, and M. Scheffler, “Interface dipoles of organic molecules on Ag(111) in hybrid density-functional theory,” *New Journal of Physics*, vol. 15, no. 12, p. 123028, 2013, ([DOI:10.1088/1367-2630/15/12/123028](https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/12/123028)).

- [52] P. C. Rusu, G. Giovannetti, and G. Brocks, “Dipole formation at interfaces of alkanethiolate self-assembled monolayers and Ag(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 39, pp. 14448–14456, 2007, ([DOI:10.1021/jp073420](https://doi.org/10.1021/jp073420)).
- [53] I. Carmeli, Z. Gefen, Z. Vager, and R. Naaman, “Alternation between modes of electron transmission through organized organic layers,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 115418, 2003, ([DOI:10.1103/PhysRevB.68.115418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115418)).
- [54] E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, H. Ishii, N. Matsuie, K. Tsuboi, Y. Ouchi, Y. Harima, K. Yamashita, and K. Seki, “Spontaneous buildup of giant surface potential by vacuum deposition of Alq₃ and its removal by visible light irradiation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 12, pp. 7306–7310, 2002, ([DOI:10.1063/1.1518759](https://doi.org/10.1063/1.1518759)).
- [55] J. Topping and S. Chapman, “On the mutual potential energy of a plane network of doublets,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 114, no. 766, pp. 67–72, 1927, ([DOI:10.1098/rspa.1927.0025](https://doi.org/10.1098/rspa.1927.0025)).
- [56] A. Natan, Y. Zidon, Y. Shapira, and L. Kronik, “Cooperative effects and dipole formation at semiconductor and self-assembled-monolayer interfaces,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 193310, 2006, ([DOI:10.1103/PhysRevB.73.193310](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.193310)).
- [57] L. Romaner, G. Heimel, C. Ambrosch-Draxl, and E. Zojer, “The dielectric constant of self-assembled monolayers,” *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 24, pp. 3999–4006, 2008, ([DOI:10.1002/adfm.200800876](https://doi.org/10.1002/adfm.200800876)).

Capítulo 6

Heteroestructuras

Orgánico-Donor/Orgánico-Aceptor (D/A)

6.1	Introducción	114
6.2	Resultados	117
6.2.1	C ₆₀ /Au(111)	117
6.2.2	C ₆₀ /ClAlPc/Au(111)	118
6.2.3	ClAlPc/C ₆₀ /Au(111)	124
6.2.4	ClAlPc/C ₆₀ /Cu(111)	125
6.3	Conclusiones	127
	Bibliografía	128

6.1 Introducción

En este capítulo se estudian las propiedades estructurales y electrónicas a nivel molecular, de heterouniones donador/aceptor (*D/A*), donde abordamos la alineación de los niveles de energía del sistema *D/A* y el orden molecular de la interfase, cuestiones clave en la recombinación/disociación de portadores de carga (ver capítulo 2, sección (2.3.4)).

Estructura: C ₆₀ (1ML)/Au(111)	Ref.
$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$	1-12
$(4 \times 4)\text{-R}0^\circ$	7,13
$(7 \times 7)\text{-R}0^\circ$	3,10,14
$(38 \times 38)\text{-R}0^\circ$	1,6,12
$(\sqrt{589} \times \sqrt{589})\text{-R}14.5^\circ$	5,7,10,15
$(7 \times 7)\text{-R}14^\circ$	6,12
$(4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$	7,9
$(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$	9
$(3 \times 3)\text{-R}34^\circ$	6
$(4 \times 4)\text{-R}15^\circ$	13
$(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{-R}14^\circ$	7

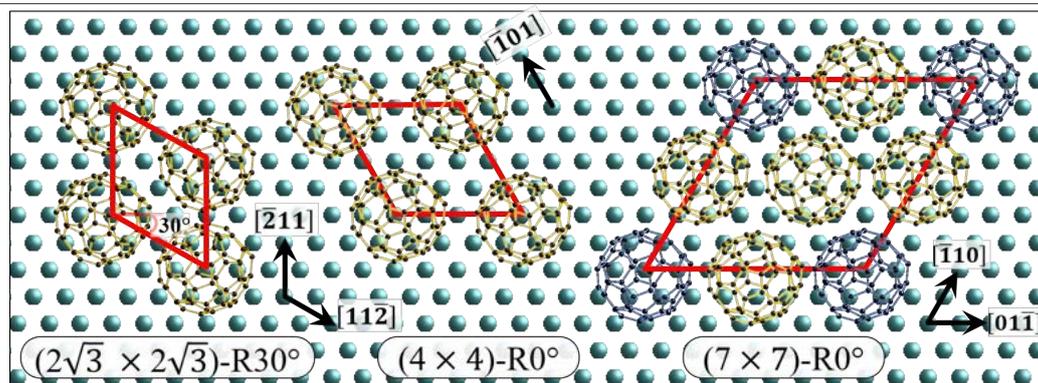


Tabla 6.1: Estructuras reportadas para 1ML de C₆₀ sobre Au(111). En la tabla se resaltan las más comunes, que también son representadas en la parte inferior.

Como se discutió ampliamente en el capítulo anterior las moléculas ClAlPc se autoensamblan en capas organizadas adoptando dos configuraciones sobre Au(111): Cl-up y Cl-down.¹⁶ Esta particularidad nos permite diseñar un estudio para determinar cómo la orientación de las moléculas ClAlPc/Au(111) afecta la adsorción de C₆₀ y por tanto las propiedades de la heteroestructuras. La molécula C₆₀ sobre superficies ha sido ampliamente estudiada.¹⁷⁻²⁵

Hedberg et. al., publicaron estudios de longitudes de enlace en moléculas C₆₀ en fase gas, mediante difracción de electrones. Los datos fueron complementados con refinamiento por mínimos cuadrados de un modelo que incorpora todas las distancias interatómicas posibles, el refinamiento llevó a un valor para el diámetro de la esfera icosaédrica de $\approx 7.1 \text{ \AA}$.^{26,27}

En este punto es necesario recordar que en la sección (3.2.1) del capítulo 2 se discutió las características la estructura atómica de la superficie del Au(111). La reconstrucción herringbone de la superficie tiene una celda unidad ($23 \times \sqrt{3}$), los escalones monoatómicos de la superficie tienen una altura de $\approx 2.35 \text{ \AA}$, y el parámetro de red superficial, o distancia de primeros vecinos en el plano (111), es de $\approx 2.88 \pm 0.3 \text{ \AA}$. En la literatura se encuentran medidas de LT-STM de multicapas de C_{60} , donde la distancia promedio estimada entre primeros vecinos es $\approx 1.0 \text{ nm}$ ^{28,29}, con una altura aparente de $\approx 0.7 \pm 0.1 \text{ nm}$. Cada C_{60} se adsorbe en la concavidad formada por tres moléculas de la capa inferior empaquetada hexagonalmente.¹ Alturas que son compatibles con el diámetro de la molécula en fase gas. Para 1ML de $C_{60}/\text{Au}(111)$ se han publicado diversas estructuras conmensuradas, entre las que destacan por la frecuencia de observación: la estructura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ ($R = \text{ángulo relativo entre una dirección principal de la superficie y de la capa de moléculas}$) en la que la separación $C_{60}\text{-}C_{60}$ es $\approx 1.0 \text{ nm}$, considerada como la más estable termodinámicamente.¹⁻¹¹ La estructura $(4 \times 4)\text{-R}0^\circ$ alineada con las direcciones principales del Au(111).^{7,13} En la estructura $(7 \times 7)\text{-R}0^\circ$, dos moléculas de C_{60} están sobre un átomo de Au enlazado débilmente, alternados con una molécula observada en STM más oscura.^{3,10,14} (ver figura en la tabla 6.1). La tabla 6.1 muestra, algunas estructuras para $C_{60}/\text{Au}(111)$ publicadas.

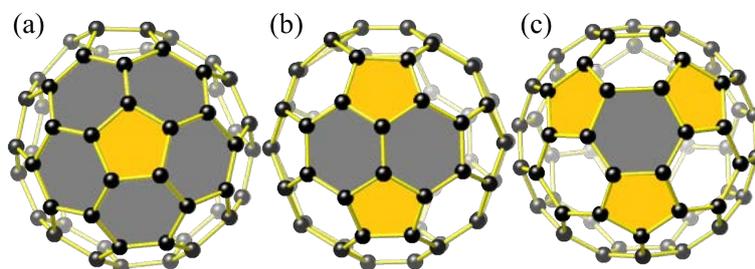


Figura 6.1: Estructura intramolecular de una molécula de C_{60} sobre Au(111), donde se diferencia tres patrones submoleculares.

Acerca de la estructura electrónica para un sólido de C_{60} , se publican valores de 7.6 eV para la IP y 2.65 eV para la EA.^{30,31} En la estructura intramolecular del C_{60} observada por STM, se pueden diferenciar tres patrones submoleculares.^{15,32,33} Como se sabe, generalmente para moléculas de C_{60} , el HOMO de la molécula se centra en los enlaces dobles entre dos anillos hexagonales de C y el LUMO está en el enlace entre un hexágono y un pentágono. Por lo tanto, cuando el C_{60} está dispuesto de tal forma que expone uno de los anillos pentagonales (figura 6.1 (a)) (zona deficiente de electrones) se verá brillante si se aplica un V_{bias} positivo, es decir, cuando los electrones van de la punta a la molécula (I_t).^{27,34} Mientras que se observarán dos lóbulos brillantes cuando la molécula exponga un enlace entre dos hexágonos como se

muestra en el centro de la figura 6.1 (b) y tres lóbulos brillantes corresponderán a un anillo hexagonal (figura 6.1 (c)). Estudios de espectroscopía dI/dV realizados por STS para 1ML de C_{60} proporcionan una diferencia de energía de 2.3 eV entre su HOMO y LUMO,¹⁴ ubicando el HOMO en -1.5 eV y LUMO en 0.8 eV (LUMO+1 en 2.20 eV).³⁵ Paralelamente, estudios de fotoemisión indican que existe una transferencia de carga de $\approx 0.8 e^-$ desde el Au(111) hacia los C_{60} , donde la superficie tiene una función de trabajo de 4.7 eV ($\varphi_{Au(111)} = 5.35$ eV).^{12,36-38}

En 1ML de $C_{60}/Au(111)$, se observan C_{60} con contrastes tenues y brillantes, mostrando una diferencia de altura aparente entre 0.35–1.2 Å, dependiendo del V_{bias} aplicado, donde el valor más alto se obtiene con -1.8 V. Un mecanismo propuesto en la literatura para explicar la diferencia de los contrastes, pasa por considerar que la transferencia de carga desde el sustrato es mayor en los C_{60} tenues que en los C_{60} brillantes, por lo que, sobre el C_{60} tenue se mide menos I_t (menor conductividad).⁶ En términos de la distancia punta–muestra y de la probabilidad de que un e^- con cierta energía atraviese la barrera (efecto túnel), la dependencia con la transferencia de carga, es inversamente proporcional. Por otro lado, cálculos teóricos establecen que debajo del C_{60} tenue se forman vacantes con tamaños de 1 o 7 átomos de Au, por interacción entre los orbitales moleculares y los estados electrónicos de la superficie.^{8,39,40}

Debido a que en este capítulo se estudia la heteroestructura $C_{60}/ClAlPc/Au(111)$, formada al depositar C_{60} sobre 1ML de ClAlPc, se resume brevemente la literatura acerca de estudios STM sobre la adsorción de C_{60} sobre moléculas orgánicas. Se han publicado estudios sobre monocapas formadas por moléculas de ftalocianina de zinc (ZnPc), pentaceno (Pn) y hexa-tiofeno (6T) crecidas previamente sobre superficies como Au(111) o Ag(111). Los C_{60} sobre ZnPc/Au(111), en recubrimientos $\theta > 1$ ML forman cadenas lineales y cuasi lineales en $\theta < 1$ ML. Al calentar estos sistemas se observa que solo unas pocas moléculas forman un empaquetamiento hexagonal. Además, cálculos DFT de este sistema revelan una transferencia de carga de $\approx 0.4e^-$ al C_{60} desde la Ag(111) a través de las ZnPc, que inducen interacciones electrostáticas entre los C_{60} que afectan a su empaquetamiento. Así mismo simulaciones de dinámica molecular incluyendo interacciones van der Waals atractivas e interacciones dipolo-dipolo repulsivas reproducen el patrón de cadenas C_{60} . En la heteroestructura $C_{60}/Pn/Au(111)$, con un recubrimiento de 0.1ML de C_{60} , las moléculas forman cadenas rectas alineadas con la estructura del Pn, que se desordenan al incrementar el recubrimiento.⁴¹ Otro caso publicado es la adsorción de una sub-capas de C_{60} sobre una película de 6T sobre Ag(111), la cual induce apenas transferencia de carga hacia algunos C_{60} desde la superficie de la Ag(111), y cuando la adsorción está en el orden de una capa incompleta de 6T, se observó moléculas individuales de C_{60} así como formando zonas desordenadas.^{42,43}

Con el objetivo de entender como la orientación del dipolo afecta a la alineación de la heteroestructura, en este capítulo se plantea el estudio de: (i) C_{60} sobre 1ML de ClAlPc con las moléculas en la configuración Cl-up. (ii) C_{60} sobre 1ML de ClAlPc con coexistencia de las configuraciones Cl-up y Cl-down. (iii) C_{60} sobre la segunda capa de ClAlPc (Cl-down). En todos los casos se ha estudiado recubrimientos de C_{60} muy inferiores a la monocapa.

6.2 Resultados

6.2.1 $C_{60}/Au(111)$

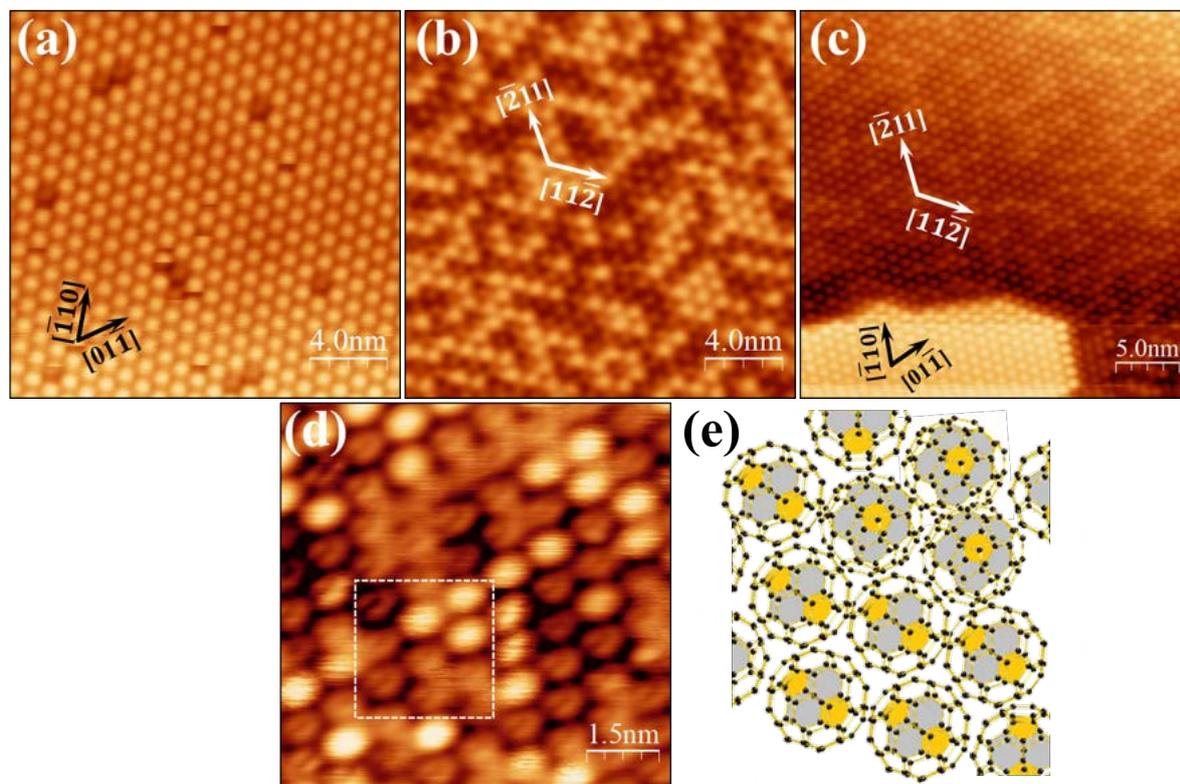


Figura 6.2: Imágenes topográficas de STM de las fases observadas para la molécula C_{60} (distancia $C_{60}-C_{60} \approx 1.10 \pm 0.05$ nm) sobre la superficie de Au(111) a RT. (a) Estructura (4×4) - $R0^\circ$ alineada con las direcciones de primeros vecinos NN. (b) Estructura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ - $R30^\circ$ alineada con las direcciones de segundos vecinos NNN, y presencia de moléculas tenues y brillantes. (c) Coexistencia de estructuras en (a) y (b). (d) Estructura submolecular de moléculas C_{60} . (e) Representación de la estructura submolecular vista en (d). Parámetros STM: (a) $I = +180$ pA, $V_{Bias} = +1.8$ V. (b) $I = +200$ pA, $V_{Bias} = +1.4$ V. (c) $I = +200$ pA, $V_{Bias} = +1.8$ V. (d) $I = +450$ pA, $V_{Bias} = +0.9$ V

Los detalles de la evaporación para la obtención de la adsorción de las moléculas C_{60} se dan en la sección 3.3. La figura 6.2 muestra las distintas estructuras observadas experimentalmente por STM para 1ML de $C_{60}/Au(111)$ depositadas a RT. La estructura observada con mayor frecuencia bajo las condiciones de preparación antes mencionadas corresponde a una (4×4) - $R0^\circ$ (figura 6.2 (a)), es decir, una red conmensurada conformada por (1×1) moléculas de C_{60} o equivalentemente por una de (4×4) átomos de Au, la cual está alineada con las principales direcciones del Au(111), es decir, con las direcciones de primeros vecinos NN de los átomos de la superficie de Au(111). Considerando que la distancia NN es $\approx 2.884 \text{ \AA}$, $4 \times 2.884 = 11.54 \text{ \AA}$ es la dimensión esperada para el parámetro de red del C_{60} . La medida a partir de nuestros datos experimentales es de $\approx 1.10 \pm 0.05 \text{ nm}$ con una corrugación molecular pico a pico de $\approx 60 \pm 0.3 \text{ pm}$. Al mismo tiempo se observan moléculas C_{60} aparentemente tenues que están situadas en sitios aproximadamente periódicos, efecto que ya ha sido observado anteriormente.⁶ En áreas suficientemente amplias, se observa la coexistencia de dominios formados por moléculas tenues o brillantes.

Por otro lado, al someter la muestra con estructura (4×4) - $R0^\circ$ a un post calentamiento de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 15 minutos, ésta evoluciona a la estructura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ - $R30^\circ$ alineada con las direcciones de segundos vecinos NNN. La nueva estructura tiene una distancia entre primeros vecinos de $\approx 1.11 \pm 0.05 \text{ nm}$ y publicada como la más estable termodinámicamente (figura 6.2 (b)). En ciertos casos las dos estructuras pueden ser observadas conjuntamente (figura 6.2 (c)). En imágenes de mayor resolución (figura 6.2 (d)), se puede distinguir la estructura submolecular con la apariencia típica de lóbulos correspondientes a las moléculas brillantes y tenues del C_{60} asignados a la respectiva orientación y posición de los anillos pentagonales en la estructura descritos anteriormente (para una mejor visualización se representan en la figura 6.2 (e)). En resumen, la temperatura desempeña un rol muy importante en la estructura final obtenida, esto se refleja en publicaciones de estructuras que son metaestables y que al ser sometidas a un postcalentamiento cambian hacia otras estructuras. Finalmente se puede decir que la adsorción de C_{60} conlleva una variedad de procesos físico-químicos en la interfase, como pueden ser: la transferencia de carga, reorganización estructural de las ultimas capas del metal, o el levantamiento parcial o total de la reconstrucción “herringbone”.

6.2.2 $C_{60}/ClAlPc/Au(111)$

Como se discutió ampliamente en el capítulo anterior, las moléculas ClAlPc forman 1ML ordenada sobre Au(111) con la configuración Cl-up (posteriormente a un tratamiento térmico). Para investigar las propiedades de la interfase $C_{60}/ClAlPc/Au(111)$ se decidió abordar el estudio de un recubrimiento de $C_{60} < 1ML$ ($T_{evap.} \approx 377 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 4 min). La figura 6.3 (a) muestra los dominios de C_{60} sobre la monocapa de ClAlPc en dos terrazas adyacentes

de la superficie de Au(111), las ftalocianinas se observan en ambas terrazas formando una red bidimensional cuadrada con parámetros de red $a_{CIAIPc} = b_{CIAIPc} = 1.38 \pm 0.05$ nm alineadas con las direcciones del Au(111) $[01\bar{1}]$; $[\bar{2}11]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$; $[\bar{1}10]$, respectivamente.

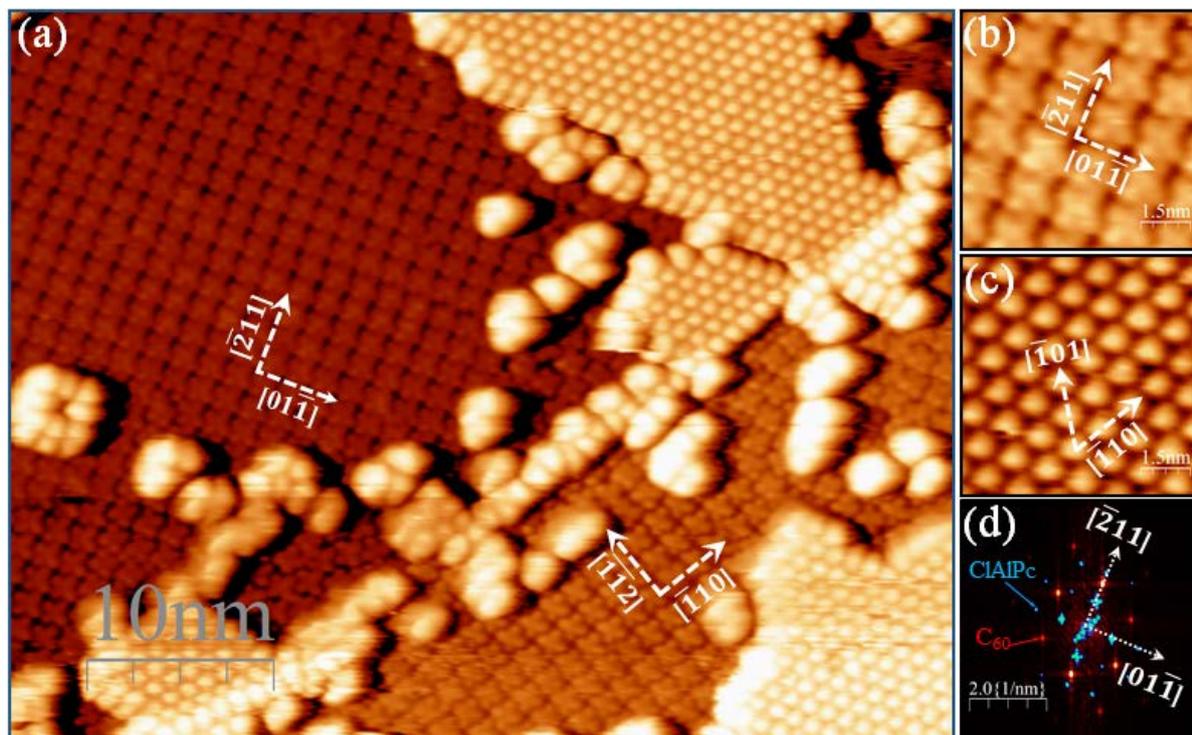


Figura 6.3: (a) Imagen topográfica de STM ($50 \text{ nm} \times 39 \text{ nm}$) de moléculas C_{60} depositadas sobre 1ML de CIAIPc/Au(111), donde ambas moléculas forman redes ordenadas, salvo en algunas zonas relacionadas con defectos (ver texto). (b) Ampliación del dominio cuadrado de moléculas CIAIPc sobre la terraza más baja de Au(111). (c) Ampliación del dominio hexagonal de moléculas C_{60} /CIAIPc. (d) Representación gráfica de la superposición de las transformadas rápidas de Fourier bidimensionales (FFT-2D) de los dominios CIAIPc (puntos azules) y C_{60} (puntos rojos), con una dirección común. Parámetros STM: $I = +238 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.97 \text{ V}$.

Los dos dominios de CIAIPc en la figura 6.3 (a), una en cada terraza, están rotadas 60° . En la figura 6.3 (b) se muestra una ampliación de la red obtenida sobre la terraza más pequeña. Los C_{60} se ensamblan formando una red hexagonal compacta con parámetros de red $a_{C_{60}} = b_{C_{60}} = 0.98 \pm 0.05$ nm a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[\bar{1}01]$ con una corrugación pico a pico de $\approx 65 \pm 0.5$ pm (figura 6.3 (c)). La representación gráfica de la superposición de las transformadas rápidas de Fourier bidimensionales (FFT-2D) de los dominios de CIAIPc y C_{60} muestran que las dos redes moleculares tienen una dirección común como se observa en la figura 6.3 (d), a lo largo de esta dirección se encuentra una relación de commensurabilidad de $5a_{CIAIPc} \approx 7a_{C_{60}}$.

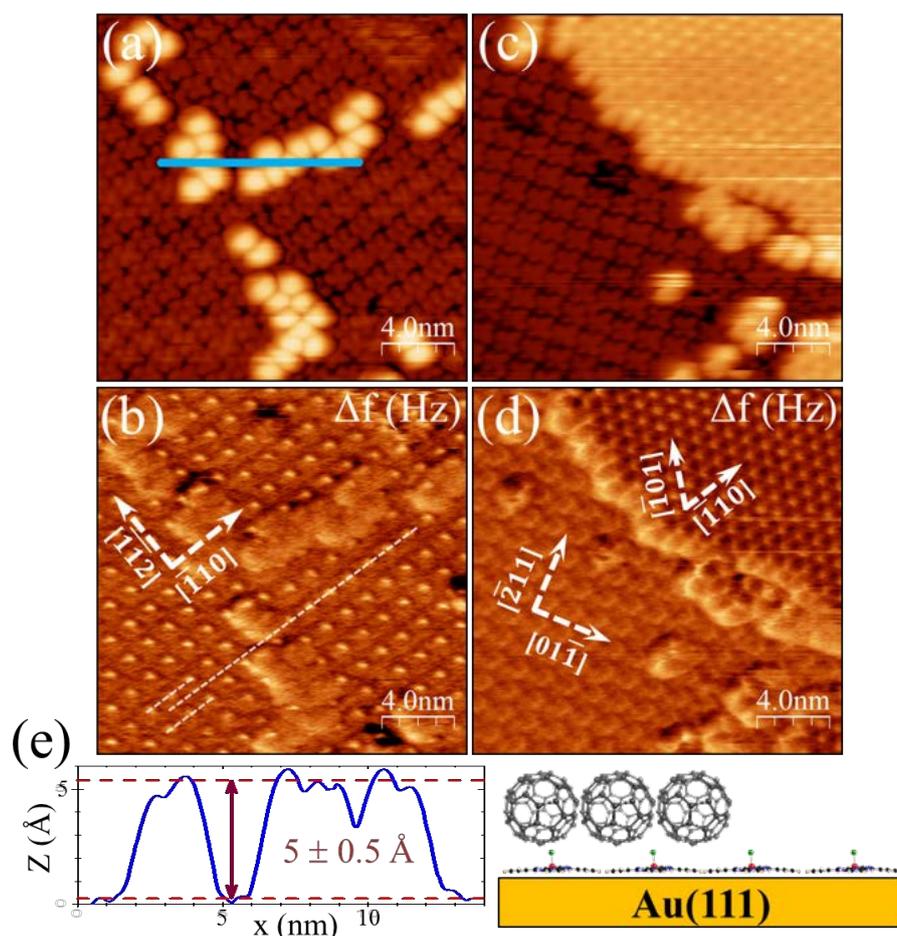


Figura 6.4: (a, c) Imágenes topográficas donde se observan claramente los C_{60} sobre los ClAlPc. (b, d) Imágenes del cambio de frecuencia adquiridas simultáneamente a (a, c). (e) Perfil realizado sobre las moléculas a lo largo de la línea de color azul en la imagen (a). Parámetros STM: (a, b) $I = +141$ pA, $V_{Bias} = +2.10$ V. (b, c) $I = +237$ pA, $V_{Bias} = +1.97$ V.

Junto con a los dominios 2D de C_{60} , se ven pequeñas áreas desordenas de moléculas ClAlPc próximas al escalón monoatómico de Au(111) (figura 6.3 (a)). También se observan algunas moléculas de C_{60} aisladas, o en filas, decorando las fronteras de dominio de moléculas ClAlPc por nucleación en defectos estructurales de la red de ClAlPc. Esto se puede apreciar en las imágenes de topografía (figuras 6.4 (a, c)) así como en el canal de cambio de frecuencia (figuras 6.4 (b, d)). Las líneas blancas punteadas sobre la figura 6.4 (b) marcan la alteración del orden local que revela la existencia de una frontera de dominio (un corrimiento de media celda unidad) en la red de moléculas ClAlPc. Al realizar un perfil sobre las moléculas de C_{60} a lo largo del segmento de línea en la figura 6.4 (a), el valor medido para la altura aparente del fullereno es $\approx 5 \pm 0.5$ Å.

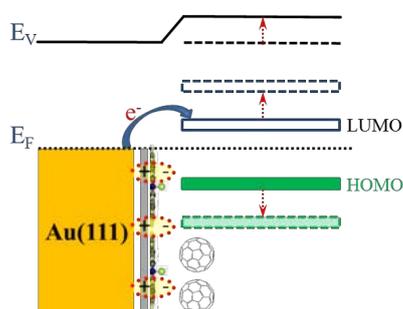


Figura 6.5: Esquema sobre el efecto de una monocapa de moléculas CIAIPc (Cl \uparrow) en el alineamiento de los niveles de energía del sistema C_{60} /CIAIPc/Au(111)

En contraste con nuestros resultados, el C_{60} no forma estructuras ordenadas sobre otras capas orgánicas,^{41–43} hecho atribuido a la repulsión entre moléculas de C_{60} cargados por transferencia de electrones desde el metal al C_{60} . Ante esto, proponemos que en nuestro caso la transferencia de carga entre el Au y el C_{60} se ve obstaculizada por la intercalación de la capa de CIAIPc con configuración Cl-up debido al efecto del dipolo ($\mu_{+\downarrow}$) (ver figura 6.5).

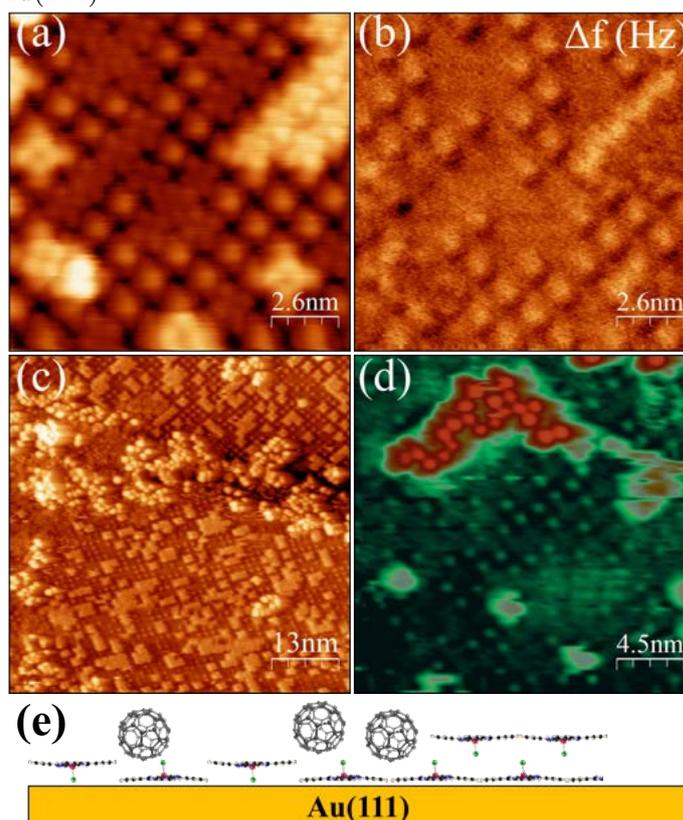


Figura 6.6: Imágenes topográficas (a, c y d) y del cambio de frecuencia (b) del sistema mixto: Cl-up, Cl-down sobre Au(111). (c) Moléculas C_{60} adsorbidas ($66 \text{ nm} \times 66 \text{ nm}$) sobre el sistema mixto. (d) Moléculas C_{60} sobre la 1ML formando pequeños “clusters”, sobre el sistema mixto. (e) Representación esquemática del sistema obtenido: C_{60} /CIAIPc (Cl-up y Cl-down)/Au(111). Parámetros STM: (a – d) $I = +200 \text{ pA}$, $Bias = +2.0 \text{ V}$.

Para 1ML de ClAlPc sobre Au(111) con coexistencia de configuraciones Cl-up y Cl-down (figuras 6.6 (a, b)), descritas ampliamente en el capítulo 5, se observa que la orientación del momento dipolar de las moléculas ClAlPc tiene un rol crítico en la adsorción y orden de las moléculas C_{60} . Concretamente, si se depositan fullerenos sobre este sistema mixto, se observa que el C_{60} no forma dominios ordenados (figura 6.6 (c)), y que solo se adsorbe en lugares donde está presente la primera capa (figura 6.6 (d)). La adsorción de las moléculas C_{60} de este caso se plasma en la representación esquemática de la figura 6.6 (e).

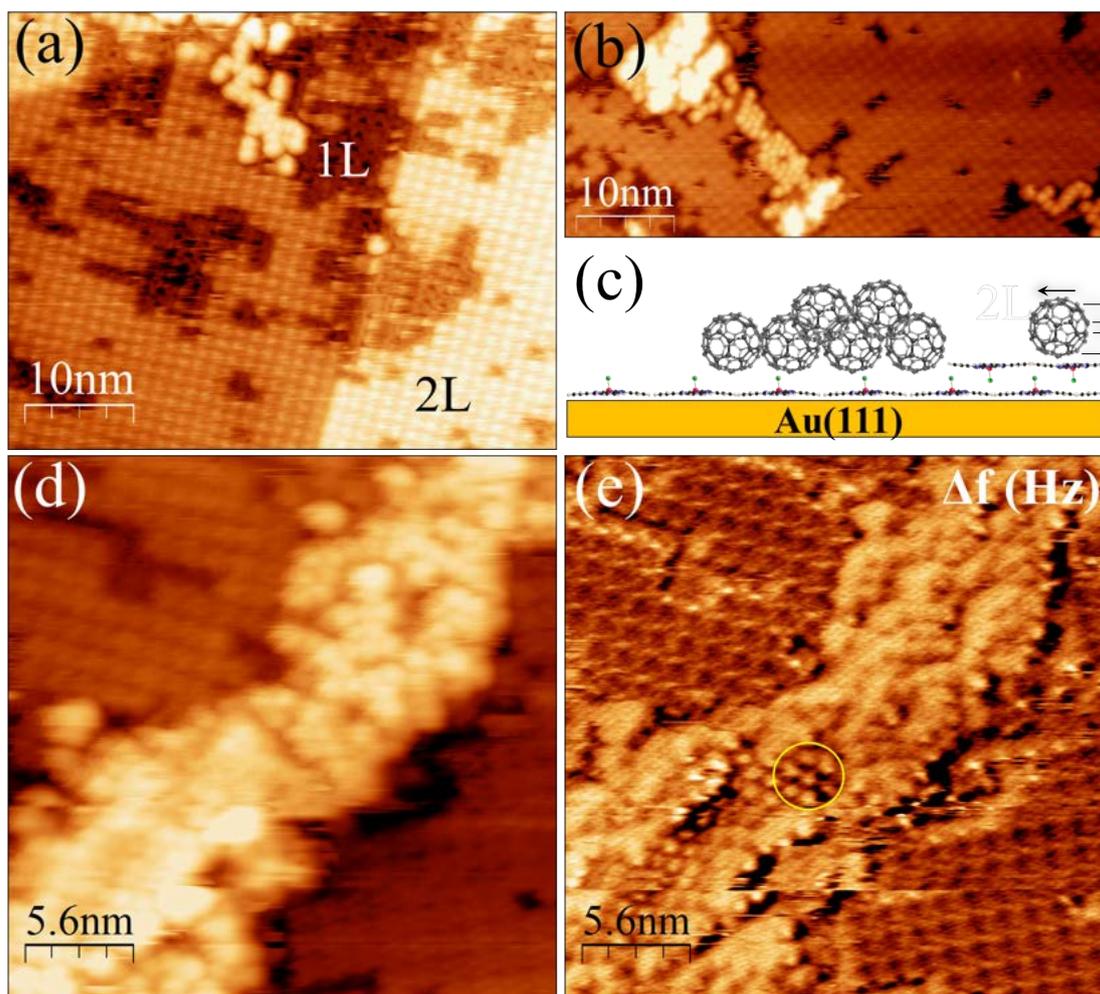


Figura 6.7: (a, b) Imágenes topográficas de moléculas C_{60} adsorbidas solo sobre la primera capa de ClAlPc. (c) Representación esquemática del sistema C_{60} /ClAlPc (1L y 2L)/Au(111). (d) Imagen STM topográfica que muestra agregados de C_{60} . (e) Imagen del Δf evidencia un orden hexagonal del C_{60} de corto alcance. Parámetros STM: (a) $I = +357$ pA, $V_{Bias} = +2.2$ V. (b) $I = +200$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V. (d-e) $I = +150$ pA, $V_{Bias} = +1.8$ V.

Abordamos ahora el caso de depositar C_{60} sobre una bicapa casi completa de moléculas CIAIPc sobre Au(111) donde la primera ML está formada por moléculas Cl-up y la segunda capa está incompleta y formada por moléculas Cl-down (descrita en detalle en el capítulo 5). A bajos recubrimientos, las moléculas C_{60} tampoco se adsorben sobre la segunda capa de CIAIPc y solo se adsorben en áreas cubiertas por la primera capa, como se puede ver en las imágenes STM mostradas en las figuras 6.7 (a, b) y en la representación esquemática de la figura 6.7 (c). El C_{60} se adsorbe sobre la primera capa formando agregados de forma desordenada (figura 6.7 (d)), al inspeccionar imágenes del Δf obtenidas simultáneamente con las de topografía, se observa orden de corto alcance en algunos de estos agregados (figura 6.7 (e)).

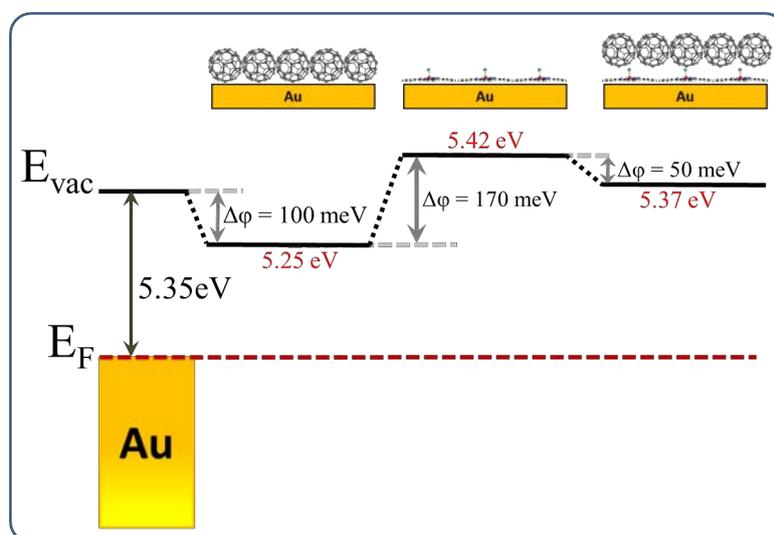


Figura 6.8: Esquema de niveles de vacío, y función de trabajo, obtenidos a partir de las medidas de diferencia de potencial de contacto (CPD) en los diferentes sistemas estudiados.

El diagrama de energías de la figura 6.8 muestra los cambios de la función de trabajo ($\Delta\varphi$) para los diferentes sistemas estudiados en este capítulo, usando como referencia la superficie del Au(111) la cual tiene una $\varphi = 5.35$ eV medida por UPS. Los datos han sido obtenidos mediante curvas CPDs (como se explica en el capítulo 2) medidas localmente sobre CIAIPc/Au(111) y moléculas C_{60} sobre una primera capa de CIAIPc y C_{60} sobre Au. Como se observa, cuando se deposita ≈ 1 ML de C_{60} sobre Au(111), la φ se reduce a 5.25 eV ($\Delta\varphi \approx 100$ meV), este valor está ≈ 0.55 eV por encima del valor publicado en la literatura de 4.7 eV, estimado por UPS.¹² En la literatura esta disminución de la función de trabajo se atribuye al hecho de que la monocapa de C_{60} quimisorbida se vuelve metálica, debido a la transferencia de carga desde el sustrato. Por otro lado, al depositar moléculas CIAIPc y formar 1ML completa con configuración Cl-up, la φ aumenta a 5.42 eV ($\Delta\varphi \approx 170$ meV) como consecuencia de las contribuciones del efecto push-back, los dipolos y la transferencia de carga. Y al depositar una capa de C_{60} sobre la ya

adsorbida capa de ClAlPc (Cl-up y $\mu_{\uparrow\downarrow}^-$), la φ disminuye a 5.37 eV ($\Delta\varphi \approx 50$ meV). Un cambio que es atribuido a que la transferencia de carga, desde el Au(111) hacia las moléculas C_{60} , es menos favorable a través de la capa de ClAlPc que cuando se deposita directamente sobre Au(111). Es interesante resaltar que la función de trabajo en este sistema es prácticamente la misma que en la superficie Au(111) limpia.

6.2.3 ClAlPc/ C_{60} /Au(111)

Se ha explorado el orden inverso para estudiar el rol que juega la disposición de unas pocas capas moleculares en la formación de heterouniones orgánicas y en la posible mejora en la transferencia de carga en la interfase D/A. Zhong et. al., publicaron medidas NEXAFS/UPS de heterouniones de multicapas de ClAlPc y CuPc sobre C_{60} /ITO. Los cuales proponen que los ClAlPc adoptan una configuración acostada sobre C_{60} /ITO facilitando el transporte de carga (ya que la configuración plana de los ClAlPc sobre C_{60} , puede ser fortalecida aún más por las interacciones intermoleculares π - π entre ambas moléculas, mejorando así el transporte de carga eficiente para los portadores de carga inducidos por la luz⁴⁴).

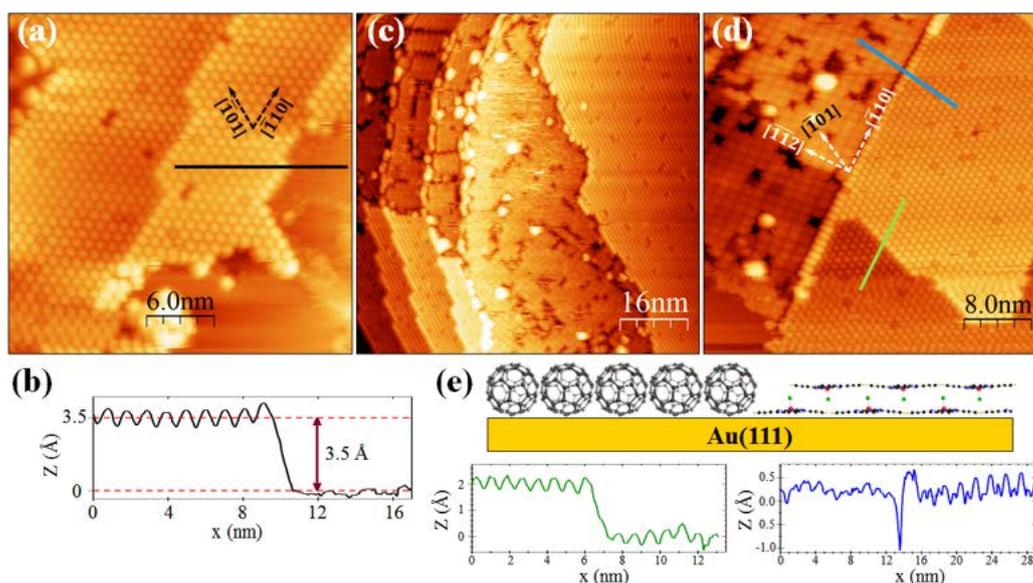


Figura 6.9: Imágenes topográficas de 1ML incompleta de moléculas C_{60} sobre Au(111) formando una estructura hexagonal compacta (a). Coexistencia en la misma terraza de dominios de una y otra molécula (ClAlPc y C_{60}). (b, c) Dominios separados lateralmente de las moléculas ClAlPc y C_{60} . (d) Perfil topográfico de la $h_{aparente}$ de las moléculas C_{60} sobre Au(111) tomada sobre las moléculas a lo largo de la línea en (a). (e) Representación gráfica luego de adsorber moléculas ClAlPc sobre C_{60} /Au(111) y perfiles topográficos tomadas sobre las moléculas a lo largo de las líneas en (c). Parámetros STM: (a) $I = +120$ pA, $V_{Bias} = +1.8$ V. (b) $I = +200$ pA, $V_{Bias} = +2.0$ V. (c) $I = +180$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V

Con el fin de tener la referencia in-situ de la superficie de Au(111), se ha obtenido un recubrimiento de una monocapa incompleta de moléculas C_{60} sobre Au(111). Los C_{60} forman la ya descrita estructura hexagonal compacta en $(4 \times 4)\text{-R}0^\circ$ alineada con las direcciones del sustrato (figura 6.9 (a)). Al realizar un perfil topográfico sobre esta capa incompleta de C_{60} , la altura aparente obtenida fue de $\approx 3.5 \text{ \AA}$ (figura 6.9 (b)), este valor observado varía para valores distintos de V_{bias} . Al depositar moléculas ClAlPc sobre el sistema $C_{60}/\text{Au}(111)$, las ftalocianinas de cloro-aluminio no se adsorben sobre los dominios hexagonales del C_{60} , sino que se adsorben únicamente en sobre las zonas de Au descubierto formando dominios lateralmente separados de la fase del C_{60} como se puede observar en la figura 6.9 (c). En concreto, en este caso las moléculas de ClAlPc forman una bicapa (Cl-up y Cl-down) alineada con las direcciones $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[\bar{1}10]$ del sustrato (figura 6.9 (d)) típicamente formada cuando se deposita directamente sobre Au(111) limpio. Las dos estructuras correspondientes a las moléculas ClAlPc y a los C_{60} forman fases separadas que coexisten en la misma terraza de Au, como se puede deducir del perfil adquirido a lo largo de la línea azul, mientras que el perfil a lo largo de la línea verde claro demuestra que una misma molécula como el C_{60} se encuentra sobre terrazas diferentes (figura 6.9 (e)).

6.2.4 ClAlPc/ C_{60} /Cu(111)

Curiosamente al depositar moléculas ClAlPc sobre el sistema parcialmente cubierto de $C_{60}/\text{Cu}(111)$ se observa un comportamiento similar, esto es, no se adsorben sobre los dominios de C_{60} que están inicialmente sobre la superficie y alineados con las direcciones $[\bar{1}01]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ del Cu, formando islas 2D con empaquetamiento compacto (figura 6.10 (a)), la distancia de primeros vecinos $C_{60}\text{-}C_{60}$ es $\approx 1.05 \pm 0.03 \text{ nm}$. Contrariamente a lo descrito en la sección anterior, en este caso no se observan dominios ordenados ni de una primera, ni de una segunda capa de ClAlPc (figura 6.10 (b)). Solo al realizar una inspección exhaustiva se observa un orden de muy corto alcance próximas a las islas de C_{60} , donde las moléculas de ClAlPc estarían formando una primera capa con los átomos de cloro orientados hacia arriba (Cl-up), como se puede apreciar en la figura 6.10 (c, d). Sin embargo en áreas ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$) donde no hay influencia de las islas de C_{60} , se observa que las moléculas de ClAlPc se adsorben de forma desordenada y donde coexisten las configuraciones Cl-up y Cl-down (figura 6.10 (e)), Para una mejor visualización de las moléculas ClAlPc en figura 6.10 (e), se toma la representación simple de cada una (figura 6.10 (f)) superponiéndolas en la figura 6.10 (e) con el contraste y brillo modificados (figura 6.10 (g)).

De los resultados descritos en ésta sección y la anterior, se deduce que las moléculas ClAlPc no se adsorben sobre capas parciales de C_{60} . Esto implica una baja interacción entre las dos moléculas que impide la formación de una interfase vertical ClAlPc/ C_{60} . Aquellas moléculas de

ClAlPc que llegan sobre la capa de C_{60} , tienen suficiente grado de difusión como para alcanzar las zonas de metal libre y nuclear allí. Curiosamente, frente a la formación de estructuras ordenadas en ambos substratos limpios (capítulo 5, sección 5.2) en este caso, el patrón de crecimiento sobre las zonas descubiertas de cada una de la superficies es muy diferente, mostrando orden en Au(111) pero desorden en Cu(111).

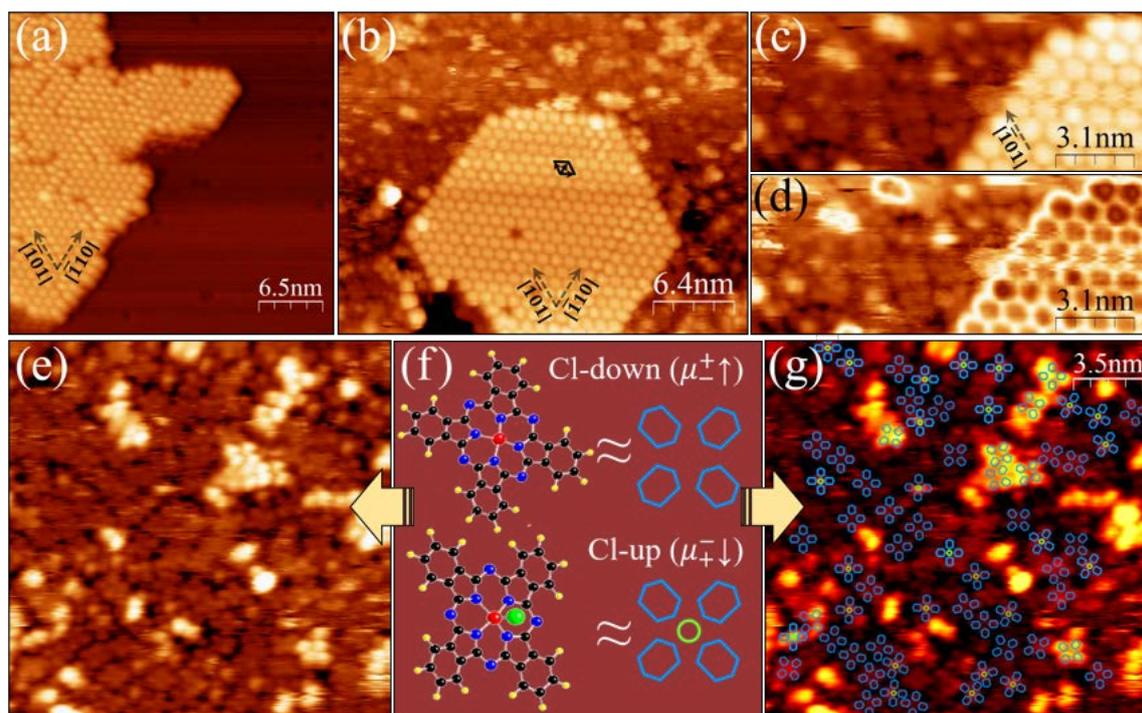


Figura 6.10: Imágenes topográficas: (a) Isla 2D de moléculas C_{60} sobre Cu(111). (b–d) Moléculas ClAlPc sobre C_{60} /Cu(111) con orden de muy corto alcance próximas a islas de C_{60} . (e, g) Coexistencia de moléculas desordenadas (Cl-up y Cl-down). (f) Representación de las moléculas Cl-up y Cl-down y esquema de su visualización en las imágenes que permite su identificación. En las imágenes (d) y (g) se han modificado los contrastes para una mejor visualización, además para obtener la imagen (d) se parte de la imagen (c) obteniendo los contrastes de cada dominio de moléculas por separado, multiplicarlas por un factor y finalmente restarlas de la forma $0.9(\text{imagen solo con contraste de moléculas ClAlPc}) - 0.8(\text{imagen solo con contraste de moléculas } C_{60})$. Parámetros STM: (a) $I = +200$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V. (b–d) $I = +132$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V. (e, g) $I = +180$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V.

6.3 Conclusiones

Del estudio y análisis de las propiedades estructurales así como de la obtención experimental de las diversas heterouniones orgánicas de este capítulo concluimos que:

- Las observaciones sistemáticas mediante STM/nc-AFM a nivel molecular y submolecular para diferentes recubrimientos, revelan que cuando el C_{60} se adsorbe sobre 1ML de CIAIPc (con Cl-up), se auto-ensambla en una estructura ordenada a lo largo de una de las orientaciones de la ML de CIAIPc/Au(111) (la dirección en mención es la que coincide con la del sustrato).
- El hecho, mostrado aquí, de que el C_{60} se adsorba de manera ordenada formando una fase hexagonal compacta sobre 1ML de CIAIPc (Cl-up), contrasta con los resultados publicados en la literatura, donde se informa que el C_{60} tiene una organización cuasi-unidimensional de baja densidad sobre capas orgánicas de ZnPc y pentaceno, sobre Au(111) y Ag(111) o hexa-Tiofeno/Ag(111) atribuido a la transferencia de carga con el sustrato.
- El hecho de que el C_{60} no forme fases ordenadas sobre 1ML de CIAIPc mixta (coexistencia de Cl-up y Cl-down), ni sobre la bicapa, pone en claro el impacto e importante rol que juega la orientación de los dipolos en la obtención de heterouniones orgánicas. Proponemos como explicación que el C_{60} sufre menos transferencia de carga desde el Au(111) al adsorberse sobre 1ML ordenada de CIAIPc, debido al efecto del dipolo.
- Es sorprendente que el C_{60} no se adsorba sobre las regiones de 2^a capa de CIAIPc en muestras con una bicapa incompleta, observándose que el C_{60} solo se adsorbe sobre la 1^a capa. Esto muestra que existe una mayor difusión de las moléculas sobre la 2^a que sobre la 1^a capa, plausiblemente debido a la menor corrugación de los Cl-down y a la menor interacción electrostática entre los C_{60} y las moléculas con esta orientación.
- Los $\Delta\varphi$ obtenidos mediante medidas locales de CPDs, ponen de manifiesto la contribución conjunta del efecto “push-back”, la del dipolo y la de la transferencia de carga en CIAIPc/Au(111), y la desfavorable transferencia de carga en C_{60} /CIAIPc/Au(111).

Bibliografía

- [1] E. I. Altman and R. J. Colton, “Nucleation, growth, and structure of fullerene films on Au(111),” *Surface Science*, vol. 279, no. 1, pp. 49–67, 1992, ([DOI:10.1016/003960289290741](https://doi.org/10.1016/003960289290741)).
- [2] E. I. Altman and R. J. Colton, “Determination of the orientation of C60 adsorbed on Au(111) and Ag(111),” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 18244–18249, 1993, ([DOI:10.1103/PhysRevB.48.18244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.18244)).
- [3] S. Guo, D. P. Fogarty, P. M. Nagel, and S. A. Kandel, “Thermal diffusion of C60 molecules and clusters on Au(111),” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 37, pp. 14074–14081, 2004, ([DOI:10.1021/jp048481](https://doi.org/10.1021/jp048481)).
- [4] G. Schull, N. Néel, M. Becker, J. Kröger, and R. Berndt, “Spatially resolved conductance of oriented C60,” *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 6, p. 065012, 2008, ([DOI:10.1088/1367-2630/0625012](https://doi.org/10.1088/1367-2630/0625012)).
- [5] X. Zhang, F. Yin, R. E. Palmer, and Q. Guo, “The C60/Au(111) interface at room temperature: a scanning tunnelling microscopy study,” *Surface Science*, vol. 602, no. 4, pp. 885–892, 2008, ([DOI:10.1016/j.susc.200712036](https://doi.org/10.1016/j.susc.200712036)).
- [6] J. A. Gardener, G. A. D. Briggs, and M. R. Castell, “Scanning tunneling microscopy studies of C60 monolayers on Au(111),” *Physical Review B*, vol. 80, p. 235434, 2009, ([DOI:10.1103/PhysRevB.80.235434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235434)).
- [7] L. Tang, Y. Xie, and Q. Guo, “Complex orientational ordering of C60 molecules on Au(111),” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 11, p. 114702, 2011, ([DOI:10.1063/1.3639106](https://doi.org/10.1063/1.3639106)).
- [8] X. Torrelles, M. Pedio, C. Cepek, and R. Felici, “ $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$ induced self-assembly ordering by C60 on a Au(111) surface: x-ray diffraction structure analysis,” *Physical Review B*, vol. 86, p. 075461, 2012, ([DOI:10.1103/PhysRevB.86.075461](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075461)).
- [9] E. Abad, J. Ortega, and F. Flores, “Metal/organic barrier formation for a C60/Au interface: from the molecular to the monolayer limit,” *physica status solidi (a)*, vol. 209, no. 4, pp. 636–646, 2012, ([DOI:10.1002/pssa.201100610](https://doi.org/10.1002/pssa.201100610)).
- [10] H. Shin, A. Schwarze, R. D. Diehl, K. Pussi, A. Colombier, E. Gaudry, J. Ledieu, G. M. McGuirk, L. N. Serkovic Loli, V. Fournée, L. L. Wang, G. Schull, and R. Berndt, “Structure and dynamics of c₆₀ molecules on au(111),” *Physical Review B*, vol. 89, p. 245428, 2014, ([DOI:10.1103/PhysRevB.89.245428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.245428)).

- [11] P. Michael, W. Rainer, and K. Silvia, “Enhanced fullerene–Au(111) coupling in $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-r}30^\circ$ superstructures with intermolecular interactions,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 1421–1431, 2015, ([DOI:10.3762/bjnano.6147](https://doi.org/10.3762/bjnano.6147)).
- [12] C.-T. Tzeng, W.-S. Lo, J.-Y. Yuh, R.-Y. Chu, and K.-D. Tsuei, “Photoemission, near-edge x-ray-absorption spectroscopy, and low-energy electron-diffraction study of C60 on Au(111) surfaces,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 2263–2272, 2000, ([DOI:10.1103/PhysRevB.61.2263](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2263)).
- [13] J. Kollamana, Z. Wei, M. Laux, J. Stöckl, B. Stadtmüller, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann, “Scanning tunneling microscopy study of ordered c60 submonolayer films on co/au(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 14, pp. 7568–7574, 2016, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.5b12365](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12365)).
- [14] C. Rogero, J. I. Pascual, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baró, “Resolution of site-specific bonding properties of C60 adsorbed on Au(111),” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 2, pp. 832–836, 2002, ([DOI:10.1063/1.1424291](https://doi.org/10.1063/1.1424291)).
- [15] G. Schull and R. Berndt, “Orientationally ordered (7×7) superstructure of C60 on Au(111),” *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 226105, Nov 2007, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.99.226105](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.226105)).
- [16] S. Matencio, R. Palacios-Rivera, J. I. Martínez, C. Ocal, and E. Barrera, “Chiral organization and charge redistribution in chloroaluminum phthalocyanine on Au(111) beyond the monolayer,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 28, pp. 16033–16041, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02385](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02385)).
- [17] R. C. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari, “Electronic structure and bonding in icosahedral C60,” *Chemical Physics Letters*, vol. 125, no. 5, pp. 459–464, 1986, ([DOI:10.1016/0009261486870798](https://doi.org/10.1016/0009261486870798)).
- [18] Q.-M. Zhang, J.-Y. Yi, and J. Bernholc, “Structure and dynamics of solid C60,” *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 2633–2636, 1991, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.66.2633](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2633)).
- [19] S. Saito and A. Oshiyama, “Cohesive mechanism and energy bands of solid C60,” *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 2637–2640, 1991, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.66.2637](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2637)).
- [20] S. G. Louie and E. L. Shirley, “Electron excitation energies in fullerenes: many-electron and molecular orientational effects,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, no. 12, pp. 1767–1777, 1993, ([DOI:10.1016/0022-3697\(93\)902894](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)902894)).
- [21] R. F. Curl and R. E. Smalley, “Probing C60,” *Science*, vol. 242, no. 4881, pp. 1017–1022, 1988, ([DOI:10.1126/science.242.4881.1017](https://doi.org/10.1126/science.242.4881.1017)).
- [22] J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, “Electronic structure of solid of solid C60: experiment and theory,” *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 1741–1744, 1991, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.66.1741](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1741)).

- [23] D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman, and L. D. Lamb, "Valence and core photoelectron spectroscopy of C60, buckminsterfullerene," *Chemical Physics Letters*, vol. 176, no. 2, pp. 203–208, 1991, ([DOI:10.1016/0009-2614\(91\)901553](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)901553)).
- [24] J. H. Weaver, "Fullerenes and fullerides: photoemission and scanning tunneling microscopy studies," *Accounts of Chemical Research*, vol. 25, no. 3, pp. 143–149, 1992, ([DOI:10.1021/ar00015007](https://doi.org/10.1021/ar00015007)).
- [25] J. H. Weaver, "Electronic structures of C60, C70 and the fullerides: photoemission and inverse photoemission studies," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 53, no. 11, pp. 1433–1447, 1992, ([DOI:10.1016/0022369792902378](https://doi.org/10.1016/0022369792902378)).
- [26] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, and M. De Vries, "Bond lengths in ree molecules of buckminsterfullerene, C60, from gas-phase electron diffraction," *Science*, vol. 254, no. 5030, pp. 410–412, 1991, ([DOI:10.1126/science.254.5030.410](https://doi.org/10.1126/science.254.5030.410)).
- [27] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, first edition ed., 1996, ([ISBN:9780080540771](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054077-1)).
- [28] R. J. Wilson, G. Meijer, D. S. Bethune, R. D. Johnson, D. D. Chambliss, M. S. de Vries, H. E. Hunziker, and H. R. Wendt, "Imaging C60 clusters on a surface using a scanning tunnelling microscope," *Nature*, vol. 348, no. 6302, pp. 621–622, 1990, ([DOI:10.1038/3486210](https://doi.org/10.1038/3486210)).
- [29] J. L. Wragg, J. E. Chamberlain, H. W. White, W. Krätschmer, and D. R. Huffman, "Scanning tunnelling microscopy of solid C60/C70," *Nature*, vol. 348, no. 6302, pp. 623–624, 1990, ([DOI:https://doi.org/10.1038/3486230](https://doi.org/10.1038/3486230)).
- [30] W. Lai-Sheng, J. Conceicao, J. Changming, and R. E. Smalley, "Threshold photodetachment of cold C60," *Chemical Physics Letters*, vol. 182, no. 1, pp. 5–11, 1991, ([DOI:10.1016/0009-2614\(91\)80094](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)80094)).
- [31] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, "Band gap, excitons, and coulomb interaction in solid C60," *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 3924–3927, 1992, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.68.3924](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3924)).
- [32] I. D. Hands, J. L. Dunn, and C. A. Bates, "Calculation of images of oriented C60 molecules using molecular orbital theory," *Physical Review B*, vol. 81, p. 205440, 2010, ([DOI:10.1103/PhysRevB.81.205440](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205440)).
- [33] M. J. Weaver, X. Gao, and Y. Zhang, "Scanning tunneling microscopy of carbon molecule (C60 and C70) on ordered gold (111) and gold (110): molecular structure and electron transmission," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 2, pp. 510–513, 1992, ([DOI:10.1021/j100181003](https://doi.org/10.1021/j100181003)).
- [34] H. Wang, C. Zeng, B. Wang, J. G. Hou, Q. Li, and J. Yang, "Orientational configurations of the C60 molecules in the (2 × 2) superlattice on a solid C60 (111) surface at low temperature," *Physical Review B*, vol. 63, p. 085417, 2001, ([DOI:10.1103/PhysRevB.63.085417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.085417)).

- [35] X. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, and M. F. Crommie, "Charge transfer and screening in individual C₆₀ molecules on metal substrates: a scanning tunneling spectroscopy and theoretical study," *Physical Review B*, vol. 70, p. 115418, 2004, ([DOI:10.1103/PhysRevB.70.115418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115418)).
- [36] T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll, J. H. Weaver, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, "C₆₀ bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 13747–13755, 1991, ([DOI:10.1103/PhysRevB.44.13747](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13747)).
- [37] S. J. Chase, W. S. Bacsa, M. G. Mitch, L. J. Piloni, and J. S. Lannin, "Surface-enhanced raman scattering and photoemission of C₆₀ on noble-metal surfaces," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 7873–7877, 1992, ([DOI:10.1103/PhysRevB.46.7873](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.7873)).
- [38] A. J. Britton, A. Rienzo, J. N. O'Shea, and K. Schulte, "Charge transfer between the Au(111) surface and adsorbed C₆₀: resonant photoemission and new core-hole decay channels," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 9, p. 094705, 2010, ([DOI:10.1063/1.3488299](https://doi.org/10.1063/1.3488299)).
- [39] L. Tang, X. Zhang, Q. Guo, Y.-N. Wu, L.-L. Wang, and H.-P. Cheng, "Two bonding configurations for individually adsorbed C₆₀ molecules on Au(111)," *Physical Review B*, vol. 82, p. 125414, 2010, ([DOI:10.1103/PhysRevB.82.125414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125414)).
- [40] M. Hinterstein, X. Torrelles, R. Felici, J. Rius, M. Huang, S. Fabris, H. Fuess, and M. Pedio, "Looking underneath fullerenes on Au(110): formation of dimples in the substrate," *Physical Review B*, vol. 77, p. 153412, Apr 2008, ([DOI:10.1103/PhysRevB.77.153412](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.153412)).
- [41] W. Jin, Q. Liu, D. B. Dougherty, W. G. Cullen, J. E. Reutt-Robey, J. Weeks, and S. W. Robey, "C₆₀ chain phases on ZnPc/Ag(111) surfaces: supramolecular organization driven by competing interactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 10, p. 101910, 2015, ([DOI:10.1063/1.4906044](https://doi.org/10.1063/1.4906044)).
- [42] J. Niederhausen, P. Amsalem, A. Wilke, R. Schlesinger, S. Winkler, A. Vollmer, J. P. Rabe, and N. Koch, "Doping of C₆₀ (sub)monolayers by fermi-level pinning induced electron transfer," *Physical Review B*, vol. 86, p. 081411, Aug 2012, ([DOI:10.1103/PhysRevB.86.081411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.081411)).
- [43] H. L. Zhang, W. Chen, L. Chen, H. Huang, X. S. Wang, J. Yuhara, and A. T. S. Wee, "C₆₀ molecular chains on α -sexithiophene nanostripes," *Small*, vol. 3, no. 12, pp. 2015–2018, 2007, ([DOI:10.1002/smll.200700381](https://doi.org/10.1002/smll.200700381)).
- [44] W. Chen, D.-C. Qi, H. Huang, X. Gao, and A. T. S. Wee, "Organic-Organic Heterojunction Interfaces: Effect of Molecular Orientation," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 410–424, 2011, ([DOI:10.1002/adfm.201000902](https://doi.org/10.1002/adfm.201000902)).

Capítulo 7

Ftalocianina Flúor–Aluminio (FAIPc) Sobre Au(111)

7.1	Introducción	134
7.2	Resultados	138
7.2.1	Orden Supramolecular del Sistema FAIPc/Au(111)	138
7.2.2	XPS, UPS: FAIPc/Au(111) y FAIPc/SiO ₂	143
7.3	Conclusiones	148
	Bibliografía	149

7.1 Introducción

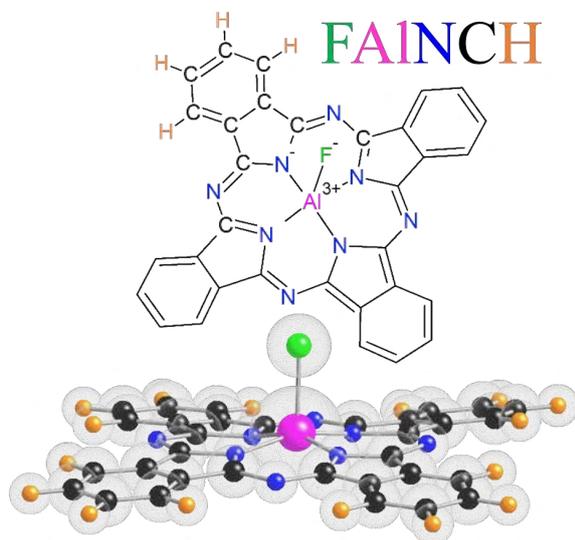


Figura 7.1: Estructura química de FAIPc.

La ftalocianina de flúor-aluminio (FAIPc) es una molécula que tiene el átomo de F fuera del plano Pc y un momento dipolar formado por los átomos de F y Al, perpendicular a su macrociclo bencénico (figura 7.1), de manera muy similar a la molécula ClAlPc estudiada en el capítulo 5. Si se compara con el enlace Cl–Al, se puede pensar que el enlace F–Al es evidentemente más fuerte, debido a la mayor diferencia de electronegatividades (EN) entre los átomos involucrados en el enlace ($EN_F \approx 4.42$ y $EN_{Cl} \approx 3.54$).¹ Entonces, visto que las moléculas ClAlPc son muy estables cuando son depositadas sobre superficies como Au(111), Cu(111) o HOPG (ver capítulo 5) y que para recubrimientos de 1ML sobre Au(111) se adsorben a la superficie mediante su macrociclo bencénico (con su átomo de F hacia el vacío), es coherente pensar que las moléculas FAIPc se adsorberán del mismo modo sobre la superficie de Au(111), y donde el enlace F–Al tendrá una mayor estabilidad, debido a que la $EN_F > EN_{Cl}$.

La ftalocianina FAIPc, ya era considerada en las décadas de los años 80 y 90 como una molécula prometedora en aplicaciones de materiales orgánicos fotosensibles, por su alta conductividad eléctrica cuando son dopadas con otras moléculas aceptoras,^{2,3} por su alta estabilidad térmica (hasta ≈ 400 °C) y por su fuerte capacidad de absorción en la región del espectro visible ($\epsilon_{max} = 1.5 \times 10^4$ cm⁻¹).^{4,5} Referente al estudio estructural existían ya publicaciones que partiendo de análisis XRD en polvo, estimaban que el espacio de separación entre moléculas FAIPc estaba entre 3.5-4.0 Å,⁶ lo cual no era sorprendente ya que la suma de los radios iónicos efectivos (R_i) están en este rango, es decir, $2(R_{Al} + R_F) \approx R_{Al-F-Al} = 2(0.535_{Al} + 1.285_F) = 3.64$ Å.⁷ También se proponía que las FAIPc formaban una **red tetragonal centrada en las caras** con parámetros $a_c = b_c = 25.63$ Å y $c_c = 3.72$ Å (figura 7.2 (a)), donde las FAIPc forman columnas moleculares, con apariencia de una red cuadrada cuando se observan planos perpendiculares al eje c_c (figura 7.2 (b)). Además $a_p = b_p = 18.22$ Å y una distancia entre planos de $c_p = 3.7$ Å, son los parámetros de la celda primitiva (tetragonal centrada en el cuerpo).⁸ También se ha publicado que podía tener una celda unidad tetragonal con menores dimensiones $a_c = b_c = 12.8$ Å y $c_c = 3.59$ Å, cuando la FAIPc es depositada sobre una película de KCl.⁹ Por otro lado, en una publicación se afirma que la gran electronegatividad del flúor axial en

el FAIPc, conduce a la formación de películas de cadenas (polímero), donde la distancia entre cadenas es 12.8 \AA y la separación entre moléculas es 3.66 \AA , distancias intermoleculares muy similares a las del crecimiento en KCl.¹⁰

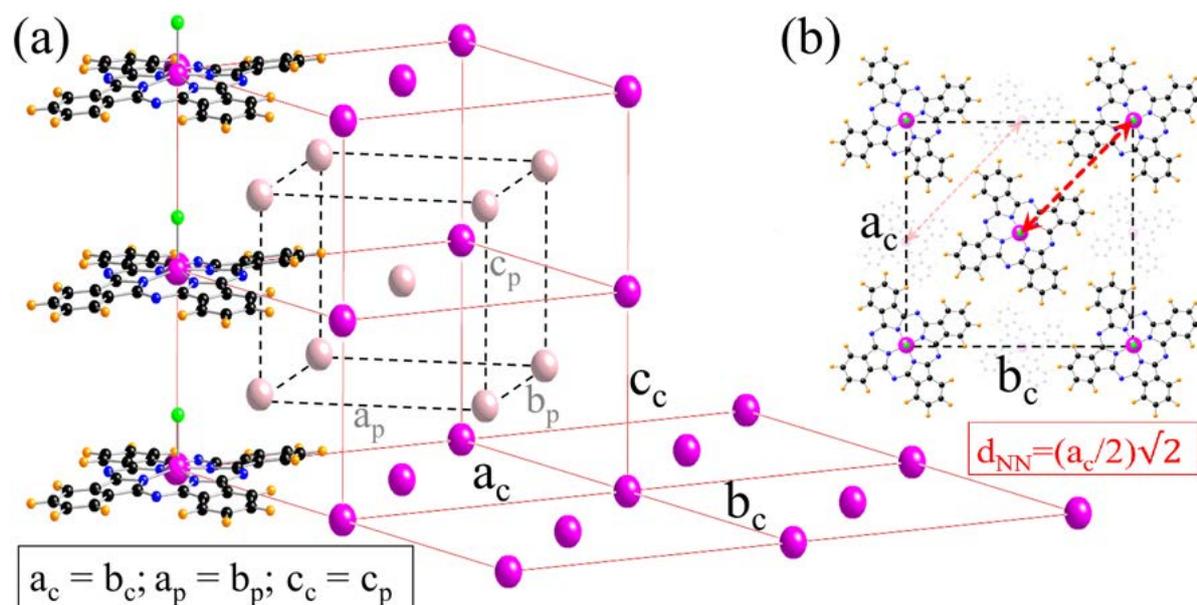


Figura 7.2: (a) Modelo esquemático de la celda unidad ($c_c = 3.72 \text{ \AA}$) de la estructura de $(\text{FAIPc})_n$, a_c y $b_c = 25.63 \text{ \AA}$, formando una estructura tetragonal centrada en las caras con celda primitiva tetragonal centrada en el cuerpo (átomos de color rosa claro). (b) Planos de FAIPc formando una red cuadrada en el plano a - b , es decir observada a lo largo de un eje c_c ($d_{NN} = (a_c/2)\sqrt{2} \approx 18.13 \text{ \AA}$), a_p , b_p y c_p son los parámetros de red de la celda primitiva.

Dann et al., publicaron un estudio de moléculas FAIPc sobre las superficies de KBr(100) y Si(100), por TEM y XPS que mostraba las relaciones estequiométricas correctas F1s/N1s = 0.35 (calc. 0.31) y Al2p/F1s = 0.18 (calc. 0.18), concluyendo que la molécula FAIPc no se descompone.¹¹ Curiosamente no es hasta mediados de la década de los 90 en que se publicó un estudio del crecimiento epitaxial de la molécula FAIPc sobre la superficie de una película delgada hcp (0001) de SnS_2 . Los resultados STM mostraban que las moléculas FAIPc crecen epitaxialmente formando una red cuadrada, con la primera monocapa formando una celda unidad de $13.2 \pm 0.8 \text{ \AA}$.¹²

Estudios más recientes mediante XPS y UPS sobre la deposición de moléculas ClAlPc y FAIPc sobre superficies como Ag(111), Ag(100) y Ag-policristalina, sugieren que para bajos recubrimientos, la orientación molecular casi no se ve afectada por la orientación del sustrato. Por otro lado, también concluyen que los enlaces Cl-Al y F-Al se ven afectados sobre el sustrato. Es decir, cuando las moléculas se adsorben sobre la superficie, una parte de los átomos de Cl o de F, según sea el caso, interaccionan fuertemente con la superficie de plata, resultando en una ruptura de los enlaces Cl-Al o F-Al (donde no se descarta la posibilidad de formación de enlaces Cl-Ag o F-Ag independientemente de que el sustrato sea monocristalino y/o policristalinos) mientras que la otra parte de moléculas que no reaccionan con el sustrato se adsorben con las dos configuraciones -up y -down, coexistiendo. Para recubrimientos mayores a 2ML, proponen que las moléculas se adsorberían íntegras. Por último, publican un valor por debajo del nivel de Fermi de -1.65 eV para la posición del HOMO del sistema FAIPc/Ag-policristalino.¹³

El hecho de que las moléculas del tipo ftalocianina se rompan al interactuar con una superficie, ha sido publicado por Lozzi et. al., quienes estudiaron la interacción molécula-sustrato por XPS, y publicaron para la deposición de una sub-monocapa de la molécula con fluoración periférica (esto es con enlaces C-F) $F_{16}CuPc$ sobre SiO_2 , la ruptura de moléculas y la formación de una capa de silicio limpia muy fina en la superficie de la muestra, formada por los efectos de los átomos de flúor. En particular propusieron, los átomos de flúor disociados forman productos volátiles como F-Si.¹⁴

Benoît H. Lessard et al. retomaron el papel de las FAIPc en dispositivos fotovoltaicos orgánicos como material de tipo donador al crear heteroestructuras con moléculas FAIPc, ClAlPc y C_{60} , combinando técnicas como UV-VIS (absorbancia), XPS y UPS, publicaron valores que se resumen en la tabla 7.1. También identificaron diferencia en la función de trabajo y en la energía de ionización de hasta 1 eV entre FAIPc (4.7 eV) y ClAlPc (5.7). El estudio incorpora las moléculas FAIPc y ClAlPc en la formación de la heteroestructura ITO/FAIPc/ClAlPc/ C_{60} como un posible dispositivo fotovoltaico orgánico (donde los espesores de las moléculas constituyentes están por encima de 10 nm).¹⁵

Benoît H. Lessard et al., también calcularon la posición del HOMO de las moléculas FAIPc y ClAlPc depositando 12.5 nm de Pc sobre HOPG, para evitar el apantallamiento (“screening”) del potencial generado por el “foto-hueco” sobre la capa orgánica por el sustrato conductor.¹⁶ En general, se observó muy poco cambio en la estructura de valencia cuando se sustituyó el halógeno central de la Pc (Cl o F).

Molécula (eV)	Φ^{UPS} (eV)	EI (eV)	$E_{LUMO}^{UPS/UV-Vis}$ (eV)
FAIPc	3.6	4.7	2.9
CIAIPc	4.4–4.5	5.7	4.0

Tabla 7.1: Valores publicados para la función de trabajo, la energía de ionización (EI) (obtenidos mediante UPS) y energía del LUMO (estimados a partir del inicio de la absorbancia UV-Vis en estado sólido) para FAIPc y CIAIPc sobre ITO (óxido de indio y estaño, $\varphi = 4.7$ eV). Donde $E_{LUMO}^{UPS/UV-Vis}$ es calculado como: $E_{HOMO}^{UPS} - E_{opt,gap}^{UV-Vis} - E_{ex}$ ($E_{ex} \approx 0.24$ eV).^{15,17}

Por último, cabe resaltar que actualmente casi dos décadas después, no existe ningún estudio en la literatura acerca de la topografía y estructura molecular de las moléculas FAIPc sobre superficies metálicas, tampoco imágenes de resolución molecular a temperatura ambiente, o medidas a baja temperatura obtenidas por STM y/o FM-AFM.

En los capítulos 5 y 6 de esta tesis, se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de la ftalocianina CIAIPc por encima de la monocapa, observándose que los procesos de transferencia de carga que involucran tanto a los átomos centrales como al macrociclo aromático de la ftalocianina están ligados a la geometría de adsorción y al empaquetamiento de las moléculas CIAIPc.^{18–20} Motivados por esos resultados, se extendió el estudio a la ftalocianina de flúor–aluminio (FAIPc) sobre la superficie del Au(111). Los resultados obtenidos se muestran en este capítulo.

7.2 Resultados

La adsorción de moléculas FAlPc sobre la superficie Au(111), se ha realizado calentando la celda que contenía las moléculas a una temperatura de $\approx 490\text{--}510^\circ\text{C}$ durante 10–15 minutos (en función del recubrimiento a obtener). Por debajo y cerca de completar la primera capa, las FAlPc tienen a RT una gran movilidad, produciendo gran inestabilidad en las medidas. Por eso, a menos que se especifique lo contrario todas las muestras que se presentan han sido obtenidas después de ser sometidas a un post-calentamiento de 100°C durante un periodo de tiempo de 10 minutos para obtener un buen orden supramolecular. Por otro lado, la estructura de las dos primeras capas es similar a lo descrito para las moléculas ClAlPc (sección 5.2.2). Los resultados más interesantes para el sistema FAlPc/Au(111) se han obtenido para el rango de recubrimientos locales entre 1ML y 3ML, que se ilustran y describen en este capítulo.

7.2.1 Orden Supramolecular del Sistema FAlPc/Au(111)

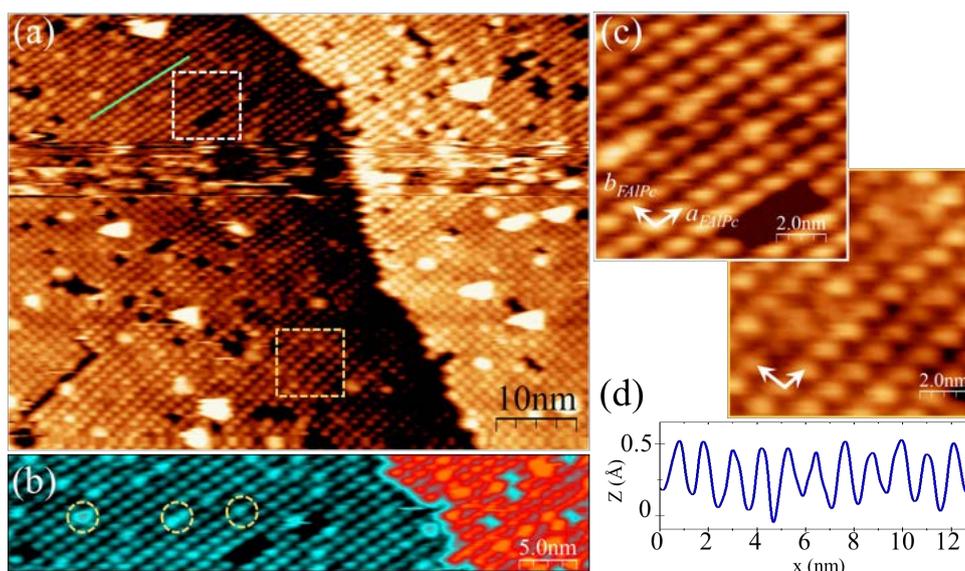


Figura 7.3: (a) Imagen topográfica STM de $\approx 2\text{ML}$ de FAlPc/Au(111). (b) Ampliación ($50\text{ nm} \times 10\text{ nm}$) con otra escala de colores. (c) Ampliaciones ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, recuadros en (a)) mostrando la celda unidad a_{FAlPc} y b_{FAlPc} formada. (d) Perfil topográfico a lo largo de la línea verde en (a). Parámetros STM: (a–c) $I = 180\text{ pA}$, $V_{\text{Bias}} = +1.6\text{ V}$.

Para recubrimientos del orden de la bicapa, se forma una estructura compacta y ordenada. Como se observa en la imagen STM de la figura 7.3 (a), que incluye dos terrazas separadas por un escalón monoatómico del sustrato, las moléculas cubren toda la superficie. En la imagen de la figura 7.3, se observa un escalón monoatómico separando dos terrazas del sustrato completamente cubiertas por una misma estructura de moléculas autoensambladas. En ambas terrazas se observan defectos (puntuales y lineales) con contraste oscuro que son vacantes y filas, o

grupos de vacantes, donde faltan una o varias moléculas dentro de la capa molecular, (recuadro blanco), mientras que las protuberancias de contraste brillante se atribuyen a moléculas móviles ($h_{aparente} \approx 1.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$) sobre la bicapa. En algunas zonas (cuadro amarillo) se observan moléculas de un contraste intermedio, plausiblemente debido a una orientación opuesta (up-down) (figura 7.3 (b)). Los parámetros de red estimados para la celda unidad tiene valores de $a_{FAIPc} = 1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ y $b_{FAIPc} = 1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ (figura 7.3 (c)). Teniendo en cuenta el gran error en esta imagen en concreto (debido a la distorsión por deriva térmica) estos valores son similares a los obtenidos para CIAIPc/Au(111). La corrugación pico a pico promedio calculada es de $\approx 0.46 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (figura 7.3 (d)) medida sobre las moléculas a lo largo de la línea marcada en la figura 7.3 (a). En principio, se espera que en la primera capa y segunda capa, las moléculas FAIPc estén, adsorbidas con la configuración F-up (μ_{\uparrow}^{-}) y F-down (μ_{\downarrow}^{+}), respectivamente, del mismo modo que sucede con las moléculas CIAIPc. Efectivamente, como se observa en la figura 7.3 (a), las moléculas FAIPc expuestas en la superficie tienen la apariencia que parece manifestar características de una adsorción F-down (μ_{\downarrow}^{+}) descrita en el capítulo 5.

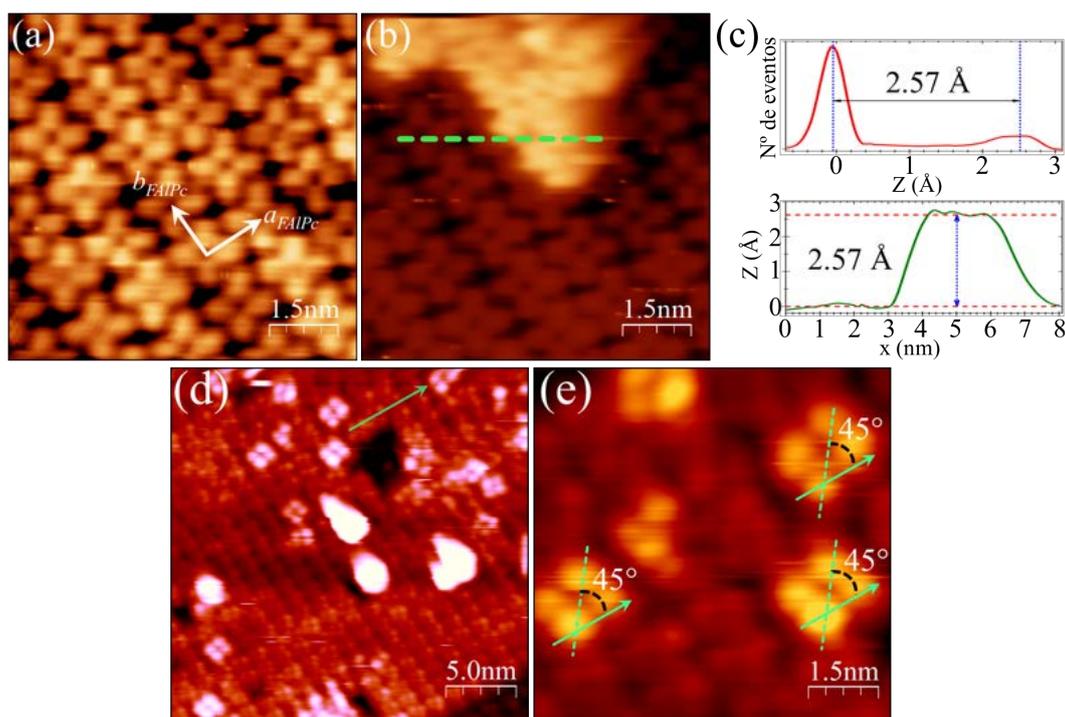


Figura 7.4: Imágenes topográficas STM para $\theta \geq 2ML$: (a) Detalle de la segunda capa de FAIPc/Au(111). (b) Zona mostrando la nucleación de una tercera capa compacta. (c) Histograma de alturas de (b) y perfil topográfico, a lo largo de la línea verde. (d) Otra zona donde se observa nucleación no compacta sobre la segunda capa. (e) Detalle de la orientación relativa entre los dos niveles superiores ($45^\circ \pm 5^\circ$). Parámetros STM: (a) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = -2.7 \text{ V}$. (b) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +2.0 \text{ V}$. (d) $I = 180 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.6 \text{ V}$.

En la figura 7.4 (a) se muestra, con mayor resolución, una zona donde se observa claramente la estructura cuadrada con parámetros de red $a_{FAIPc} \approx b_{FAIPc} \approx 1.37$ nm, distinguiéndose claramente cuatro lóbulos en cada molécula correspondientes al macrociclo Pc de una molécula FAIPc. En la figura 7.4 (b) se observa la nucleación local de una tercera capa compacta, con una altura aparente de 2.57 \AA estimada mediante la realización simultánea de un perfil topográfico (línea punteada (b)) y la medida de un histograma de alturas (figura 7.4 (c)). Sin embargo, para estos recubrimientos, en que la tercera capa no se completa, la movilidad de las moléculas es alta y la superficie tiene el aspecto de la figura 7.4 (d). En la imagen se observan formaciones de cuatro lóbulos con un tamaño superior al de las moléculas individuales de la capa directamente debajo, y con una rotación respecto de ella que es, en promedio $45^\circ \pm 5^\circ$ (figura 7.4 (e)). Vamos a ver que cada uno de los lóbulos podría corresponder a una molécula individual de FAIPc que, adoptando una geometría de adsorción similar a la presentada por diferentes MPc planas, se agrupan formando pequeños agregados de cuatro moléculas. En concreto, diversos estudios de crecimiento de MPc (CoPc, FePc, NiPc, CuPc).^{21–26} en superficies (111) han mostrado que las moléculas en la segunda capa se adsorben en registro vertical (on top) con las de la primera capa pero rotadas 45° .

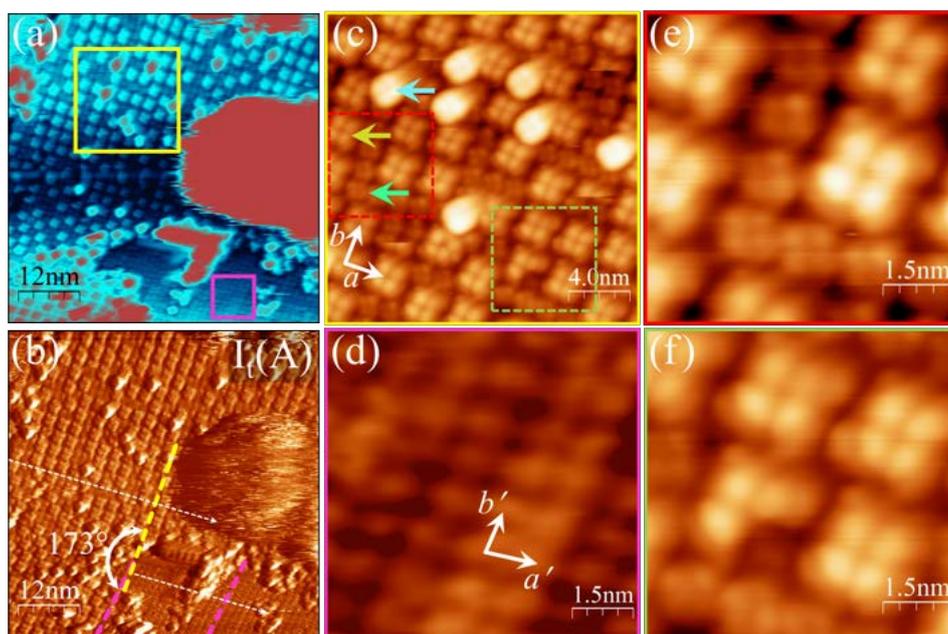


Figura 7.5: Imágenes STM de FAIPc/Au(111) para 2.4ML: (a) Topografía y (b) imagen de I_t , adquiridas simultáneamente. (c, d) Ampliaciones de las áreas resaltadas en (a) con las celdas unidades representadas para cada caso. Los tres niveles expuestos se indican en (c): segunda capa (verde), agregados en (2×2) (amarillo), agregados móviles (azul). (e, f) Detalles de las zonas resaltadas por círculos de colores en (c). Parámetros STM: (a) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +1.8$ V. (e) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V.

Para recubrimientos locales del orden de 2.5ML, los agregados (cuatro lóbulos) aparecen ordenados en una estructura de baja densidad que pasamos a describir a continuación. En la figura 7.5 (a) se destacan las diferentes estructuras observadas. En el nivel superior, además de algunas protuberancias móviles muy brillantes, se observan zonas con diverso orden de corto alcance (no compacto). Estas zonas están constituidas por los agregados de cuatro lóbulos (recuadro amarillo) que se identifican por su gran tamaño respecto de las moléculas de la capa inferior, descubierta en algunas zonas. En este nivel inferior (recuadro rosa) se observa la estructura cuadrada, con una molécula por celda unidad, ya descrita para las primera y segunda capas moleculares. Ambas estructuras se distinguen claramente en la imagen de corriente (figura 7.5 (b)). Los parámetros de red para cada una de ellas se estimaron en $a'_{FAIPc} \approx b'_{FAIPc} \approx 2.65 \pm 0.3$ nm (figura 7.5 (c)) y $a_{FAIPc} \approx b_{FAIPc} \approx 1.35 \pm 0.5$ nm (figura 7.5 (d)). La correspondencia entre celdas unidades de una y otra estructura son $2a_{FAIPc} \approx a'_{FAIPc}$. Es decir, la estructura de baja densidad que se nuclea es una (2×2) referida a la estructura cuadrada de la monocapa densa. Por otra parte, de las figuras 7.5 (e y f), se puede inferir que, efectivamente, las moléculas, en la estructura de baja densidad, forman agregados y, a su vez, cada uno de ellos está constituyendo una unidad básica de la estructura (2×2) . Para demostrar que se trata de cuatro moléculas agrupadas y cuál es su sitio de adsorción (on top) sobre la capa inferior, analizamos un defecto visible en la figura 7.5 (c) (circulo verde) que se ha magnificado en la figura 7.5 (f). Como se puede apreciar, falta uno de los cuatro lóbulos brillantes, dejando descubierta una molécula de primera capa justo en la posición de la vacante.

En la figura 7.6, proponemos un modelo del orden molecular de FAIPc para estos recubrimientos. Como se observó en las imágenes STM 7.5 (c, e, f), las moléculas tienen una apariencia “circular”, similar a la densidad de estados en las ftalocianinas tipo “double-decker” o la observada en bicapas de VOPc^{24,26} y coincidiendo con el empaquetamiento adoptado en multicapas de MPc, donde la Pc superior e inferior están rotadas unos 44° .²⁷ Lo que indica que cuando la ocupación de la capa superior es pequeña, las moléculas FAIPc de la capa superior se apilan rotadas sobre las de la capa directamente debajo (en imágenes STM, se podrían ver diferencias entre los estados ocupados y desocupados, si se adquieren imágenes a diferentes $\pm V_{bias}$). En nuestro modelo una molécula está adsorbida verticalmente sobre una correspondiente molécula de la capa inferior, pero rotada $\approx 45^\circ$ respecto de ella.²¹ Estas moléculas aparecen formando grupos de cuatro separados entre sí formando una red de orden (2×2) . Si bien el empaquetamiento lateral local es casi igual al de la monocapa densa, la formación de la superestructura podría indicar una ligera desviación respecto de la ideal “on top”. Esto se justificaría debido a una competición entre la interacción vertical y lateral entre moléculas en esta fase de menor densidad. Esta misma estructura (2×2) ha sido observada en bicapas de VOPc sobre Au(111), otra ftalocianina no planar con dipolo permanente coexistiendo con zonas donde estos grupos

de moléculas exhiben diferente orden local como los que también se observan en la figura 7.5 (a).²⁶ Como ya hemos comentado, la geometría de adsorción de las moléculas en esta estructura es análoga a la que adoptan otras ftalocianinas planas (CoPc, CuPc, FePc, NiPc) en la segunda capa^{22,23,26} en superficies (111), esto es en registro vertical con las de la primera capa pero rotadas 45° .²⁵ Por otra parte, la descrita configuración “on top”, esto es molécula sobre molécula, coincide con el apilamiento descrito en las cadenas poliméricas y en la estructura tetragonal (ver sección 7.1) que forman las moléculas FAIPc.^{8,10} Es más, la rotación de 45° está de acuerdo con el modelo propuesto por Hiromitsu I. et al., en base a estudios de XRD¹⁰ y con la que adoptan las mismas moléculas FAIPc al ser dopadas con átomos de I (FAIPc-I).⁸

Para clarificar y dilucidar la contribución de las interacciones molécula–molécula y molécula–sustrato, es necesario complementar los resultados experimentales obtenidos, con estudios y cálculos teóricos como DFT y/o cálculos de dinámica molecular, que ayuden a entender mejor el auto-ensamblaje de las moléculas FAIPc y su interacción con la superficie.

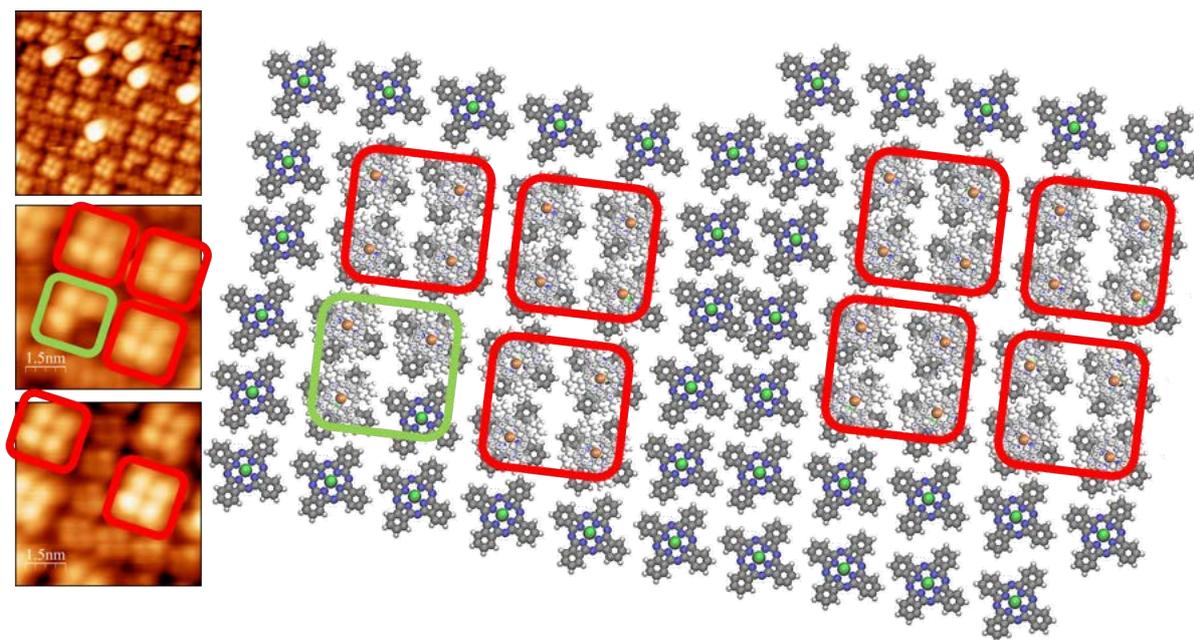


Figura 7.6: Modelo propuesto para el orden observado para la estructura (2×2) . Cada molécula FAIPc de la capa superior está rotada $\approx 45^\circ$ respecto de la molécula directamente debajo de la capa inferior. Las moléculas en esta posición “on top” forman grupos de cuatro que son la unidad de la estructura (2×2) .

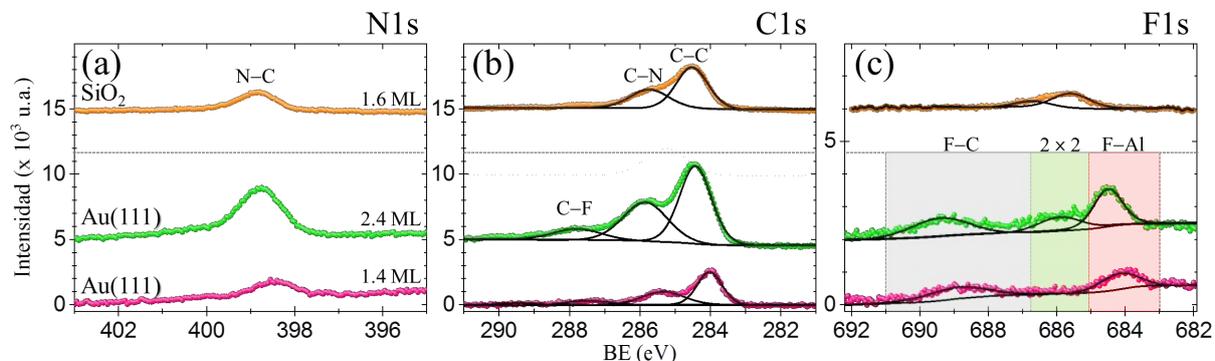
7.2.2 XPS, UPS: FAIPc/Au(111) y FAIPc/SiO₂

Figura 7.7: XPS de los niveles profundos: N1s (a), C1s (b) y F1s (c) para recubrimientos diferentes de FAIPc/Au(111) (1.4ML, en rosa y 2.4ML, en verde) tras un post-calentamiento ($\approx 100^\circ\text{C}$ durante 10 min.), y para FAIPc/Si(100) (1.6ML, en naranja) sin post-calentamiento. Las líneas continuas finas son el fondo y las componentes de los ajustes de los XPS.

La figura 7.7, muestra los espectros de fotoemisión de rayos-X de niveles profundos de C1s, N1s y F1s, correspondientes a los casos de moléculas FAIPc sobre las superficies de Au(111), y Si(100) con oxido nativo que denominamos aquí en adelante como SiO₂. Las moléculas fueron depositadas sobre SiO₂ para excluir los efectos relacionados con el sustrato metálico, como la transferencia de carga y el apantallamiento. Para el caso sobre Au se estudiaron dos recubrimientos, uno de $\approx 1.4\text{ML}$ (espectro rosa) y el segundo de $\approx 2.4\text{ML}$ (espectro verde) correspondiente a la superficie descrita en las figuras 7.4, 7.5 y 7.6. Las muestras de FAIPc/Au(111) medidas por XPS, fueron calentadas en torno a los 100°C , durante 10 minutos, después de la deposición de las moléculas (para ordenar). En el caso de depositar FAIPc sobre SiO₂, el recubrimientos fue de $\approx 1.6\text{ML}$ (espectro naranja) y la muestra no fue calentada. De tal manera, estas medidas servirán tanto para suprimir los efectos del sustrato metálico (que resultan en cambios de BE en los niveles internos) como cualquier cambio derivado del calentamiento (como descomposición o ruptura de las moléculas).

Los espectros en la región del N1s, para los tres casos son mostrados en la figura 7.7 (a), y pueden ser descritos esencialmente por un solo pico correspondiente al enlace N–C, ubicados en valores de energía de ligadura alrededor de 398.5 eV y 398.9 eV. Como era de esperar, el corrimiento (0.5 eV) observado en el caso del Au, en función del recubrimiento, refleja el efecto de apantallamiento del hueco, creado durante el proceso de fotoemisión, debido al metal. Esto es una menor BE para moléculas en la primera capa o interfase con el metal y mayor BE para moléculas en capas superiores, a más distancia del metal. Entre 1.4ML y 2.4ML, el corrimiento hacia mayor BE se da, en igual magnitud, para todos los niveles profundos (N1s, C1s y F1s) de los tres elementos constituyentes de las moléculas. En este punto, cabe recordar que, en el

sistema ClAlPc/Au(111) se ha demostrado (secciones 5.2.4 y 5.3) que el crecimiento de una segunda capa molecular conlleva el desacoplo de la primera y, por tanto de la bicapa, respecto del sustrato. A falta de cálculos que corroboren este efecto en el caso FAIPc, es plausible pensar que, dada la similitud de los dos sistemas, tal desacoplo contribuye a la supresión total de apantallamiento observado en los niveles profundos de FAIPc/Au(111) para un recubrimiento de tan solo 2.4ML.

Pasamos a describir los espectros en las regiones C1s y F1s (figuras 7.7 (b, c)). A bajo recubrimiento de ≈ 1.4 ML sobre Au (espectro en rosa), en la región del C1s, el pico ubicado a más baja energía de ligadura (284.0 eV) corresponde a la señal del enlace C–C, mientras que el pico a mayor energía de ligadura (285.4 eV) corresponde a la señal del enlace C–N correspondientes a moléculas en la primera capa. También se observa un pequeño pico alrededor de 287.4 eV, un valor que en la literatura es conocido y asignado a enlaces C–F.^{28,29} Aunque no se puede descartar, a priori, la no deseada formación de F periférico durante la síntesis de las moléculas (figura 7.8), el enlace C–F no existe en la molécula FAIPc sin alterar. La señal también podría haber sido atribuida aun pico satélite (“Shakeup”)^{30,31} del enlace C–C, producto de las interacciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de las especies aromáticas presentes en la superficie. No obstante la presencia del pico a alta energía de ligadura en la región del F1s (688.9 eV), debido al enlace flúor-carbón,³² justifica la existencia del pico C–F, cuyo origen discutiremos de nuevo más adelante. Por otra parte, el pico a 684 eV se debe al enlace F–Al de moléculas que se adsorben íntegras sobre la superficie y en contacto con el sustrato.

Al incrementar el recubrimiento a ≈ 2.4 ML, todos los picos observados en las regiones C1S y F1s, incrementan sus intensidades y sufren el mismo corrimiento a mayor valor de BE ($\Delta E \approx 0.5$ eV) ya descrito para N1s en términos de apantallamiento electrónico. Aparte de este conocido efecto, en la región del F1s surge una nueva componente alrededor de 686 eV. BE que, según la literatura, está en concordancia con la correspondiente a aquellos átomos de flúor que se encuentran formando un sólido de FAIPc (ver estructura tetragonal de la figura 7.2) con empaquetamiento de columnas de moléculas.¹³ Es por ello, que para el caso mostrado aquí, teniendo en cuenta el rango de recubrimiento y los datos STM descritos en la sección 7.2.1, este pico a 686 eV atribuimos esta señal a la formación de la estructura (2×2) donde las moléculas se adsorben verticalmente (figura 7.6). La baja intensidad de este pico se debe a la



Figura 7.8: Síntesis y posible fluoración periférica (en rojo) de la molécula FAIPc.

menor densidad respecto de la monocapa. Esta asignación está de acuerdo con la ausencia este pico en el recubrimiento más bajo. A medida que se depositan moléculas FAIPc, la densidad de la capa forzosamente aumenta hasta compactarse, lo que plausiblemente conlleva a un reajuste lateral de las moléculas y posteriormente la nucleación de moléculas en una tercera capa (ver figura 7.4 (b)). Las moléculas en capas por encima de la monocapa, fuera del alcance del apantallamiento del sustrato, dan lugar al pico F1s a 684.5 eV resultado del corrimiento de 0.5 eV hacia mayor BE. En la región del C1s, se observa muy claramente que el pico alrededor de 287.9 eV incrementa su intensidad, y sufre el mismo corrimiento, indicando que el número de enlaces C–F aumenta con la cantidad de moléculas depositadas más allá de la monocapa. Como hemos comentado, cabría la posibilidad de que esta señal proviniera de F periférico formado durante la síntesis. Sin embargo, como veremos a continuación, la ausencia de esta señal (F–C) cuando las mismas moléculas son depositadas a temperatura ambiente sobre SiO₂, parece indicar que no es el caso. Es decir, no se puede tratar de un problema durante la síntesis, sino más bien estar relacionado con el post-calentamiento realizado en el caso de la deposición en Au(111). De tal manera, el efecto observado, solo puede interpretarse como una ruptura del enlace F–Al en algunas moléculas, seguida de una des-hidrogenación (ruptura C–H) parcial y posterior formación de enlace periférico F–C. Este proceso sería activado térmicamente durante el calentamiento al que se somete la capa.

Como se puede en la figura 7.7, la deposición de moléculas FAIPc sobre SiO₂ de ≈ 1.6 ML sin tratamiento térmico posterior (espectros naranjas en todos los paneles), da lugar a dos picos en la región del C1s, característicos de los enlaces C–N y C–C, centrados en 285.7 eV y 284.5 eV, respectivamente, sin traza apreciable de C–F. Aún más evidente es la ausencia de F–C en la región del F1s. Estos resultados demuestran que, de existir, el flúor periférico proveniente de la síntesis de las moléculas FAIPc es despreciable y, por tanto, no responsable de las señales debidas a enlaces flúor–carbón cuando son depositadas en Au(111). Siendo experimentos a temperatura ambiente, indirectamente apuntan a que es el proceso de calentamiento el que origina la existencia de tales especies. Es importante mencionar que, dado que estos enlaces se observan en Au(111) incluso para recubrimientos superiores a la monocapa, donde STM indica que toda la superficie del sustrato queda cubierta, cualquier efecto debido a un posible efecto catalítico del metal queda descartado. A falta de un estudio detallado del crecimiento de FAIPc/SiO₂, que puede sin duda afectar a los valores específicos de BE, se pueden identificar dos contribuciones, ambas con BE considerablemente superior a las medidas en el metal.

En resumen: la existencia de picos correspondientes a enlaces C–F y F–C en los XPS de FAIPc/Au(111) tras calentar, implica que al menos parte de las moléculas FAIPc pierden su átomo de flúor y éste se enlaza con un C. Estas observaciones demuestran que la reacción de la

rotura del enlace F–Al y la formación de los enlaces C–F se producen tras una pérdida de un H (des-hidrogenación parcial) al ser calentada. Por otro lado, la ausencia del enlace C–F sobre la superficie de silicio sin tratar térmicamente, descarta que las moléculas posean algún contaminante en su estructura, proveniente de su síntesis química (figura 7.8): fluoración periférica.^{33,34} La componente a baja energía de ligadura (684.1 eV) y su corrimiento a mayor BE con el recubrimiento, revela la interacción con la superficie y el efecto de apantallamiento del hueco. Es interesante reseñar aquí que procesos de des-halogenización inducida térmicamente sobre Au vienen siendo explotados en la síntesis de nanoestructuras de carbón en superficies.^{35,36}

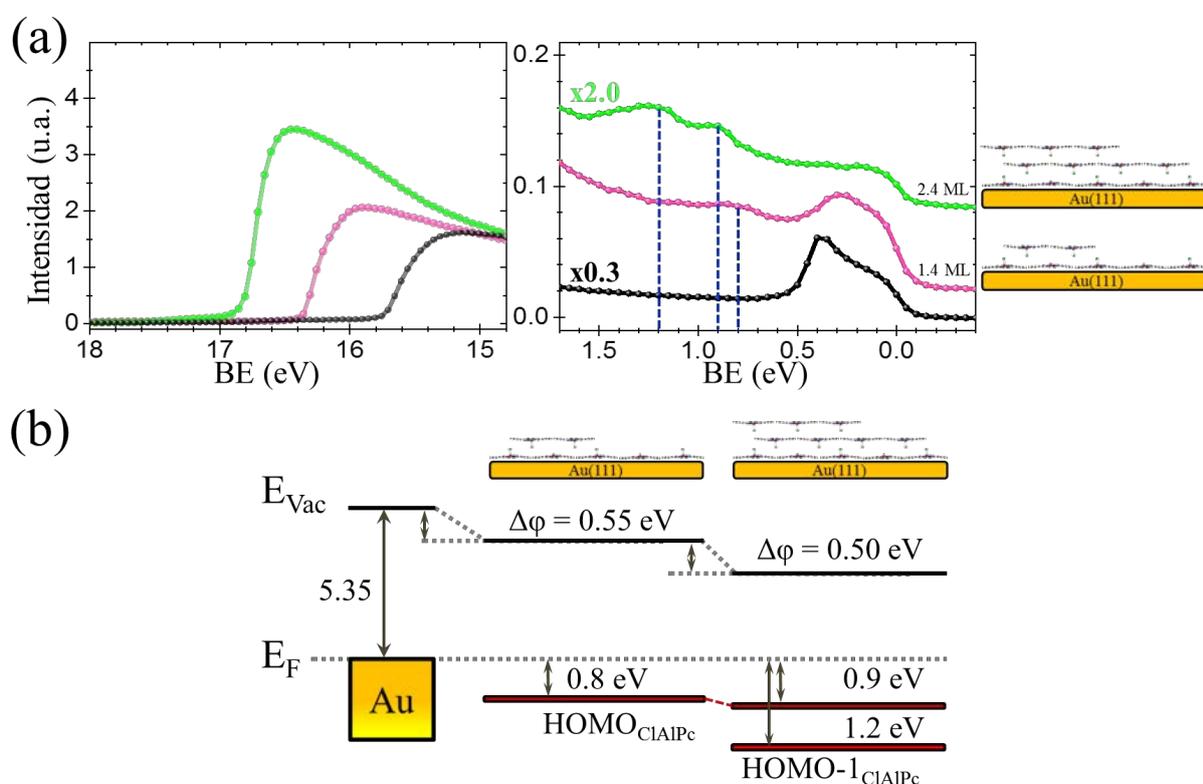


Figura 7.9: Datos de UPS para las moléculas FAIPc sobre las superficies de Au(111) (—○— → 1.4ML, —○— → 2.4ML y —○— → Au(111) limpio). (a) Umbral de emisión de electrones secundarios (SECO) y región de la banda de valencia. (b) Diagramas de niveles.

Los valores mostrados aquí para la función de trabajo (WF), la energía del orbital molecular HOMO y el potencial de ionización (IP), han sido estimados a partir del análisis de espectros experimentales UPS (Figura 7.9(a)) tomando como referencia la señal del Au(111) limpio (espectros negros). Los datos indican que cuando se depositan moléculas FAIPc sobre Au(111) con un recubrimiento de ≈ 1.4 ML (espectros verdes), se obtiene un cambio de la función de trabajo de -0.55 eV, con el HOMO de FAIPc/Au(111) ubicado a -0.8 eV del nivel de Fermi,

donde además se observa el estado superficial del Au(111) en la región de la banda de valencia. Al incrementar la tasa de deposición y llegar a $\approx 2.4\text{ML}$, la función de trabajo se reduce en 0.5 eV más (ahora en 4.3 eV). La forma de la región de la banda de valencia del sistema FAIPc/Au(111) cambia. Los estados de superficie del Au(111) disminuyen notablemente de intensidad y los rangos de energía para el HOMO en las proximidades del nivel de Fermi, están aproximadamente a -0.8 y -0.9 eV. Es notable que el HOMO-1 a -1.2 eV, solo es visible para el recubrimiento más alto. Un resumen de los valores se presenta en la tabla 7.2 estableciendo una comparación con otros sistemas publicados, y se esquematizan en la figura 7.9. Como se puede ver en la tabla, la adsorción de FAIPc en sustratos metálicos da lugar, en general, a una disminución de la función de trabajo de la superficie, que es especialmente notoria en el caso FAIPc/Au(111). Esto contrasta con las observaciones para CIAIPc (figura 6.8)

Muestra (ML)	θ (ML)	WF (eV)	HOMO (eV)	EI (eV)	WF _{sustrato} (eV)
FAIPc/Au(111)	2.4	4.30	0.9	5.20	5.35
	1.4	4.80	0.8	5.60	
Valores publicados en la literatura					
FAIPc/Ag(111)-foil	1-2	4.30	1.5	5.40	4.30 ¹³
FAIPc/ITO	10-20	3.60	1.1	4.70	4.70 ^{17,37}
FAIPc/HOPG	10-20	3.50	1.6	5.10	4.70 ¹⁷

Tabla 7.2: Recubrimiento molecular (θ), función de trabajo (WF), energía del orbital molecular de más alta energía (HOMO), Energía de ionización (EI), obtenidos experimentalmente a partir del análisis de datos XPS/UPS** para el sistema FAIPC/Au(111) y valores publicados en la literatura para la misma molécula en otros sustratos.

** El voltaje aplicado a la muestra fue de -10 V

7.3 Conclusiones

- Las moléculas FAIPc forman, tras ser depositadas a RT y calentadas a 100°C, capas ordenadas con una disposición cuadrada sobre la superficie del Au(111). La configuración de adsorción F-up o F-down, referida a la orientación del momento dipolar de las moléculas sobre la superficie, es inferida por comparación con el sistema ClAlPc/AU(111) para las dos primeras capas. Se ha observado para un mismo conjunto de moléculas FAIPc dos apariencias o formas distintas en imágenes de topografía inmediatamente después de un cambio de punta: i) donde solo se distinguen cuatro lóbulos sin un punto brillante (F-down) y otra en las que solo se observa el punto brillante (F-up). La red cuadrada se observa claramente en función del recubrimiento, sin cambios en su estructura.
- El autoensamblaje de las moléculas que por encima de la segunda capa sobre Au(111), se inicia con su adsorción en registro vertical con las moléculas que conforman la primera capa. Debido a la competición entre interacciones intermoleculares vertical y lateral, para una densidad baja, las moléculas aparecen agrupadas de cuatro en cuatro dando lugar a una estructura (2×2) respecto de la estructura de la capa inferior. Antes de que se complete el nivel superior, la estructura de baja densidad (2×2) coexiste con moléculas y/o grupos de moléculas de alta movilidad.
- La realización de experimentos para el estudio y la determinación de la estructura molecular y/o sub-molecular, demuestran la alta movilidad que tienen las moléculas FAIPc tanto sobre la superficie del Au(111) como en capas moleculares sucesivas que depende del V_{bias} aplicado y de las condiciones de la punta STM.
- En nuestro modelo para el orden molecular de FAIPc, la apariencia “circular” de las moléculas formando la estructura (2×2) de baja densidad se debe a su adsorción en registro vertical con una rotación de 45° respecto de las moléculas de la primera capa.
- De la interpretación de los espectros XPS, proponemos que algunas moléculas podrían perder sus átomos de F tras el tratamiento térmico a que se someten las capas para su ordenamiento.

Bibliografia

- [1] L. Pauling, "The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity chemical," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 9, pp. 3570–3582, 1932, ([DOI:10.1021/ja013481011](https://doi.org/10.1021/ja013481011)).
- [2] P. M. Kuznesof, K. J. Wynne, R. S. Nohr, and M. E. Kenney, "Highly conducting iodinated fluoroaluminium and fluorogallium phthalocyanine polymers," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 121–122, 1980, ([DOI:10.1039/C39800000121](https://doi.org/10.1039/C39800000121)).
- [3] R. S. Nohr, P. M. Kuznesof, K. J. Wynne, M. E. Kenney, and P. G. Siebenman, "Highly conducting linear stacked polymers: iodine-doped fluoroaluminum and fluorogallium phthalocyanines," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, no. 15, pp. 4371–4377, 1981, ([DOI:10.1021/ja00405014](https://doi.org/10.1021/ja00405014)).
- [4] T. J. Klofta, P. C. Rieke, C. A. Linkous, W. J. Buttner, A. Nanthakumar, T. D. Mewborn, and N. R. Armstrong, "Tri- and tetravalent phthalocyanine thin film photoelectrodes: comparison with other metal and demetallated phthalocyanine systems," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132, no. 9, pp. 2134–2144, 1985, ([DOI:10.1149/1.2114305](https://doi.org/10.1149/1.2114305)).
- [5] Z. Z. Ho, C. Y. Ju, and W. M. Hetherington III, "Third harmonic generation in phthalocyanines," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 2, pp. 716–718, 1987, ([DOI:10.1063/1.339749](https://doi.org/10.1063/1.339749)).
- [6] J. P. Linsky, T. R. Paul, R. S. Nohr, and M. E. Kenney, "Studies of a series of haloaluminum, -gallium, and -indium phthalocyanines," *Inorganic Chemistry*, vol. 19, no. 10, pp. 3131–3135, 1980, ([DOI:10.1021/ic50212061](https://doi.org/10.1021/ic50212061)).
- [7] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976, ([DOI:10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551)).
- [8] I. Hiromitsu, S. Ohkubo, J. Takeuchi, and T. Ito, "Crystal structure of the antiferromagnetic phase in AlPcF-I_x," *Solid State Communications*, vol. 89, no. 7, pp. 605–610, 1994, ([DOI:10.1016/0038-1098\(94\)901732](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)901732)).
- [9] I. Hiromitsu, S. Ohkubo, J. Takeuchi, and T. Ito, "Antiferromagnetism of iodine doped AlPcF film deposited on KCl," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technol-*

- ogy. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 233, no. 1, pp. 209–216, 1993, ([DOI:10.1080/10587259308054961](https://doi.org/10.1080/10587259308054961)).
- [10] I. Hiromitsu, J. Takeuchi, and T. Ito, “A pressure dependent antiferromagnetism of AlPcF-(TCNE)_x film,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 59, no. 8, pp. 2922–2930, 1990, ([DOI:10.1143/JPSJ.59.2922](https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.2922)).
- [11] S. Maroie, M. Savy, and J. J. Verbist, “ESCA and EPR studies of monomer, dimer, and polymer iron phthalocyanines: involvements for the electrocatalysis of molecular oxygen reduction,” *Inorganic Chemistry*, vol. 18, no. 9, pp. 2560–2567, 1979, ([DOI:10.1021/ic50199046](https://doi.org/10.1021/ic50199046)).
- [12] A. Schmidt, R. Schlaf, D. Louder, L.-K. Chau, S.-Y. Chen, T. Fritz, M. F. Lawrence, B. A. Parkinson, and N. R. Armstrong, “Epitaxial growth of the ionic polymer fluoroaluminum phthalocyanine on the basal plane of single crystal tin disulfide,” *Chemistry of Materials*, vol. 7, no. 11, pp. 2127–2135, 1995, ([DOI:10.1021/cm00059021](https://doi.org/10.1021/cm00059021)).
- [13] M. Polek, F. Latteyer, T. V. Basova, F. Petraki, U. Aygöl, J. Uihlein, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, T. Chassé, and H. Peisert, “Chemical reaction of polar phthalocyanines on silver: chloroaluminum phthalocyanine and fluoroaluminum phthalocyanine,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 43, pp. 24715–24723, 2016, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.6b07052](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07052)).
- [14] L. Lozzi and S. Santucci, “XPS study of the FCuPc/SiO₂ interface,” *Surface Science*, vol. 532–535, pp. 976–981, 2003, ([DOI:10.1016/S0039-60280300219](https://doi.org/10.1016/S0039-60280300219)).
- [15] P. B. Timothy, H. L. Benoît, and M. G. Trevor, “Method of making axially fluorinated-phthalocyanines with an aprotic fluoride compound,” 2016, ([DOI:US94727712](https://doi.org/10.1016/j.elspec.201501005)).
- [16] F. Petraki, V. Papaefthimiou, and S. Kennou, “The electronic structure of Ni-phthalocyanine/metal interfaces studied by x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy,” *Organic Electronics*, vol. 8, no. 5, pp. 522–528, 2007, ([DOI:10.1016/j.orgel.200703006](https://doi.org/10.1016/j.orgel.200703006)).
- [17] B. H. Lessard, M. AL-Amar, T. M. Grant, R. White, Z.-H. Lu, and T. P. Bender, “From chloro to fluoro, expanding the role of aluminum phthalocyanine in organic photovoltaic devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 5047–5053, 2015, ([DOI:10.1039/C4TA06759](https://doi.org/10.1039/C4TA06759)).
- [18] S. Matencio, R. Palacios-Rivera, J. I. Martínez, C. Ocal, and E. Barrena, “Chiral organization and charge redistribution in chloroaluminum phthalocyanine on Au(111) beyond the monolayer,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 28, pp. 16033–16041, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02385](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02385)).
- [19] P. Heiko, U. Johannes, P. Fotini, and C. Thomas, “Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 204, pp. 49–60, 2015, ([DOI:10.1016/j.elspec.201501005](https://doi.org/10.1016/j.elspec.201501005)).

- [20] S. Lindner, U. Treske, and M. Knupfer, “The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 267, pp. 62–65, 2013, ([DOI:10.1016/j.apsusc.201206104](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.201206104)). 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.
- [21] X. Chen, Y.-S. Fu, S.-H. Ji, T. Zhang, P. Cheng, X.-C. Ma, X.-L. Zou, W.-H. Duan, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, “Probing superexchange interaction in molecular magnets by spin-flip spectroscopy and microscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 19, p. 197208, 2008, ([DOI:10.1103/PhysRevLett.101.197208](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.197208)).
- [22] K. Katoh, T. Komeda, and M. Yamashita, “Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide(iii)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices,” *Dalton Transactions*, vol. 39, no. 20, pp. 4708–4723, 2010, ([DOI:10.1039/B926121](https://doi.org/10.1039/B926121)).
- [23] T. G. Gopakumar, T. Brumme, J. Kröger, C. Toher, G. Cuniberti, and R. Berndt, “Coverage-driven electronic decoupling of Fe-phthalocyanine from a Ag(111) substrate,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 24, pp. 12173–12179, 2011, ([DOI:10.1021/jp2038619](https://doi.org/10.1021/jp2038619)).
- [24] T. Niu, J. Zhang, and W. Chen, “Molecular ordering and dipole alignment of vanadyl phthalocyanine monolayer on metals: the effects of interfacial interactions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 8, pp. 4151–4159, 2014, ([DOI:10.1021/jp4101653](https://doi.org/10.1021/jp4101653)).
- [25] C. Krull, *Electronic structure of metal phthalocyanines on Ag(100)*. Springer theses book series, Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), Autonomous University of Barcelona, Bellaterra (Barcelona), Spain, 2014, ([DOI:10.1007/978-3-319-026602](https://doi.org/10.1007/978-3-319-026602)).
- [26] T. Niu, N. Si, D. Zhou, and M. Zhou, “Submolecular imaging of parallel offset $\pi - \pi$ stacking in nonplanar phthalocyanine bilayers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 12, pp. 7178–7184, 2019, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b12523](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12523)).
- [27] A. Suzuki and T. Oku, “Effects of central metal on electronic structure, magnetic properties, infrared and Raman spectra of double-decker phthalocyanine,” *Applied Surface Science*, vol. 380, pp. 127–134, 2016, ([DOI:10.1016/j.apsusc.201602026](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.201602026)).
- [28] A. V. Kepman, V. F. Sukhoverkhov, A. Tressaud, C. Labrugere, E. Durand, N. S. Chilingarov, and L. N. Sidorov, “Novel method of synthesis of $C_{60}F_{48}$ with improved yield and selectivity,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 127, no. 7, pp. 832–836, 2006, ([DOI:10.1016/j.jfluchem.200602019](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.200602019)).
- [29] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, O. V. Boltalina, V. K. Pavlovich, L. N. Sidorov, Y. Hattori, N. Liu, S. Yajima, S. Kawasaki, F. Okino, and H. Touhara, “Electronic structures and chemical bonding of fluorinated fullerenes studied by NEXAFS, UPS, and vacuum-UV absorption spectroscopies,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 3, pp. 552–560, 1998, ([DOI:10.1021/jp972863](https://doi.org/10.1021/jp972863)).

- [30] J. A. G. Jr., S. A. Ferguson, and R. L. Chin, " $\pi^* \rightarrow \pi$ shakeup satellites for the analysis of structure and bonding in aromatic polymers by X-ray photoelectron spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 40, no. 2, pp. 224–232, 1986, ([DOI:10.1366/0003702864509565](https://doi.org/10.1366/0003702864509565)).
- [31] H. Estrade-Szwarckopf, "XPS photoemission in carbonaceous materials: a defect peak beside the graphitic asymmetric peak," *Carbon*, vol. 42, no. 8, pp. 1713–1721, 2004, ([DOI:10.1016/j.carbon.200403005](https://doi.org/10.1016/j.carbon.200403005)).
- [32] R. Palacios-Rivera, D. C. Malaspina, N. Tessler, O. Solomeshch, J. Faraudo, E. Barrena, and C. Ocal, "Surface specificity and mechanistic pathway of de-fluorination of $C_{60}F_{48}$ on coinage metals," *Nanoscale Advances*, vol. 2, no. 10, pp. 4529–4538, 2020, ([DOI:10.1039/D0NA00513](https://doi.org/10.1039/D0NA00513)).
- [33] D. D. Klyamer, A. S. Sukhikh, S. V. Trubin, S. A. Gromilov, N. B. Morozova, T. V. Basova, and A. K. Hassan, "Tetrafluorosubstituted metal phthalocyanines: interplay between saturated vapor pressure and crystal structure," *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 2, pp. 1016–1024, 2020, ([DOI:10.1021/acs.cgd.9b01350](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01350)).
- [34] T. Breuer, M. Klues, P. Liesfeld, A. Viertel, M. Conrad, S. Hecht, and G. Witte, "Self-assembly of partially fluorinated hexabenzocoronene derivatives in the solid state," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 33344–33350, 2016, ([DOI:10.1039/C6CP06126](https://doi.org/10.1039/C6CP06126)).
- [35] S. Clair and D. G. de Oteyza, "Controlling a chemical coupling reaction on a surface: tools and strategies for on-surface synthesis," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 7, pp. 4717–4776, 2019, ([DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00601](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00601)). PMID: 30875199.
- [36] Q. Shen, H.-Y. Gao, and H. Fuchs, "Frontiers of on-surface synthesis: from principles to applications," *Nano Today*, vol. 13, pp. 77–96, 2017, ([DOI:10.1016/j.nantod.201702007](https://doi.org/10.1016/j.nantod.201702007)).
- [37] T. M. Grant, V. McIntyre, J. Vestfrid, H. Raboui, R. T. White, Z.-H. Lu, B. H. Lessard, and T. P. Bender, "Straightforward and relatively safe process for the fluoride exchange of trivalent and tetravalent group 13 and 14 phthalocyanines," *ACS Omega*, vol. 4, no. 3, pp. 5317–5326, 2019, ([DOI:10.1021/acsomega.8b03202](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03202)).

Capítulo 8

Estabilidad de $C_{60}F_{48}$ Sobre Superficies Metálicas

8.1	Introducción	154
8.2	Resultados Experimentales	157
8.2.1	$C_{60}F_{48}/Au(111)$	157
8.2.2	$C_{60}F_{48}$ sobre Cu(111) y Ni(111)	159
8.2.3	Contenido de Flúor Sobre una Superficie	165
8.2.4	Función de Trabajo y Banda de Valencia de Interfases Molécula/Metal	167
8.3	Resultados de Dinámica Molecular (MD)	169
8.3.1	$C_{60}F_{48}/Ni(111)$	169
8.4	Conclusiones	175
	Bibliografía	177

8.1 Introducción

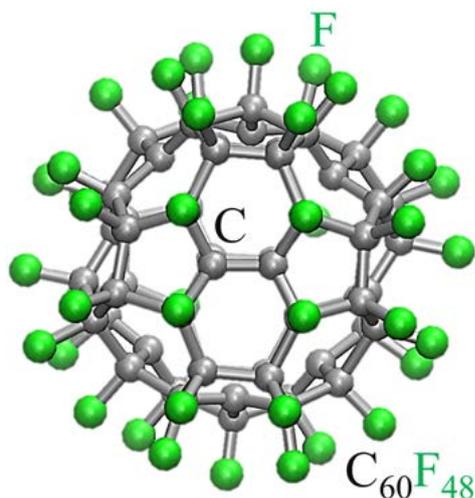


Figura 8.1: Representación de la estructura química de la molécula $C_{60}F_{48}$.

El fullereno fluorado $C_{60}F_{48}$ pertenece a los productos químicos derivados de C_{60} , que han sido estudiados con gran amplitud en la literatura, tanto su síntesis,¹ como sus propiedades electrónicas y sus posibles aplicaciones.^{2,3} Son particularmente interesantes las propiedades físico-químicas de los $C_{60}F_x$ sobre superficies metálicas y semiconductoras. En particular, tienen interés como materiales moleculares en los que los niveles energéticos se pueden ajustar en función del contenido de flúor, lo que permite utilizarlos como moléculas dopantes de tipo p.⁴ Además de tener un fuerte carácter aceptor, presentar baja volatilidad, buena estabilidad térmica y una geometría esférica que previene la interdifusión. Todo ello constituyen ventajas frente a otros dopantes y hacen relevantes los estudios acerca de la interacción entre $C_{60}F_x$ y otras moléculas. Por ejemplo, la interacción con porfirinas, donde se investiga el crecimiento de las capas moleculares y el comportamiento de la transferencia de carga con o sin una capa molecular entre materiales.^{5,6}

El modelo “estándar” para describir del dopaje se basa en conceptos adoptados de la física de semiconductores inorgánicos. el modelo asume que se transfiere un número entero de unidad de carga, que en el dopaje tipo p se traduce en que un electrón pasa desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del OSC, al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del dopante (figura 8.2 (a)), y viceversa para el dopaje de tipo n (figura 8.2 (b)). Luego

entre $C_{60}F_x$ y otras moléculas. Por ejemplo, la interacción con porfirinas, donde se investiga el crecimiento de las capas moleculares y el comportamiento de la transferencia de carga con o sin una capa molecular entre materiales.^{5,6}

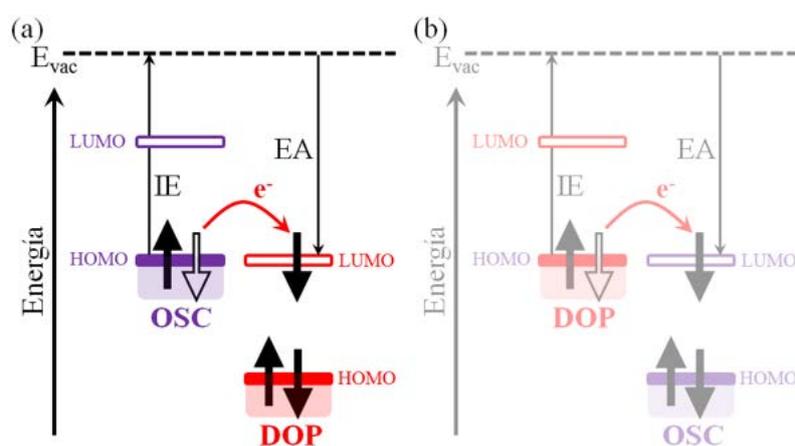


Figura 8.2: Mecanismos del dopaje molecular: tipo p (a) y tipo n (b). En el dopaje tipo p, el dopante molecular actúa como aceptor y en el dopaje de tipo n como donante.

se argumenta que esta ionización mutua da como resultado una carga localizada en el dopante y un hueco móvil en la matriz OSC. Se requiere una superposición energética suficiente de los niveles de energía de la matriz (OSC) y el dopante (DOP), para un dopaje eficiente.⁷⁻⁹

Entre las diferentes estrategias para mejorar el rendimiento de un dispositivo, está el dopaje de tipo *p*, el cual se logra incorporando átomos muy electronegativos como los halógenos (grupo VII A, de los elementos),¹⁰⁻¹² o compuestos orgánicos.¹³ Este último enfoque es el más usado, ya que se ha publicado que el dopar con átomos, estos se difunden a través de los dispositivos orgánicos, reduciendo así la eficiencia y la vida útil.⁸ El uso de moléculas dopantes entre el OSC y los contactos metálicos, esto es el llamado “dopaje de contacto” también es de gran importancia puesto que facilita una disminución de la barrera de inyección de carga entre el electrodo y la película orgánica, resultando en una disminución de la resistencia de contacto. En este contexto, los fullerenos fluorados ($C_{60}F_x$) son de particular interés para ser usados como materiales dopantes tipo *p* (material aceptor de alta EA), de buena estabilidad química y térmica (hasta 350°C).¹⁴⁻¹⁷

Por otro lado, aunque muy pocos, existen estudios mediante STM, acerca de nanoestructuras autoensambladas obtenidas por deposición de capas moleculares, y de la estructura electrónica de $C_{60}F_n$ ($n = 18, 36, 48$) sobre superficies semiconductoras, como p. ej., sobre la superficie del Si(111)- 7×7 . Los resultados experimentales muestran que el flúor de algunas moléculas $C_{60}F_n$, puede separarse de la molécula y provocar la formación de un fuerte enlace covalente C-Si, entre la molécula y la superficie, mientras que los átomos de flúor provocan un “etching” en la superficie del silicio.¹⁸⁻²² Estudios de $C_{60}F_{18}$ y $C_{60}F_{36}$, adsorbidos sobre Au(111) han demostrado que las moléculas son muy estables sobre la superficie.^{23,24} En contraste con la superficie de Au, Oreshkin et al., publicaron en el 2018 observaciones mediante STM realizadas a temperatura ambiente, en las que muestran que las moléculas $C_{60}F_{18}$ se descomponen lentamente (en días) y dan lugar a superestructuras sobre la superficie de Cu(001), inducidas por la presencia de átomos de F sobre la superficie.^{25,26}

En particular, los sustratos de metales de transición, pueden estabilizar o desestabilizar los enlaces covalentes de moléculas (intramolecular) de una manera altamente específica, por razones que aún no se comprenden del todo bien. Por ejemplo, cálculos DFT muestran que las moléculas C_{60} sobre Pt(111) forman un enlace covalente con el metal y que el metal puede disociar el C_{60} , mientras que el Au(111), el Cu(111) o la Ag(111), son incapaces de disociar la molécula.²⁷ Las razones no parecen estar tanto en la estructura electrónica del sustrato, sino en reconstrucciones locales de la superficie que tienen lugar durante la adsorción molecular.

Motivados por la relevancia del sistema $C_{60}F_{48}$ /metal desde un punto de vista de aplicaciones y por el interés científico desde un punto de vista fundamental,^{6,16,28} el objetivo de este capítulo es profundizar en el conocimiento de la interfase $C_{60}F_{48}$ /metal desde un punto de vista estructural y químico. Para este estudio, se obtuvieron diferentes recubrimientos moleculares de $C_{60}F_{48}$ depositados sobre la superficie de diversos metales de transición como Au(111), Cu(111), Ni(111) y Ag(111), en los que se espera una interacción muy diferente.

El problema también se ha abordado desde una perspectiva teórica. Las simulaciones y cálculos teóricos, fueron realizados por el Dr. Jordi Faraudo y el Dr. David C. Malaspina, ambos del dep. de teoría y simulación de materiales, ICMAB–CSIC. Los resultados teóricos se muestran y discuten en la sección (8.3) de este capítulo.

8.2 Resultados Experimentales

8.2.1 $C_{60}F_{48}/Au(111)$

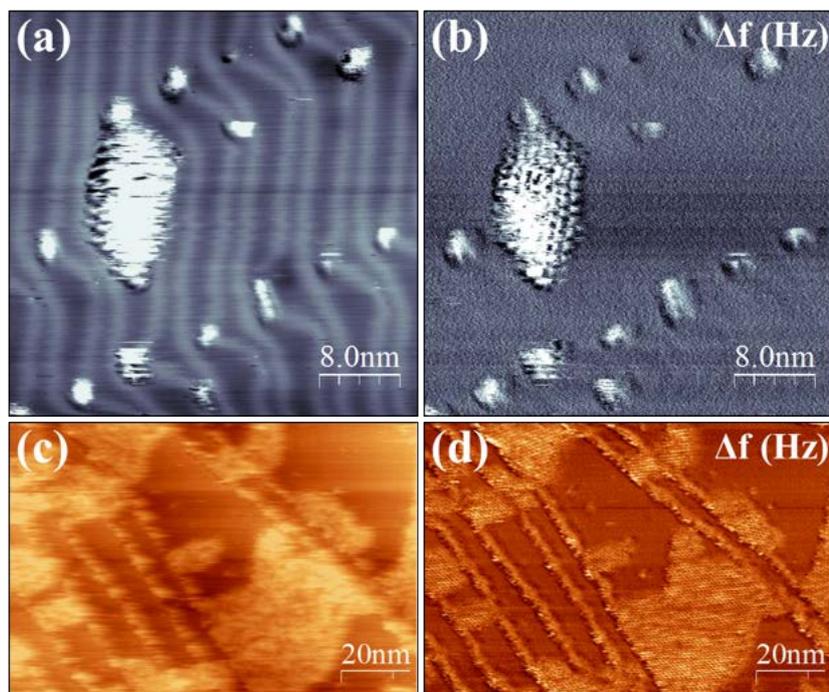


Figura 8.3: Imágenes STM para moléculas $C_{60}F_{48}$ sobre la superficie de Au(111) adquiridas en modo de corriente constante: (a, c) son los canales topográficos y (b, d) corresponden al canal del cambio de frecuencia Δf (medidos simultáneamente), y donde los recubrimientos (θ) respectivos fueron de $\theta < 0.25\text{ML}$ y $\theta \approx 0.45\text{ML}$. Parámetros STM: (a, b) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{bias} = +1.8 \text{ V}$. (c, d) $I = 190 \text{ pA}$, $V_{bias} = +3.0 \text{ V}$.

Para bajos recubrimientos de $C_{60}F_{48}$ sobre la superficie de Au(111) a temperatura ambiente, las imágenes topográficas y las del cambio de frecuencia (Δf) muestran la existencia de moléculas sobre la superficie formando monómeros y dímeros. La nucleación inicial de los monómeros y dímeros se da en los bordes de los escalones monoatómicos y en las esquinas²⁹ (“pinched–bulged”) de la reconstrucción herringbone (HB) propia del Au(111). El aspecto difuminado se debe al movimiento o difusión molecular a temperatura ambiente. A pesar de la apariencia borrosa de las islas $C_{60}F_{48}$ en el canal de topografía (figura 8.3(a)), el empaquetamiento hexagonal de las moléculas es mucho más clara y visible en el canal Δf (figura 8.3(b)). Por otro lado, al incrementar el recubrimiento hasta $\approx 0.5\text{ML}$, las moléculas ahora son observadas decorando los bordes de los escalones monoatómicos y se extienden sobre las terrazas formando islas bidimensionales (2D), las cuales crecen en tamaño en función de un recubrimiento creciente (figuras 8.3(c, d) y 8.4).

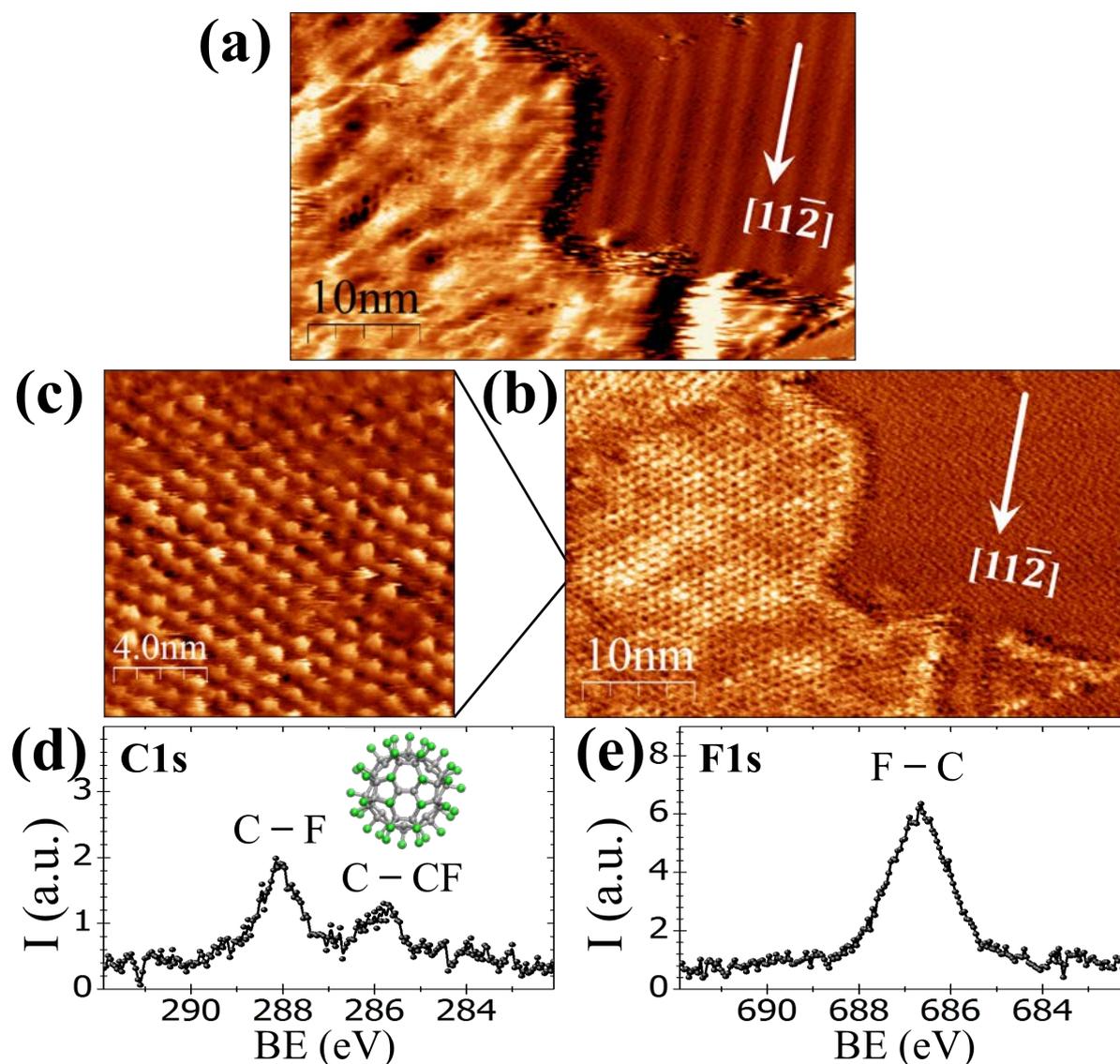


Figura 8.4: (a) Imagen topográfica STM y (b) Canal de cambio de frecuencia (Δf) adquirido simultáneamente para $\approx 0.45\text{ML}$ de $C_{60}F_{48}$ sobre $\text{Au}(111)$ a RT; $I = 200 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = +1.8 \text{ V}$. (c) La imagen Δf de alta resolución muestra el empaquetamiento molecular compacto. (d) y (e) XPS (espectros no integrados) para las regiones de C1s y F1s, respectivamente.

Se aprecia en la figura 8.4 (a) que las islas moleculares 2D ($\approx 0.45\text{ML}$) muestran un aspecto topográfico extremadamente corrugado que contrasta con la observación nítida de la reconstrucción HB del $\text{Au}(111)$ circundante (figura 8.4 (b-c)). Sin embargo, el canal Δf muestra evidencia clara de la regularidad del empaquetamiento hexagonal de las moléculas. La distancia entre primeros vecinos (NN) ha sido estimada en $\approx 1.19 \pm 0.05 \text{ nm}$ a partir de la imagen Δf de alta resolución de la figura 8.4 (c). Esta distancia es compatible con la estructura determinada

para el $C_{60}F_{48}$ mediante XRD en polvo^{30,31} y cercana al valor reportado para $C_{60}F_{36}$ sobre Au(111).²³ La altura de las islas en la imagen topográfica aparece modulada por una corrugación bastante grande de hasta ≈ 0.2 nm, lo cual causa el aspecto borroso en la imagen de topografía STM. Esta variación parece tener un origen electrónico y ser consecuencia de la diversidad de orientaciones causada por la interacción intermolecular, anillos de fenilos de una molécula interactuando con los átomos de flúor de las moléculas adyacentes.

Para confirmar la composición química de las islas 2D formadas sobre la superficie de Au(111), se realizaron medidas XPS inmediatamente después de depositar las moléculas a temperatura ambiente. El espectro XPS de la región del C1s (figura 8.4 (d)) muestra dos picos con una diferencia energética de $\Delta BE \approx 2$ eV^{32,33} y que corresponden a los dos entornos químicos de los átomos de carbono dentro de las moléculas fluoradas. El pico centrado en $BE = 288.1$ eV es atribuido a átomos de C enlazados con átomos de F (C-F) (carbonos en hibridación sp^3) y el pico centrado en $BE = 285.8$ eV, corresponde a átomos de C unidos solo a otros átomos de C (C-CF). El espectro correspondiente a la región del F1s (8.4 (e)) muestra un único pico centrado en 686.7 eV que proviene de átomos de F unidos a átomos de C (F-C)³³.

8.2.2 $C_{60}F_{48}$ sobre Cu(111) y Ni(111)

Para un recubrimiento de ≈ 0.4 ML (muy similar al recubrimiento obtenido en Au), las medidas STM de la deposición a temperatura ambiente de las moléculas $C_{60}F_{48}$ sobre la superficie de Cu(111) también muestran la formación de islas bidimensionales con empaquetamiento hexagonal compacto. Sin embargo, en este caso, las islas se observan con una notable configuración plana y donde el orden hexagonal se resuelve muy bien en las imágenes topográficas STM (figuras 8.5 (a, b)). El parámetro de red para la celda unidad es $\approx 0.90 \pm 0.05$ nm, es más pequeña que para el $C_{60}F_{48}$ sobre Au(111) y muy cercano al parámetro de red estimado y publicado de 1.02 nm de la estructura compacta (4×4) de C_{60} sobre Cu(111).³⁴⁻³⁷

La semejanza con C_{60} es evidente. Las moléculas muestran detalles sub-moleculares en forma de patrones de trébol (con tres lóbulos) o con una forma hemisférica lisa con una altura aparente distinta (perfiles verde y azul en la figura 8.5 (d)), que comúnmente se atribuyen a diferentes geometrías de adsorción del C_{60} con un hexágono (hC_{60}) o un pentágono (pC_{60}) orientado verticalmente hacia arriba respecto al sustrato, respectivamente.³⁵⁻³⁸ Esta observación no puede entenderse en términos de moléculas $C_{60}F_{48}$ intactas. Sorprendentemente, alrededor de las islas moleculares altamente ordenadas (figura 8.5 (a)), la superficie de Cu tiene una perceptible apariencia rugosa con depresiones que tienen profundidades aparentes de entre 0.7 y 1.2 Å (figura 8.5 (c)) que indican transporte de masa y ataque superficial (“Pit-etching”). Estos resultados inesperados nos sugieren que la interacción entre el $C_{60}F_{48}$ y la superficie del Cu(111)

afecta fuertemente tanto a la naturaleza química de la molécula como a la estructura de la superficie del sustrato de Cu, al menos en las primeras etapas de la deposición de $C_{60}F_{48}$.

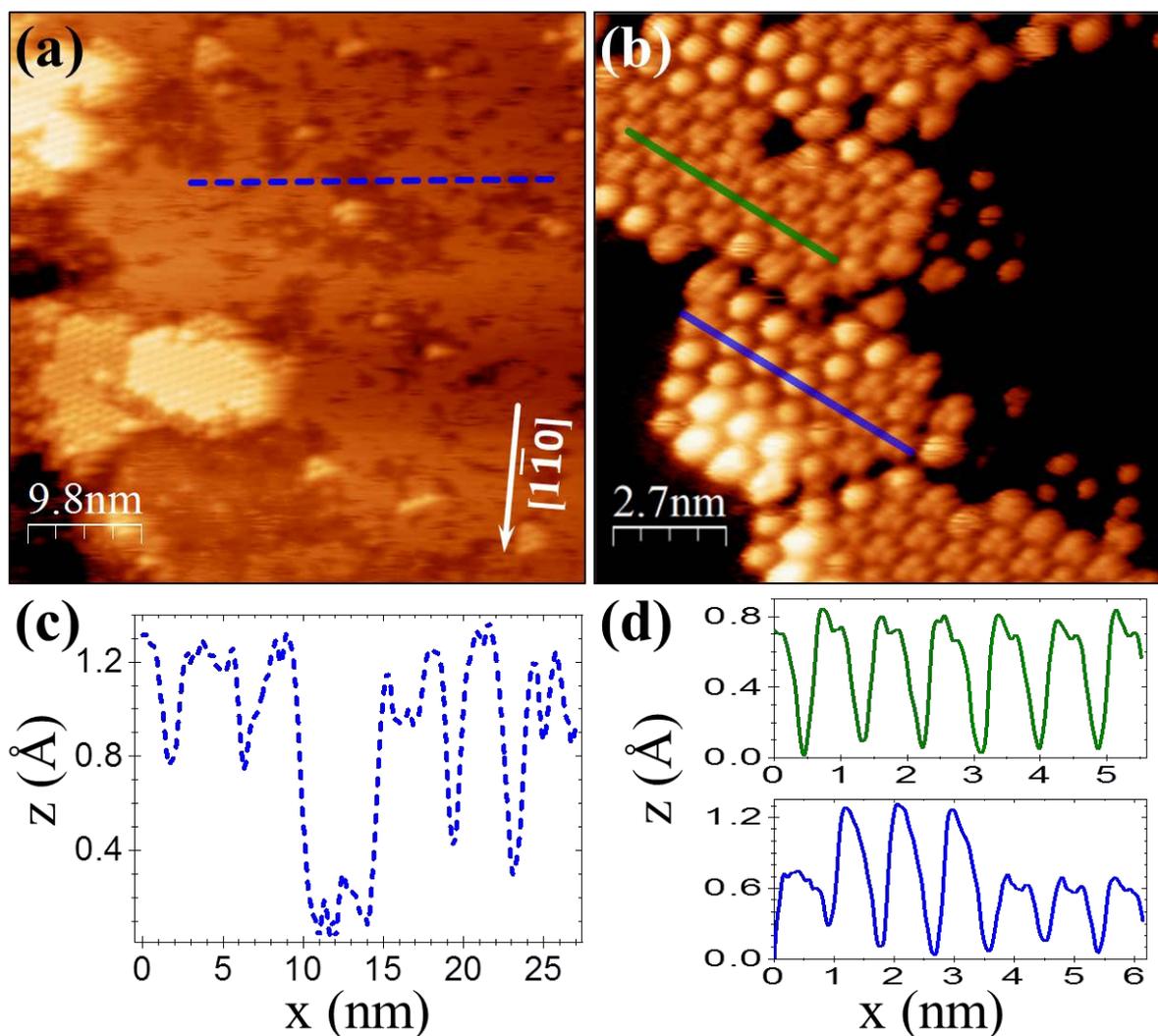


Figura 8.5: (a) Imagen STM topográfica de ≈ 0.4 ML de $C_{60}F_{48}$ sobre Cu(111) a temperatura ambiente, $I = 190$ pA, $V_{bias} = +1.0$ V. (b) Imagen de menor área, $I = 190$ pA, $V_{bias} = +1.8$ V. (c) y (d) son los perfiles a lo largo de los segmentos de mismo color en las imágenes (a) y (b). Las direcciones cristalográficas se determinaron a partir de patrones LEED.

Para poder entender los cambios químicos ocurridos en la interfase, se han realizado experimentos XPS para dos recubrimientos moleculares, uno por debajo de la monocapa (0.4 ML) y otro superior (2 ML). Los resultados se muestran en las figuras 8.6 (a–b). Para la submonocapa, el espectro XPS de la región del C1s presenta un único pico (espectro en color rojo en la figura 8.6 (a)) centrado en una $BE = 284.2$ eV, más baja que los dos picos característicos de la

molécula (C–F, C–CF) mostrados para $C_{60}F_{48}/Au(111)$ (figuras 8.4(d-e)). Este pico ubicado a baja energía de ligadura es típico de las especies de fullerenos no fluorados adsorbidas sobre superficies metálicas (C–C).³⁹ Además, la región F1s (espectros en color rojo, figura 8.6 (b)) coincide en magnitud y forma con la del sustrato de Cu(111) (prístino) (espectros en color negro, figura 8.6 (b)), dominado por la cola de un pico Auger. La ausencia de señal correspondiente a los átomos del F, indica que los átomos de flúor del $C_{60}F_{48}$ pasan a la fase gaseosa. A pesar de ello, la interacción de los átomos de F con la superficie del metal parece ser, en cualquier caso, responsable de la modificación de la topografía de la superficie del Cu(111) observada por STM (figura 8.5 (a)). Los resultados obtenidos son muy diferentes a la adsorción no reactiva descrita anteriormente para moléculas $C_{60}F_{48}/Au(111)$. Curiosamente, a pesar que la energía de adsorción es similar para la quimisorción de F sobre Cu(111) y sobre Cu(100),⁴⁰ la desfluoración rápida (pérdida de flúor) que tiene lugar sobre Cu(111) contrasta con el proceso de larga duración publicada para el caso del $C_{60}F_{48}$ sobre el sustrato Cu(100).²⁵ Es probable que la pérdida de todos los átomos de flúor implique mecanismos de rotación molecular (ver simulaciones más adelante) y de difusión superficial que permita que los diferentes F estén cerca de la superficie. Por lo tanto, es plausible que las diferencias en la dinámica de desfluoración provengan de variaciones en la barrera energética de difusión superficial de las moléculas, siendo presumiblemente más baja para la orientación (111) que para la (100).⁴¹

En principio, se espera que solo los $C_{60}F_{48}$ que interactúen con la superficie del Cu descubierto se convertirán en C_{60} , por lo tanto, a medida que se cubre la superficie del sustrato, la reacción (desfluoración) cesará. Esta hipótesis se ha verificado por XPS, realizando medidas para un recubrimiento superior a la monocapa o capa completa. Como se puede ver en la figura 8.6 (a), el espectro de la región del C1s correspondiente a un recubrimiento $\approx 2ML$ de $C_{60}F_{48}$ (datos representados en color rosa) muestra diversos picos que se interpretan de la siguiente manera. Primero, existe un aumento considerable en la intensidad del pico de C–C atribuido a los C_{60} ($BE \approx 284.5$ eV) respecto a lo observado para el recubrimiento de $\approx 0.4ML$ (espectros presentado en color rojo) como corresponde a que se haya producido defluoración de moléculas hasta que se cubre toda la superficie, quedando esta pasivada (sucederá en torno a la monocapa). Por otra parte, aparecen dos picos centrados en energías de ligadura $BE = 285.4$ y $BE = 287.9$ eV en la región del C1s, correspondientes a los enlaces C–CF y C–F, respectivamente, que sumado al pico ubicado a una $BE = 686.5$ eV en la región del F1s, adscrito a los enlaces F–C, son una prueba clara de que, después que la primera capa está completa (por encima), las adicionales moléculas $C_{60}F_{48}$ conservan su estructura química (como se mostró en las figuras 8.4 (d, e) para el Au(111)). Como se espera, la intensidad del pico C–C, correspondientes a la desfluoración de las moléculas $C_{60}F_{48}$, aumenta hasta que la superficie de cobre queda completamente cubierta. Como se concluyó por la presencia del pico centrado en una energía

de ligadura $BE = 683.4$ eV en la región de de F1s (figura 8.6 (b)), en esta etapa, la presencia de un poco de flúor sobre la superficie conduce a la formación de especies de fluoruro metálico (F-Cu). Estos datos confirman que, en ausencia de Cu(111) descubierto, las moléculas $C_{60}F_{48}$ conservan su integridad sobre la superficie.

Los datos XPS presentados aquí, son una prueba irrefutable de que las moléculas $C_{60}F_{48}$ sufren una pérdida de flúor en la superficie del Cu(111) y se adsorben como moléculas C_{60} a RT. Estos resultados son totalmente consistentes con las observaciones de STM que evidencian el orden y aspecto molecular característico de C_{60} sobre la superficie de Cu(111) (8.5 (b)).

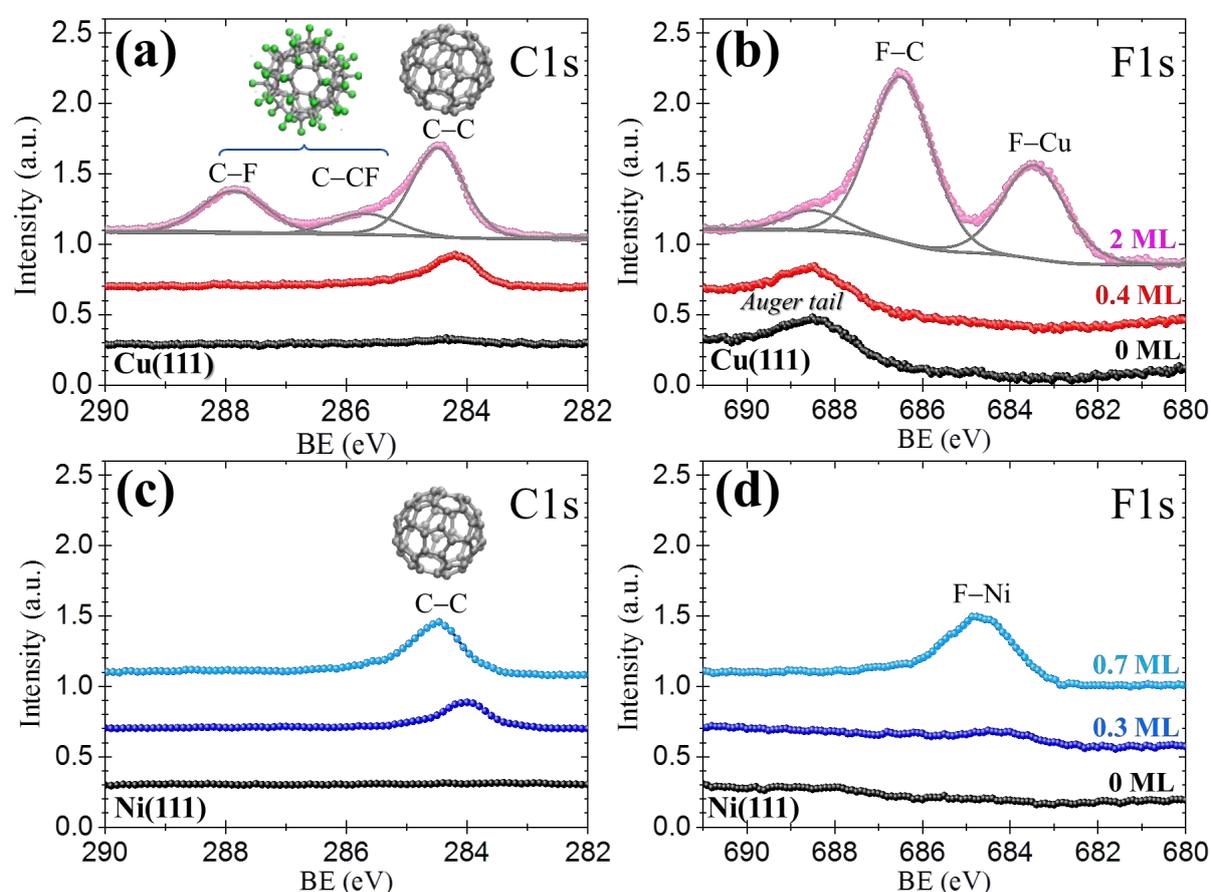


Figura 8.6: Espectros XPS (de tres medidas integradas), para las regiones del C1s y F1s, los espectros en color negro, corresponden a los sustratos limpios, mientras que las diversas especies químicas de $C_{60}F_{48}$ son presentadas en colores, depositadas a temperatura ambiente: (a, b) sobre Cu(111) y (c, d) sobre Ni(111). Las líneas continuas y finas de color gris en (a) y (b) son el fondo y las componentes de los ajustes de los datos. Se indica la asignación de cada componente. La cola del pico Auger del Cu en (b) está ubicada en ≈ 688.6 eV. Se usa el mismo código de colores para cada recubrimiento de $C_{60}F_{48}$ sobre Cu(111) y sobre Ni(111).

Los resultados obtenidos para las superficies (111) de Au y Cu nos motivaron a examinar el Ni(111) como tercer caso, para el que, según las predicciones teóricas (ver sección 8.3), se espera una mayor interacción que en Cu(111). Para lograr un número máximo de moléculas que experimenten la reacción inducida por la superficie (desfluoración), el recubrimiento se restringió por debajo de 1ML. En el espectro de C1s para ≈ 0.3 ML de $C_{60}F_{48}$ sobre Ni (espectro azul oscuro de la figura 8.6 (c)), se observa un único pico ubicado a baja energía que corresponde a enlaces C-C. El pico ≈ 284 eV, demuestra que todas las moléculas de $C_{60}F_{48}$ se convierten en C_{60} , sobre la superficie. Por otro lado, el pico pequeño y apenas distinguible en ≈ 684 eV, en la región del F1s (espectro azul oscuro de la figura 8.6 (d)), indica una sutil presencia que átomos de F sobre la superficie (descrita en los resultados de la sección 8.3, referido a simulaciones de dinámica molecular). De hecho, los datos para un recubrimiento de ≈ 0.7 ML (espectros de color cian) presentan un aumento en el pico correspondiente al enlace C-C (sin rastro de enlaces C-F) y la evolución clara del pico del enlace F-Ni (≈ 684.6 eV), indicando que los átomos de F se adsorben sobre la superficie después de la desprenderse de las moléculas $C_{60}F_{48}$.

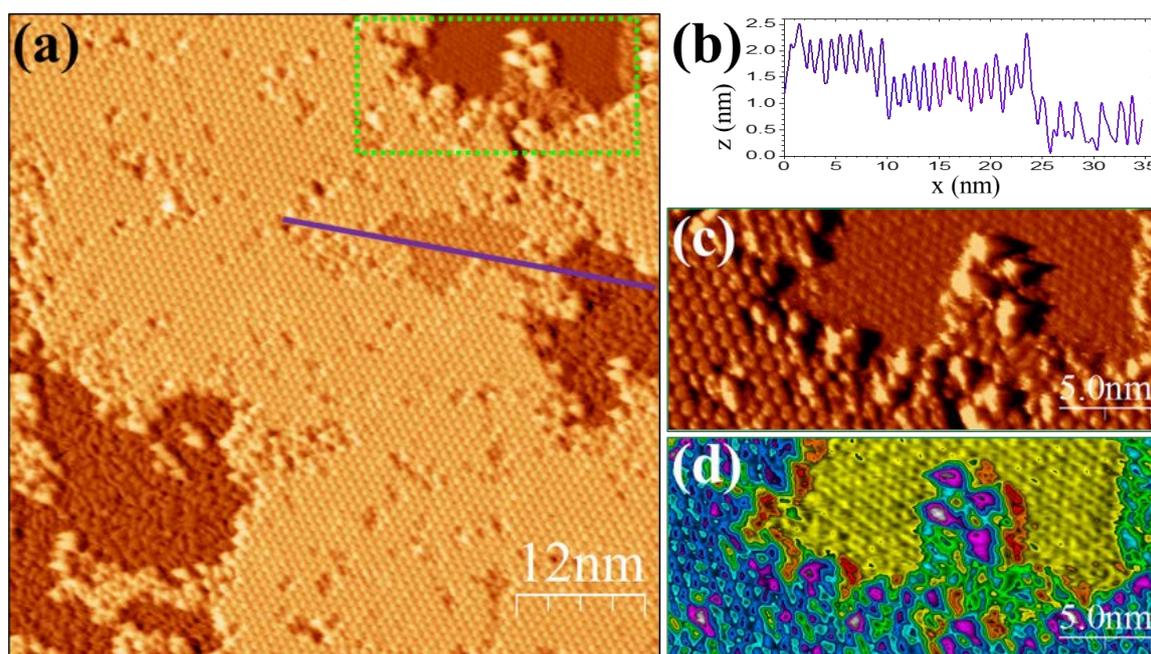


Figura 8.7: Imágenes STM de $C_{60}F_{48}$ sobre Cu(111) con alto recubrimiento después de un post-calentamiento (a), donde coexisten áreas ordenadas y desordenadas. (b) Perfil topográfico a lo largo de la línea morada en la imagen (a) que recorre dos áreas con apariencia distinta. (c, d) Imagen ($27 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$) del área con una estructura honeycomb, en (d) se ha utilizado una escala de colores que permite apreciar con más detalle esta estructura (amarillo). Parámetros STM: (a-d) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{bias} = +2.0 \text{ V}$.

Por otro lado, las muestras con recubrimiento superior a la monocapa o capa completa, solo pudieron ser observadas por STM, luego de ser sometidas a un calentamiento después de la deposición de moléculas ($\approx 100^\circ\text{C}$ durante 15 minutos), debido a la alta movilidad superficial y a una gran interacción punta-moléculas (traducido en señales muy altas de Δf por encima de 10 Hz o más altas). Estos valores de Δf hacen que la punta, y en definitiva la medida, sea muy inestable. La superficie a RT después del calentamiento, muestra grandes dominios ordenados de C_{60} con sus características típicas, y un parámetro de red de 0.9 ± 0.2 nm (figura 8.7 (a)). También, se observan dos dominios con características diferentes. Cuando se realiza un perfil topográfico sobre ellos (figura 8.7 (b) a lo largo de la línea morada en (a)), se obtiene que el dominio pequeño y ordenado tiene una altura aparente de $\approx 0.6 \pm 0.02$ nm respecto al dominio de moléculas C_{60} (el valor de altura aparente de 0.6 ± 0.02 nm coincide muy bien con el valor publicado),²⁶ mientras que el dominio aparentemente desordenado al final del perfil topográfico, tienen una altura aparente de $\approx 1.3 \pm 0.1$ nm. En la misma figura se observa un área enmarcada dentro recuadro verde en la figura 8.7 (a), donde se observa una estructura “honeycomb” (figura 8.7 (c)), la cual se observa con mayor claridad al ser representada con una paleta de colores de mayor contraste (figura 8.7 (d)). La presencia honeycomb puede ser explicada, debido a que cuando el $C_{60}F_{48}$ sobre la superficie del Cu(111) pierde los átomos de flúor y se incorporan a la superficie por efecto del postcalentamiento, formando una estructura muy similar al del CuO_2 bidimensional,⁴² (figura 8.8) es decir posiblemente dando lugar a una capa de CuF_2 .

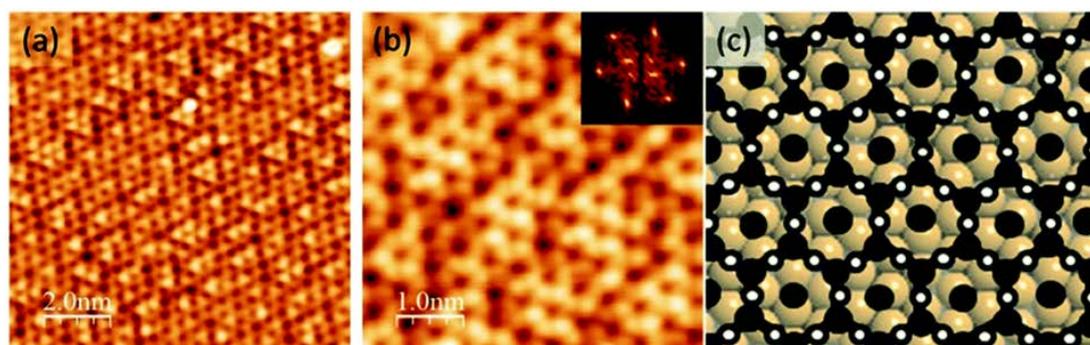


Figura 8.8: (a) Imagen STM de la estructura honeycomb de $Cu_2O(111)$. (b) Imagen de menor área de la estructura en (a), en la parte superior derecha se ha insertado su respectiva FFT. (c) Modelo honeycomb centrado en el O que describe la estructura deformada del $Cu_2O(111)$, donde los átomos se representan: O (negro), Cu (blanco) y sustrato (dorado). Parámetros STM: (a) $I = 88$ pA, $V_{bias} = +1.4$ V, (b) $I = 100$ pA, $V_{bias} = +0.97$ V. Figura tomada de la referencia⁴².

8.2.3 Contenido de Flúor Sobre una Superficie

El área de un pico XPS a una BE dada, es proporcional al número de átomos que tienen un entorno químico determinado, considerando la sección eficaz del elemento. Por ejemplo, el número de átomos de C-C está relacionado con la siguiente expresión:

$$I(C - C) = \sigma_{(C1s)} \cdot n(C - C) \quad (8.1)$$

Donde $I(C - C)$ es el área integrada del pico medido en el espectro XPS C1s, $n(C - C)$ es el número de átomos de C enlazados a otros átomos de C y $\sigma_{(C1s)}$ la correspondiente sección eficaz del C1s (para la energía de fotón usada). Para una molécula dada, e independiente de su cantidad de fluoración, se cumple que $n(C - F) = n(F - C)$. Por tanto se obtiene que el cociente de las áreas de los picos es igual al inverso la relación de secciones eficaces:

$$I(C - F)/I(F - C) = \sigma_{(F)}/\sigma_{(C)} = R \quad (8.2)$$

A partir de los resultados XPS de $C_{60}F_{48}$ sobre Au(111), se obtiene experimentalmente, $R = 5$. Este valor se puede usar para estimar el porcentaje de átomos de flúor que permanecen en la superficie después de la ruptura del enlace tal como se describe a continuación.

Según el grado de desfluoración de $C_{60}F_{48}$ sobre la superficie del metal, el número total de moléculas en la superficie (moléculas intactas, más las desfluoradas) se puede extraer de la intensidad total de todas las componentes del pico C1s:

$$n(C) \propto I(C - C) + I(C - CF) + I(C - F) \quad (8.3)$$

$$n(F) \propto I(F - C) + I(F - metal) \quad (8.4)$$

$I(C - C)$ corresponde a los fullerenos completamente desfluorados (C_{60}) mientras que las intensidades $I(C - CF)$ y $I(C - F)$ corresponden a átomos de C unidos solo a átomos de C y a átomos de F en moléculas que retienen F, respectivamente. Por otro lado, la intensidades $I(F - C)$ y $I(F - metal)$ representan a los átomos de flúor unidos a átomos de carbono y a la superficie metálica, respectivamente. La adscripción de todos los picos se detalla por su energía de ligadura (BE). Por lo tanto, para cada molécula depositada, el porcentaje de átomos de flúor (Fs) que permanecen en la superficie metálica se puede estimar a partir de la relación entre el número de átomos de $F - metal$ y el número total de átomos de carbono, $n(C)$.

$$Fs(metal) = \left[\frac{1}{R} \right] \cdot \left[\frac{I(F - metal)}{I(C - C) + I(C - CF) + I(C - F)} \right] \quad (8.5)$$

Para la intensidad de los diferentes picos, se debe entonces considerar el área (A) obtenida de las correspondientes componentes de un ajuste de los espectros XPS.

Siguiendo este procedimiento, se han calculado las intensidades (áreas) de las mencionadas componentes, de los “niveles profundos” C1s y F1s para los recubrimientos de $C_{60}F_{48}$ sobre las superficies (111) de Au, Cu y Ni (figura 8.9).

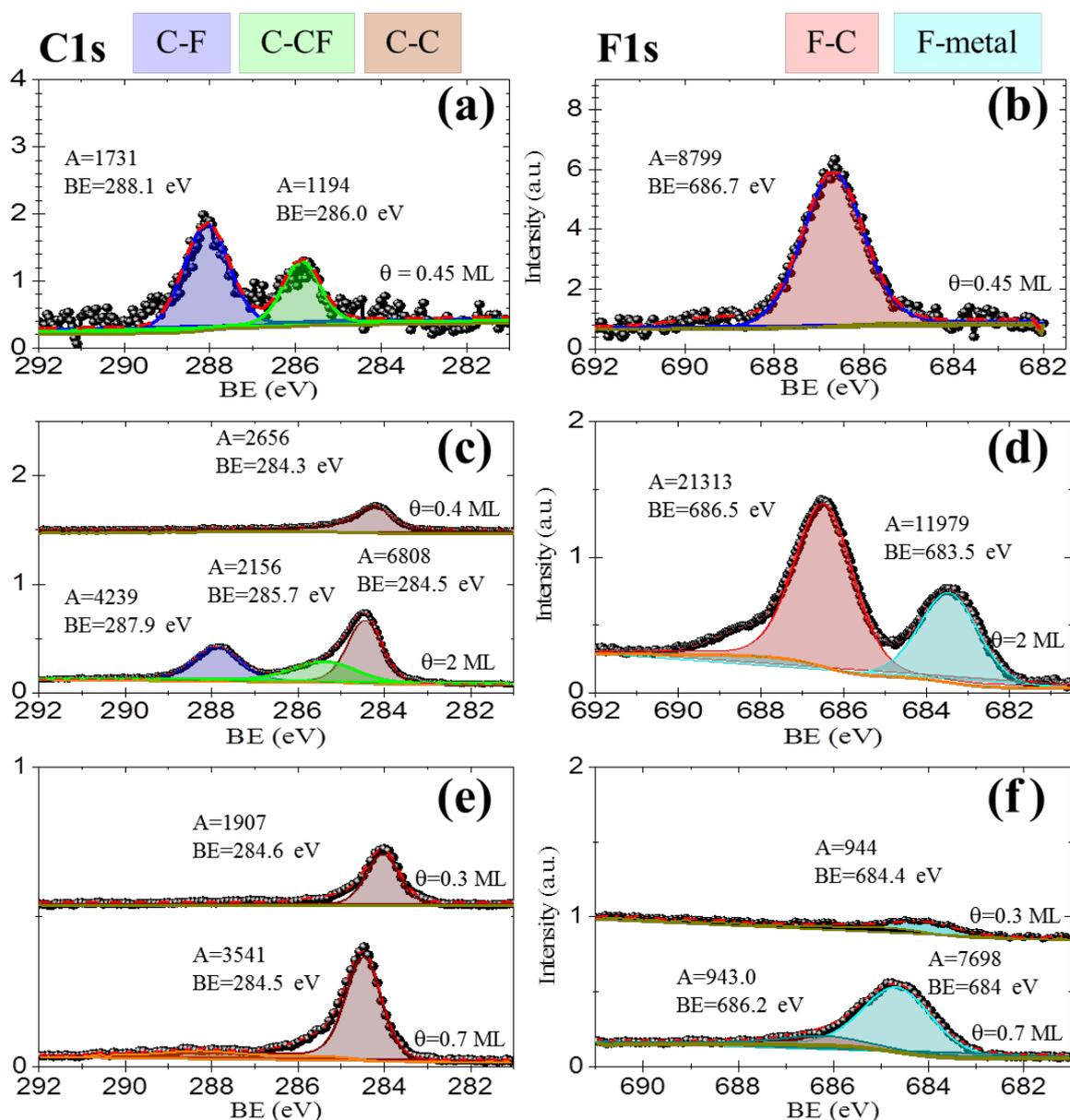


Figura 8.9: Espectros XPS de los “niveles profundos” del C1s y F1s de las diversas deposiciones de $C_{60}F_{48}$ sobre: (a, b) Au(111), (c, d) Cu(111) y (e, f) Ni(111). El recubrimiento (θ) se especifica en cada caso. Las áreas (A) se dan en unidades arbitrarias calculadas a partir de los ajustes correspondientes (regiones coloreadas) en la energía de ligadura indicada. Las etiquetas de los picos (C-F, C-CF, C-C, F-C y F-metal) son las que se atribuyen en cada región.

Usando las relaciones 8.2 y 8.5, se ha estimado el porcentaje de los átomos de flúor desprendidos que se quedan sobre la superficie sustrato, para los recubrimientos estudiados en este capítulo (figura 8.6), los resultados son:

$\theta = 0.4ML$ sobre $Cu(111)$: $Fs(Cu) = 0$, No se detecta el pico ($F - metal$) sobre la superficie (0%)

$$\theta = 2.0ML \text{ sobre } Cu(111) : Fs(Cu) = \left[\frac{1}{R} \right] \cdot \left[\frac{A(F-Cu)}{A(C-C)+A(C-CF)+A(C-F)} \right] = 0.35$$

$$\theta = 0.3ML \text{ sobre } Ni(111) : Fs(Cu) = \left[\frac{1}{R} \right] \cdot \left[\frac{A(F-Ni)}{A(C-C)} \right] = 0.10$$

$$\theta = 0.7ML \text{ sobre } Ni(111) : Fs(Ni) = \left[\frac{1}{R} \right] \cdot \left[\frac{A(F-Ni)}{A(C-C)} \right] = 0.43$$

Se observa que la cantidad de átomos de F por molécula que permanece sobre la superficie depende del recubrimiento como del sustrato, siendo mayor sobre Ni(111) que sobre Cu(111). Los resultados se resumen en el la tabla (8.1).

Superficie	Cu(111)		Ni(111)	
Recubrimiento de $C_{60}F_{48}$	0.4 ML	2.0 ML	0.3 ML	0.7 ML
I(F-metal)/I(C-C)	—	1.76	0.50	2.17
Átomos de F sobre la superficie por molécula	—	35%	10%	43%

Tabla 8.1: Porcentaje de átomos de flúor, por cada molécula $C_{60}F_{48}$ inicial, que permanecen sobre cada superficie. La estimación se realiza a partir de la proporción de las intensidades entre los picos F1s (F-metal) y C1s (C-C) de los espectros XPS correspondientes.

8.2.4 Función de Trabajo y Banda de Valencia de Interfases Molécula/Metal

Otro de los aspectos importantes de la interfase son las propiedades electrónicas, las cuales están intrínsecamente ligadas con las propiedades físico-químicas de la interfase. El alineamiento energético en la interfase orgánico/metal es también un aspecto clave en dispositivos electrónicos como se ha mencionado anteriormente. La investigación de $C_{60}F_{48}$ sobre tres sustratos se ha complementado con las medidas UPS que se presentan en figura 8.10.

Como se puede ver en la figura 8.10 (a), cuando se deposita 0.45ML de $C_{60}F_{48}$ sobre Au(111), se observa un corrimiento del SECO hacia menor energía de ligadura, que corresponde a un aumento de la función de trabajo en +0.28 eV (ver ecuación 2.22). Como se discutió en la sección (2.3.3) del capítulo 2, este aumento se explica de manera cualitativa por un balance de varias contribuciones al dipolo de superficie que incluyen el efecto “push-back” y una posible transferencia parcial de electrones del sustrato a la molécula. Por otro lado, la región cercana al nivel de Fermi (figura 8.10 (b)) presenta las características propias del Au(111) ya que el HOMO del $C_{60}F_{48}$ reside en un valor superior a 4 eV respecto del EF.^{23,32} El diagrama de niveles energéticos se proporciona de manera esquemática en la figura 8.10 (c).

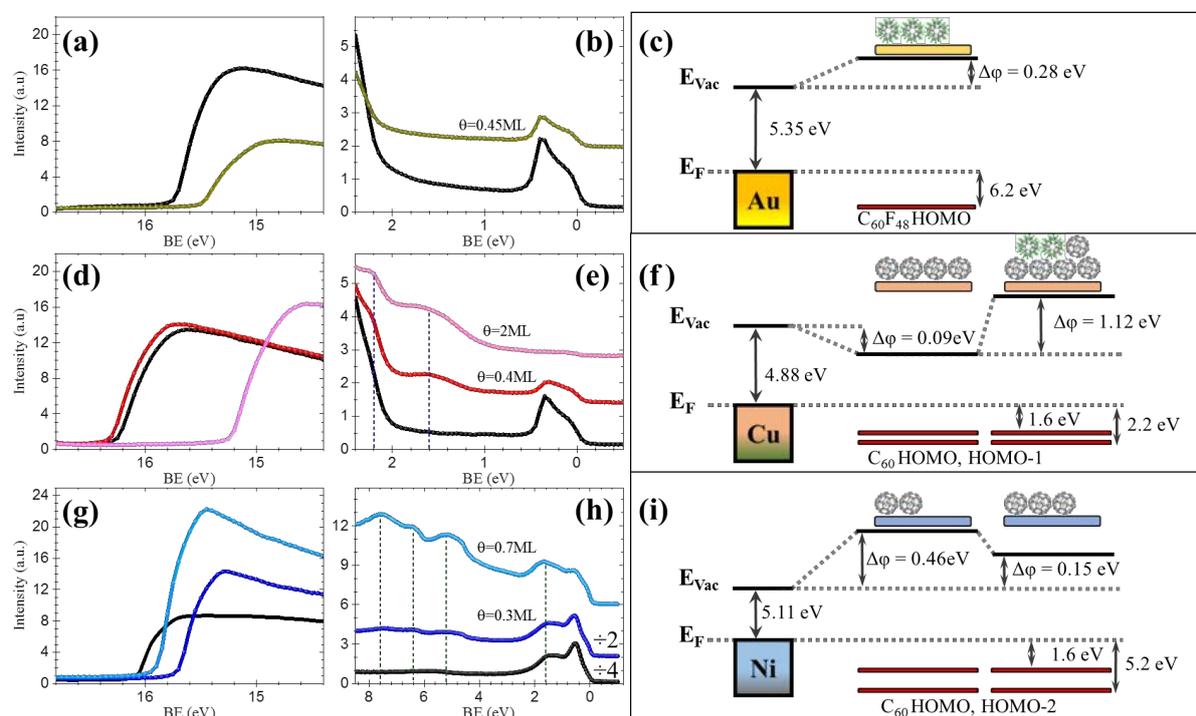


Figura 8.10: Cambios en el umbral de emisión de electrones secundarios (SECO), y los de la densidad de estados de la banda de valencia (VB) cerca del nivel de Fermi (E_F) medido por UPS, para $C_{60}F_{48}$ sobre: (a, b) Au(111), (d, e) Cu(111) y (g, h) Ni(111). Los espectros en negro corresponden a los metales limpios. Los cambios del nivel de vacío (E_{vac}) extraídos de SECO y las posiciones HOMO se representan en los diagramas de niveles de energía en (c), (f) e (i), en cada caso.

Al emplear la superficie a Cu y depositar ≈ 0.40 ML de $C_{60}F_{48}$, el bajo recubrimiento solo causa un $\Delta\phi = -0.09$ eV, y es más significativo cuando el recubrimiento es ≈ 2 ML, es decir, $\Delta\phi = +1.12$ eV (figura 8.10 (d)). El aumento de función de trabajo en este último caso está posiblemente asociado al dipolo superficial que se crea por transferencia de electrones entre el sustrato y las moléculas de $C_{60}F_{48}$ a través de la monocapa C_{60} . Para ambos recubrimientos, se observa una ocupación de orbitales con una energía del HOMO en ≈ -1.6 eV y del HOMO-1 ≈ -2.2 eV respecto del nivel de Fermi (figura 8.10 (e)). Estos valores son característicos de C_{60} sobre Cu(111) lo que concuerda con la conversión de la molécula de $C_{60}F_{48}$ en C_{60} en presencia de Cu descubierto. Una vez que la superficie del metal queda cubierta, coexisten C_{60} y $C_{60}F_{48}$. Este hecho se ha representado en el diagrama de niveles (figura 8.10 (f)).

Por otro lado, en el caso de $C_{60}F_{48}$ sobre Ni(111) es claro que, para el recubrimiento restringido < 1 ML, todos los $C_{60}F_{48}$ se transforman en C_{60} . Para un recubrimiento inicial de 0.3ML el cambio de la función de trabajo fue de $+0.46$ eV y para un recubrimiento de más del doble (0.7ML) el cambio es de $+0.15$ eV, respecto al nivel de vacío (figura 8.10 (g)). Aunque

la región cercana al nivel de Fermi está dominada por la intensidad de la estructura de banda **d** del Ni, el HOMO del C_{60} se ve a ≈ 1.6 eV, además de los HOMO más profundos (hasta HOMO-5) (figura 8.10 (h)) en acuerdo con lo publicado en la literatura para C_{60}/Ni .³⁹ El respectivo diagrama de niveles se puede ver en la figura 8.10 (i).

En resumen, aunque una interpretación cuantitativa de los valores medidos de función de trabajo es complicada, es posible proporcionar un adecuado escenario energético que tiene en cuenta las diversas contribuciones y la dependencia del recubrimiento, el grado de desfluoración del $C_{60}F_{48}$. En el caso del Ni(111), la contribución de átomos de flúor unidos a la superficie añade una contribución más al dipolo de superficie.

Para ampliar aún más la investigación acerca del rol que tienen las interacciones molécula-metal en la estabilidad química de la molécula $C_{60}F_{48}$ a temperatura ambiente, y brindar una hipótesis acerca de la ruta de la desfluoración de las moléculas inducida por la superficie metálica, se han realizado experimentos similares a los expuestos en este capítulo sobre Ag(111) y Pt(111) en el sincrotrón Elettra (Trieste). Los datos aún están analizándose y, por tanto, no se muestran aquí.

8.3 Resultados de Dinámica Molecular (MD)

Con el fin de obtener una visión atomística sobre los mecanismos fundamentales de la desfluoración de las moléculas $C_{60}F_{48}$ observada experimentalmente a RT, el Dr. Jordi Farauo y el Dr. David Malaspina (del dep. de teoría y simulación de materiales del ICMAB-CSIC, Barcelona-España) realizaron cálculos reactivos de dinámica molecular sobre Ni(111) y cálculos de la energía libre de la estabilidad del enlace C-F. Los detalles técnicos y la metodología se presentan en el apéndice 13.3.1 y en esta sección nos centramos en los resultados principales.

8.3.1 $C_{60}F_{48}/Ni(111)$

Para abordar la investigación teórica de la dinámica de desfluoración, nuestros colaboradores realizaron simulaciones de DM a 300K utilizando un campo de fuerza reactiva (ReaxFF). ReaxFF es un campo de fuerza reactiva semi-empírica parametrizada a partir de cálculos DFT que permite simular reacciones químicas. Para ilustrar los cambios que ocurren cuando una molécula $C_{60}F_{48}$ se aproxima a la superficie de Ni, se ha representado en la figura 8.11 (a), la evolución en el tiempo de la distancia (más pequeña) entre un átomo C de $C_{60}F_{48}$ y un átomo de Ni de la superficie, el número de enlaces C-Ni formados y el número de átomos de F enlazados a átomos de C o adsorbidos en la superficie. La figura 8.11 (b) muestra cuatro estadios representativos en el tiempo.

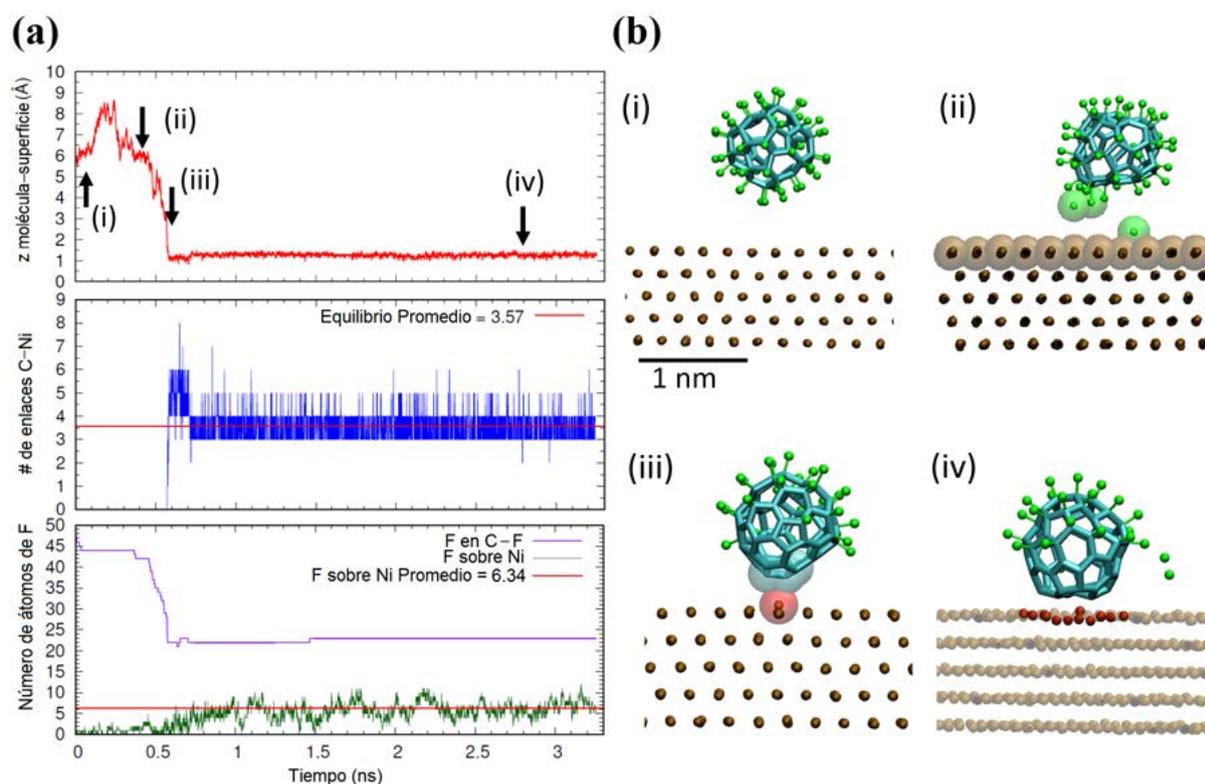


Figura 8.11: (a) Interacción de un $C_{60}F_{48}$ y la superficie de Ni(111) en función del tiempo a partir de simulaciones reactivas de MD a 300K. Superior: distancia (más pequeña) entre un C del $C_{60}F_{48}$ y un átomo de Ni del Ni(111). Centro: número de enlaces entre C y Ni. Inferior: número de F unidos a C (línea púrpura) y F adsorbidos sobre Ni (línea verde). (b) Imágenes instantáneas de los tiempos indicados en (a), los C se muestran como enlaces, los F y Ni se muestran en representación CPK. Algunos átomos particulares se destacan como esferas vdW translúcidas. (i) Configuración inicial, (ii) pérdida parcial y adsorción de átomos de F sobre Ni, (iii) primer contacto molécula-superficie por un átomo de Ni, que se desplaza ligeramente hacia fuera de la superficie (átomo rojo) y (iv) estado quimisorbido con varios átomos de Ni en la superficie desplazados de su posición original (indicado en color rojo).

Como se ve en la figura 8.11 (a), la separación molécula-superficie exhibe un movimiento Browniano (ver (i)) hasta que la molécula entra en contacto con la superficie. Durante el proceso de aproximación, se observa una desfluoración parcial del $C_{60}F_{48}$ que tiene lugar cuando la distancia entre el átomo de carbono más cercano y un átomo de Ni de la superficie es ~ 4.6 Å (de centro a centro), que corresponde a una separación de ~ 1.1 Å entre la molécula y la superficie (ver (ii)). Los átomos de F que alcanzan esta separación con la superficie, se liberan de la molécula hacia la superficie o pasan a fase gas, como se puede ver en la imagen instantánea (figura 8.11 (b)). En este punto, la fuerte interacción entre los átomos de C desfluorados y el átomo de Ni más cercano induce un desplazamiento de éste hacia la molécula (ver (iii)). La

posterior quimisorción de la molécula da lugar a una ligera deformación de la superficie, con $\approx 5-7$ átomos de la capa superior que se desplazan claramente de sus posiciones iniciales (ver iv). Estos resultados son similares a los observados para la adsorción de C_{60} sobre Ni(111).⁴³ De esta manera, los átomos de carbono de la molécula adsorbida aumentan tanto como sea posible su interacción con los átomos de Ni. Como se observa en el panel central de la figura 8.11 (a), la quimisorción de la molécula sobre la superficie implica en promedio la formación de 3.6 enlaces entre átomos de carbono de la molécula y átomos de Ni de la superficie.

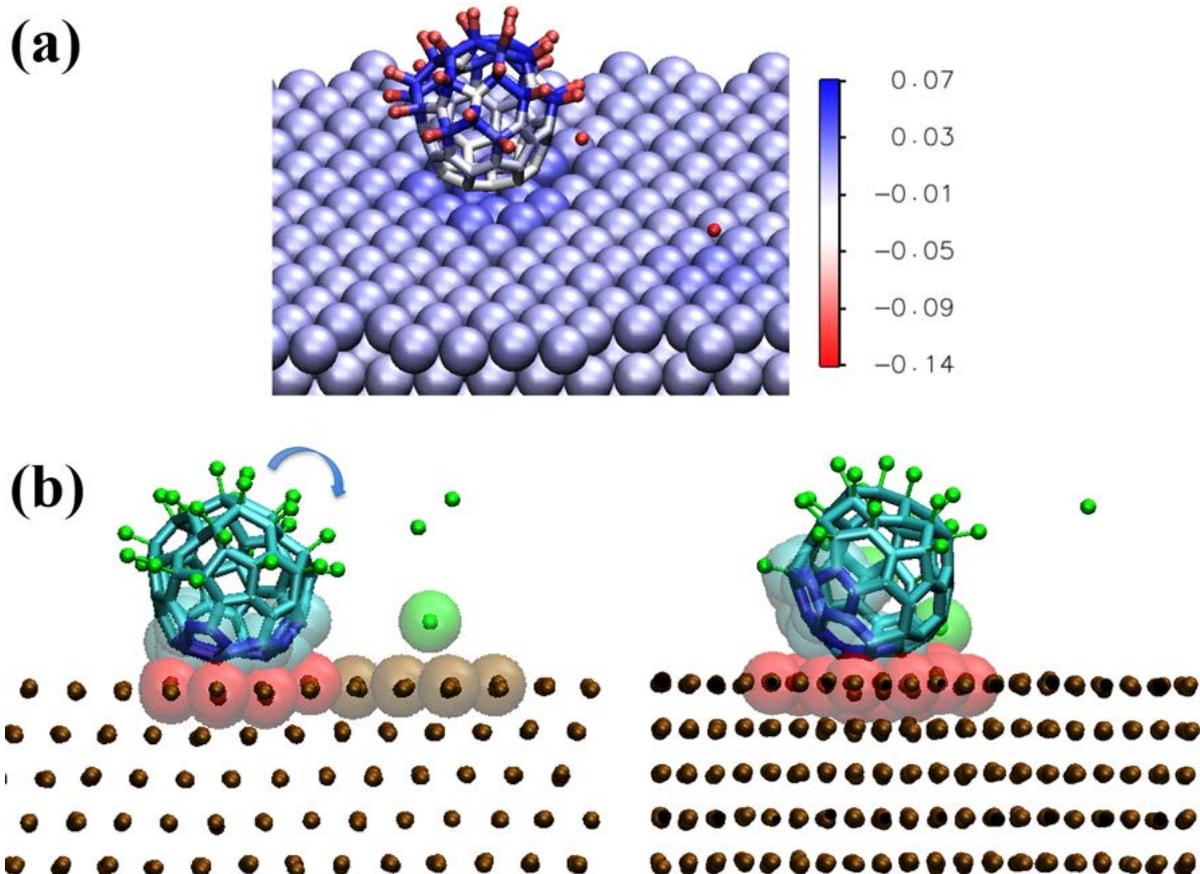


Figura 8.12: (a) Transferencia de carga en la adsorción a 300K. La imagen instantánea mostrada es similar a la figura 8.11 (a)-ii, coloreada de acuerdo con la carga parcial de cada átomo (escala de colores en unidades de e). Imágenes instantáneas de la rotación sobre la superficie de una molécula adsorbida excitada térmicamente. El tiempo transcurrido entre las dos imágenes instantáneas es de 2.3 ns. Para visualizar mejor el cambio de posición debido a la rotación molecular, los C inicialmente en contacto con el Ni se indican en azul (resaltadas como esferas de vdW translúcidas). Los átomos de la superficie en contacto con la molécula en cada instante se resaltan como esferas rojas de vdW.

Después de la quimisorción, la molécula permanece adsorbida en la superficie durante todo el tiempo de simulación restante (sin desorción). En este estadio, los átomos de F se adsorben y desorben continuamente, como corresponde a la adsorción en equilibrio termodinámico. El número promedio de átomos de F adsorbidos sobre Ni es aproximadamente 6 ($\sim 12\%$ de átomos de F por molécula), consistente con el 10% que se muestra en la tabla 8.1 para el menor recubrimiento estudiado experimentalmente. En la discusión de los datos de UPS se ha sugerido que el cambio observado en la función de trabajo del metal después de la adsorción molecular (figura 8.10) puede surgir de una transferencia de carga entre las moléculas adsorbidas y el metal, así como de la polarización de los átomos de F adsorbidos sobre la superficie. Esta interpretación es apoyada por las simulaciones e ilustrado en la figura 8.12. De la simulación se concluye que hay transferencia de carga desde la superficie de níquel a la molécula, $-0.15e$. También se puede ver que la carga sobre la superficie de Ni(111) se distribuye de manera casi homogénea, con solo una carga parcial ligeramente mayor para los átomos de Ni cercanos a cada tipo de adsorbato.

Los resultados mostrados en las figuras 8.11 y 8.12 muestran una desfluoración parcial de $C_{60}F_{48}$ en las escalas de tiempo de algunos nanosegundos analizados en las simulaciones. Sin embargo, como se sugirió antes, es posible que otros mecanismos que operan a escalas de tiempo más largas, como la rotación o difusión de la molécula sobre la superficie,^{25,26} contribuyan a la desfluoración completa de la molécula como muestran los resultados experimentales a bajos recubrimientos. Para tener en cuenta la posible rotación de la molécula sobre la superficie de Ni(111), se ha acelerado el proceso mediante una simulación fuera del equilibrio en la que la molécula se excita térmicamente mientras la superficie se mantiene a 300K. De hecho, se observa una rotación aleatoria de la molécula sobre la superficie (figura 8.12 (b)). La rotación excitada térmicamente se produce mediante “saltos” que van acompañados de un movimiento lateral de la molécula y de una reorganización de los átomos en la superficie. Durante este proceso de rotación otros enlaces de C-F se rompen, liberando átomos de flúor. Por ejemplo, entre las dos imágenes instantáneas que se muestran en la figura 8.12 (b) (separadas por 2.3 ns), se liberaron cinco átomos de F. En conclusión, las simulaciones realizadas aquí apoyan y son consistentes con la hipótesis de que un mecanismo de rotación propuesto facilita la desfluoración completa.

Los resultados discutidos antes demuestran que el enlace C-F de la molécula $C_{60}F_{48}$ es inestable en presencia de la superficie de Ni(111), pero un análisis termodinámico detallado del enlace C-F en ausencia o presencia de la superficie a 300 K ayudaría a comprender mejor este punto. Con este fin, se han realizado cálculos de energía libre utilizando la metodología de Fuerza de polarización adaptativa (MD-ABF). Esta combinación de ABF-MD y el campo de fuerza reactivo ReaxFF se ha empleado con éxito en el estudio de la termodinámica de los enlaces químicos⁴⁴ y reacciones químicas sobre superficies.⁴⁵ En estas simulaciones MD-ABF,

todos los átomos se termalizan a 300K y se mueven como en una simulación MD ordinaria, excepto un átomo de F seleccionado, que es obligado a separarse lentamente del átomo de C al que está unido. Durante este proceso, se evalúa el trabajo (reversible) realizado en función de la separación y se obtiene el perfil de energía libre del enlace C–F.

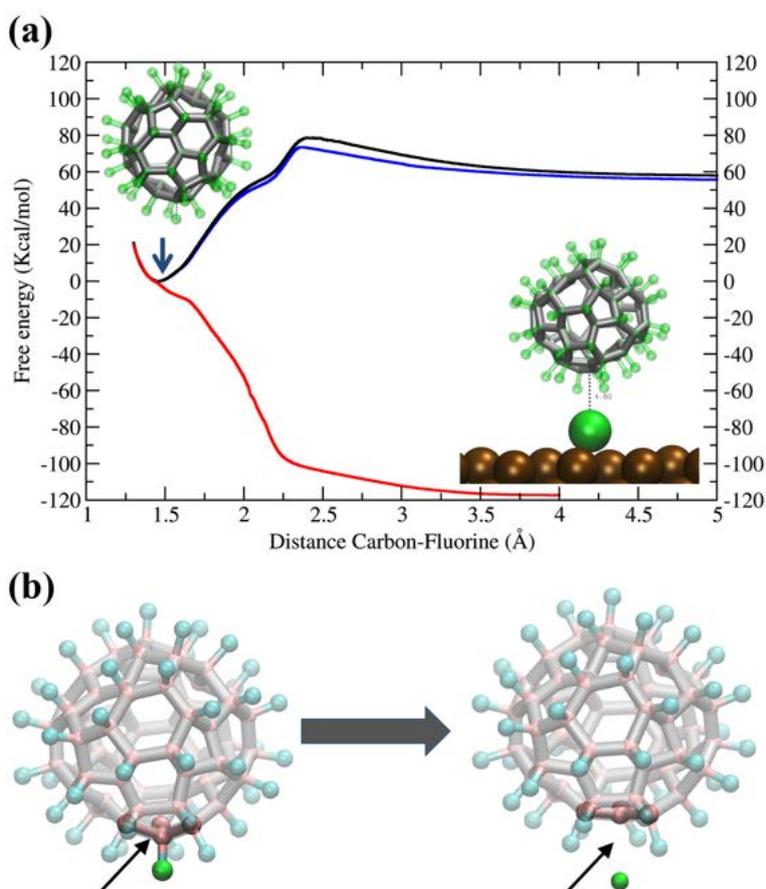


Figura 8.13: (a) Perfil de energía libre para separar un átomo de F de la molécula $C_{60}F_{48}$ en función de la distancia C–F, en ausencia superficie (línea negra), en presencia de una superficie de Ni(111) a $\sim 7 \text{ \AA}$ (línea azul) y a $\sim 5.45 \text{ \AA}$ (línea roja). (b) Imágenes instantáneas antes y después de la extracción de un átomo F de $C_{60}F_{48}$ durante los cálculos de energía libre en (a).

La figura 8.13 (a) muestra los resultados del perfil de energía libre (o potencial de fuerza media) para separar un átomo de F elegido de la molécula $C_{60}F_{48}$ en función de la distancia C–F, obtenida en ausencia y presencia de la superficie de Ni(111). En ausencia de superficie (línea en color negro), existe un mínimo en la curva de energía libre a una separación C–F de $\sim 1.46 \text{ \AA}$ correspondiente a la distancia de equilibrio del enlace, consistente con el $R_{covalente}$ de 0.77 \AA y 0.72 \AA de C y F, respectivamente, y con las distancias típicas del enlace C–F en fluoroalcanos.⁴⁶ La energía libre asociada con el enlace es $\sim 60 \text{ kcal/mol}$, aproximadamente

la mitad de las energías de ligadura de los enlaces C–F en fluoroalcanos.⁴⁶ Los cálculos en presencia del Ni(111) se han efectuado a dos distancias de la superficie (tomadas desde el átomo de carbono más cercano a la superficie) de 7 Å (línea azul) y 5.45 Å (línea roja) (figura 8.13 (b)). Las dos imágenes instantáneas dentro de la gráfica ilustran el estado de equilibrio y el estado final con el átomo F adsorbido en una ubicación arbitraria de la superficie del Ni(111), respectivamente.

A la distancia mayor respecto a la superficie, el perfil de energía libre es muy similar al obtenido en ausencia de una superficie, con la única diferencia de una pequeña reducción en la energía libre del F después de la liberación debido en la adsorción a la superficie (que incluye también una reducción por entropía debido a la localización sobre la superficie). El escenario es completamente diferente cuando la molécula $C_{60}F_{48}$ está más cerca de la superficie metálica, el resultado más relevante es que el mínimo de la curva de energía libre del C–F, así como la barrera energética, desaparecen. Estos resultados demuestran que la presencia de la superficie del Ni(111) cambia la naturaleza de los enlaces C–C en la molécula (figura 8.12 (b) y figura 8.13 (c)), dando lugar a una liberación espontánea del átomo de F antes de alcanzar el contacto con la superficie.

Las simulaciones atomísticas realizadas usando MD y ReaxFF, para $C_{60}F_{48}$ sobre Ni(111), permiten corroborar los hechos experimentales presentados, demostrando el papel decisivo de las interacciones molécula-metal y proporcionando una imagen detallada de los procesos físico-químicos inducidos por la superficie.

8.4 Conclusiones

- Combinando las técnicas de STM/FM-AFM y XPS/UPS, proporcionamos evidencia experimental estructural, química y electrónica del efecto que tienen diferentes sustratos metálicos en el proceso de desfluoración del dopante molecular $C_{60}F_{48}$.
- Frente a una adsorción no reactiva sobre Au(111) donde las moléculas mantienen su estructura química intacta, las moléculas de $C_{60}F_{48}$ se transforman a RT en C_{60} sobre otros metales más reactivos como Cu(111) y Ni(111). La cantidad de átomos de F que quedan sobre la superficie depende del recubrimiento superficial y es mayor para el Ni(111) que para el Cu(111).
- Las simulaciones de dinámica molecular con campos de fuerza reactivos (ReaxFF) para $C_{60}F_{48}$ sobre Ni(111) demuestran que las interacciones molécula-metal desempeñan un papel esencial en la estabilidad química del $C_{60}F_{48}$, además de proporcionar una imagen atomística de la reacción inducida por la superficie a diferentes escalas. El análisis termodinámico detallado muestra que el efecto de la superficie es disminuir la barrera de energía para romper el enlace C-F, lo cual demuestra el rol catalítico de la superficie.
- La molécula y la superficie se ven afectadas. Por un lado, la pérdida de F parcial del $C_{60}F_{48}$ implica una ligera distorsión de la estructura de la molécula (deformación del C_{60}). Por otro lado, la adsorción posterior de la molécula en Ni(111) implica la deformación de las últimas capas de la superficie del metal. Todo el proceso incluye una transferencia de carga entre la molécula y la superficie, así como entre los átomos de flúor (fuertemente electronegativos) que se desprenden de las moléculas y permanecen en el metal.
- Los reordenamientos de carga contribuyen a la formación de un dipolo de superficie, como se manifiesta de hecho en las medidas de cambios en la función de trabajo. Como escenario plausible para la des-halogenación molecular completa observada experimentalmente para recubrimientos de sub-monocapas, proponemos la rotación de las moléculas sobre la superficie, adoptando configuraciones de adsorción sucesivas hasta perder todo su contenido de flúor. Esta interpretación está respaldada por las simulaciones de MD, donde las moléculas se excitan térmicamente para hacer accesible al cálculo la escala de tiempo del proceso.

- El estudio presentado, proporciona un punto de vista mecanicista de la desfluoración del $C_{60}F_{48}$ en algunos metales y ofrece oportunidades para avanzar en la comprensión de la “reactividad química” de una superficie metálica y de los mecanismos que originan las reacciones superficiales.
- En la parte final a la redacción de esta tesis, se han obtenido resultados preliminares mediante XPS/UPS y NEXAFS, entre ellos, la de la adsorción de $C_{60}F_{48}/Ag(111)$ en función del recubrimiento, que muestran la presencia de C_{60} sobre la superficie (señal que las moléculas también sufren desfluoración sobre la Ag) y donde tampoco se descarta una posible transferencia de carga entre molécula y el sustrato. Así mismo, el estado de oxidación de la Ag observado parece indicar la formación de un compuesto F–Ag.

Bibliografía

- [1] O. V. Boltalina, “Fluorination of fullerenes and their derivatives,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 101, no. 2, pp. 273–278, 2000,([DOI:10.1016/S0022-1139\(99\)001700](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)001700)).
- [2] O. V. Boltalina, “Electronic properties and applications of fluorofullerenes,” in *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications* (O. V. Boltalina and T. Nakajima, eds.), pp. 1–34, Elsevier, 2017,([DOI:10.1016/B9780128034798.000012](https://doi.org/10.1016/B9780128034798.000012)).
- [3] E. Sheka, *Fullerenes: nanochemistry, nanomagnetism, nanomedicine, nanophotonics*. Mathematics and Statistics, Physical Sciences, Taylor and Francis Group, first edition ed., 2011,([DOI:10.1201/b10608](https://doi.org/10.1201/b10608)).
- [4] P. Pahner, H. Kleemann, L. Burtone, M. L. Tietze, J. Fischer, K. Leo, and B. Lüssem, “Pentacene Schottky diodes studied by impedance spectroscopy: doping properties and trap response,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 19, p. 195205, 2013,([DOI:10.1103/PhysRevB.88.195205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.195205)).
- [5] D. P. Langley, Y. Smets, C. B. Stark, M. T. Edmonds, A. Tadich, K. J. Rietwyk, A. Schenk, M. Wanke, Q.-H. Wu, P. J. Barnard, L. Ley, and C. I. Pakes, “Surface transfer doping of diamond with a molecular heterojunction,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 3, p. 032103, 2012,([DOI:10.1063/1.3676445](https://doi.org/10.1063/1.3676445)).
- [6] Y. Smets, C. B. Stark, S. Lach, F. Schmitt, C. A. Wright, M. Wanke, L. Ley, C. Ziegler, and C. I. Pakes, “Charge-induced distortion and stabilization of surface transfer doped porphyrin films,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 4, p. 044703, 2013,([DOI:10.1063/1.4815978](https://doi.org/10.1063/1.4815978)).
- [7] H. Méndez, G. Heimel, S. Winkler, J. Frisch, A. Opitz, K. Sauer, B. Wegner, M. Oehzelt, C. Röthel, S. Duhm, D. Töbrens, N. Koch, and I. Salzmann, “Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants,” *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 8560, 2015,([DOI:10.1038/ncomms9560](https://doi.org/10.1038/ncomms9560)).
- [8] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, “Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1233–1271, 2007,([DOI:10.1021/cr050156](https://doi.org/10.1021/cr050156)). PMID: 17385929.
- [9] T. Menke, D. Ray, H. Kleemann, M. P. Hein, K. Leo, and M. Riede, “Highly efficient p-dopants in amorphous hosts,” *Organic Electronics*, vol. 15, no. 2, pp. 365–371, 2014,([DOI:10.1016/j.orgel.201311033](https://doi.org/10.1016/j.orgel.201311033)).

- [10] Y. Yamamoto, K. Yoshino, and Y. Inuishi, "Electrical properties of phthalocyanine-halogen complexes," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 47, no. 6, pp. 1887–1891, 1979, ([DOI:10.1143/JPSJ.47.1887](https://doi.org/10.1143/JPSJ.47.1887)).
- [11] J. Curry and E. P. Cassidy, "Effect of halogens on the resistance of single crystals of copper phthalocyanine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 9, pp. 2154–2155, 1962, ([DOI:10.1063/1.1733442](https://doi.org/10.1063/1.1733442)).
- [12] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, "Electrical conductivity of the perylene-bromine complex," *Nature*, vol. 173, no. 4395, pp. 168–169, 1954, ([DOI:10.1038/17316810](https://doi.org/10.1038/17316810)).
- [13] K. R. David, G. Tollin, and M. Calvin, "Electrical properties of organic solids. II. Effects of added electron acceptor on metal-free phthalocyanine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 4, pp. 1020–1025, 1960, ([DOI:10.1063/1.1730844](https://doi.org/10.1063/1.1730844)).
- [14] M. L. Tietze, P. Pahnner, K. Schmidt, K. Leo, and B. Lüssem, "Doped organic semiconductors: trap-filling, impurity saturation, and reserve regimes," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 18, pp. 2701–2707, 2015, ([DOI:10.1002/adfm.201404549](https://doi.org/10.1002/adfm.201404549)).
- [15] R. Meerheim, S. Olthof, M. Hermenau, S. Scholz, A. Petrich, N. Tessler, O. Solomeshch, B. L $\frac{1}{4}$ sssem, M. Riede, and K. Leo, "Investigation of C60F36 as low-volatility p-dopant in organic optoelectronic devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 10, p. 103102, 2011, ([DOI:10.1063/1.3590142](https://doi.org/10.1063/1.3590142)).
- [16] B. Nell, K. Ortstein, O. V. Boltalina, and K. Vandewal, "Influence of dopant-host energy level offset on thermoelectric properties of doped organic semiconductors," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 22, pp. 11730–11735, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b03804](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03804)).
- [17] W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, P. Bonnet, H. Kharbache, F. Masin, A. P. Kharitonov, and A. Hamwi, "Effect of curvature on C–F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 6, pp. 1388–1398, 2010, ([DOI:10.1039/B914853](https://doi.org/10.1039/B914853)).
- [18] J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, K. F. Kelly, K. Nakayama, T. Sakurai, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, "Fluorinated fullerene thin films on Si(111)-(7×7) surface," *Materials Characterization*, vol. 48, no. 2, pp. 127–132, 2002, ([DOI:10.1016/S1044-5803\(02\)001900](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)001900)).
- [19] Y. Fujikawa, J. T. Sadowski, K. F. Kelly, K. S. Nakayama, T. Nagao, and T. Sakurai, "Fluorine etching on the Si(111)-7×7 surfaces using fluorinated fullerene," *Surface Science*, vol. 521, no. 1, pp. 43–48, 2002, ([DOI:10.1016/S0039-6028\(02\)022781](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)022781)).
- [20] R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, P. Murugan, V. Kumar, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, Y. Kawazoe, and T. Sakurai, "Adsorption and electronic structure of single C60F18 molecule on Si(111)-7×7 surface," *Chemical Physics Letters*, vol. 482, no. 4, pp. 307–311, 2009, ([DOI:10.1016/j.cplett.2009.0020](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.0020)).

- [21] A. I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, P. Murugan, V. Kumar, N. Fukui, T. Hashizume, and T. Sakurai, “Initial stage of the adsorption of fluorofullerene molecules on Si surface,” *JETP Letters*, vol. 92, no. 7, pp. 449–452, 2010, ([DOI:10.1134/S0021364010190033](https://doi.org/10.1134/S0021364010190033)).
- [22] A. I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, V. N. Mantsevich, S. I. Oreshkin, S. V. Savinov, and V. I. Panov, “Scanning tunneling microscopy/spectroscopy study of adsorption of C60F36 molecules on the 7×7-Si(111) surface,” *JETP Letters*, vol. 95, no. 12, pp. 666–669, 2012, ([DOI:10.1134/S0021364012120119](https://doi.org/10.1134/S0021364012120119)).
- [23] T. K. Shimizu, J. Jung, T. Otani, Y.-K. Han, M. Kawai, and Y. Kim, “Two-dimensional superstructure formation of fluorinated fullerene on Au(111): a scanning tunneling microscopy study,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2679–2685, 2012, ([DOI:10.1021/nn300064](https://doi.org/10.1021/nn300064)). PMID: 22329735.
- [24] K. Bairagi, A. Bellec, R. G. Chumakov, K. A. Menshikov, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, V. Repain, A. M. Lebedev, L. P. Sukhanov, N. Y. Svechnikov, and V. G. Stankevich, “STM study of C60F18 high dipole moment molecules on Au(111),” *Surface Science*, vol. 641, no. 1, pp. 248–251, 2015, ([DOI:10.1016/j.susc.201505020](https://doi.org/10.1016/j.susc.201505020)).
- [25] A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. I. Panov, R. Z. Bakhtizin, and M. N. Petukhov, “Fluorinated fullerene molecule on Cu(001) surface as a controllable source of fluorine atoms,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 42, pp. 24454–24458, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b07950](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07950)).
- [26] A. I. Oreshkin, D. A. Muzychenko, S. I. Oreshkin, V. A. Yakovlev, P. Murugan, S. S. Chandrasekaran, V. Kumar, and R. Z. Bakhtizin, “Real-time decay of fluorinated fullerene molecules on Cu(001) surface controlled by initial coverage,” *Nano Research*, vol. 11, no. 4, pp. 2069–2082, 2018, ([DOI:10.1007/s12274-017-18239](https://doi.org/10.1007/s12274-017-18239)).
- [27] X.-Q. Shi, M. A. Van Hove, and R.-Q. Zhang, “Survey of structural and electronic properties of C60 on close-packed metal surfaces,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 7341–7355, Nov. 2012, ([DOI:10.1007/s10853-012-6361](https://doi.org/10.1007/s10853-012-6361)).
- [28] A. F. Paterson, N. D. Treat, W. Zhang, Z. Fei, G. Wyatt-Moon, H. Faber, G. Vourlias, P. A. Patsalas, O. Solomeshch, N. Tessler, M. Heeney, and T. D. Anthopoulos, “Small molecule/polymer blend organic transistors with hole mobility exceeding $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 35, pp. 7791–7798, 2016, ([DOI:10.1002/adma.201601075](https://doi.org/10.1002/adma.201601075)).
- [29] C. Becker and K. Wandelt, *Surfaces: Two-Dimensional Templates*, ch. Surfaces: Two-Dimensional Templates (pg. 56), pp. 45–86. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, ([DOI:10.1007/1282008151](https://doi.org/10.1007/1282008151)).
- [30] S. Kawasaki, T. Aketa, H. Touhara, F. Okino, O. V. Boltalina, I. V. Gol’d, S. I. Troyanov, and R. Taylor, “Crystal structures of the fluorinated fullerenes C60F36 and C60F48,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 8, pp. 1223–1225, 1999, ([DOI:10.1021/jp983394](https://doi.org/10.1021/jp983394)).

- [31] A. Yao, Y. Matsuoka, S. Komiyama, I. Yamada, K. Suito, S. Kawasaki, F. Okino, and H. Touhara, "Structural properties of fluorinated fullerenes at high pressures and high temperatures," *Solid State Sciences*, vol. 4, no. 11, pp. 1443–1447, 2002, ([DOI:10.1016/S1293-2558\(02\)000341](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)000341)). No special N. Bartlett.
- [32] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, O. V. Boltalina, V. K. Pavlovich, L. N. Sidorov, Y. Hattori, N. Liu, S. Yajima, S. Kawasaki, F. Okino, and H. Touhara, "Electronic structures and chemical bonding of fluorinated fullerenes studied by NEXAFS, UPS, and vacuum-UV absorption spectroscopies," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 3, pp. 552–560, 1998, ([DOI:10.1021/jp972863](https://doi.org/10.1021/jp972863)).
- [33] A. V. Kepman, V. F. Sukhoverkhov, A. Tressaud, C. Labrugere, E. Durand, N. S. Chilingarov, and L. N. Sidorov, "Novel method of synthesis of C₆₀F₄₈ with improved yield and selectivity," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 127, no. 7, pp. 832 – 836, 2006, ([DOI:10.1016/j.jfluchem.200602019](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.200602019)).
- [34] A. Fartash, "Interfacially ordered C₆₀ films on Cu(111) substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 2, pp. 742–747, 1996, ([DOI:10.1063/1.360820](https://doi.org/10.1063/1.360820)).
- [35] T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, H. W. Pickering, and T. Sakurai, "Intramolecular structures of C₆₀ adsorbed on the Cu(111)1x1 surface studied by the field ion scanning tunneling microscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, no. 4, pp. 2097–2100, 1994, ([DOI:10.1116/1.579143](https://doi.org/10.1116/1.579143)).
- [36] W. W. Pai, C.-L. Hsu, M. C. Lin, K. C. Lin, and T. B. Tang, "Structural relaxation of adlayers in the presence of adsorbate-induced reconstruction: c₆₀/Cu(111)," *Physical Review B*, vol. 69, p. 125405, 2004, ([DOI:10.1103/PhysRevB.69.125405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125405)).
- [37] K. Motai, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, H. W. Pickering, Y. Nishina, and T. Sakurai, "C₆₀ grown on the Cu(111)1x1 surface," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. Part 2, No. 3B, pp. 450–453, 1993, ([DOI:10.1143/jjap.32.1450](https://doi.org/10.1143/jjap.32.1450)).
- [38] N. Hauptmann, F. Mohn, L. Gross, G. Meyer, T. Frederiksen, and R. Berndt, "Force and conductance during contact formation to a C₆₀ molecule," *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 7, p. 073032, 2012, ([DOI:10.1088/1367-2630/14/7/073032](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073032)).
- [39] M. Pedio, K. Hevesi, N. Zema, M. Capozzi, P. Perfetti, R. Gouttebaron, J.-J. Pireaux, R. Caudano, and P. Rudolf, "C₆₀/metal surfaces: adsorption and decomposition," *Surface Science*, vol. 437, no. 1, pp. 249–260, 1999, ([DOI:10.1016/S0039-6028\(99\)007323](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)007323)).
- [40] A. Migani and F. Illas, "A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11894–11906, 2006, ([DOI:10.1021/jp060400](https://doi.org/10.1021/jp060400)). PMID: 16800492.
- [41] C. R. Bernard Rodríguez and J. A. Santana, "Adsorption and diffusion of sulfur on the (111), (100), (110), and (211) surfaces of FCC metals: density functional theory calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 149, no. 20, p. 204701, 2018, ([DOI:10.1063/1.5063464](https://doi.org/10.1063/1.5063464)).

- [42] S. Matencio, E. Barrena, and C. Ocal, “Coming across a novel copper oxide 2D framework during the oxidation of Cu(111),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 48, pp. 33303–33309, 2016, ([DOI:10.1039/C6CP07134](https://doi.org/10.1039/C6CP07134)).
- [43] C. H. Lin, K. C. Lin, T. B. Tang, and W. W. Pai, “Anomalous surface diffusion of C60 and anisotropic growth of nano islands on Ni(111),” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 2, pp. 602–607, 2008, ([DOI:10.1166/jnn2008224](https://doi.org/10.1166/jnn2008224)).
- [44] P. O. Hubin, D. Jacquemin, L. Leherte, and D. P. Vercauteren, “Accessing the free energy profile of a ring closure in a proline-catalyzed reaction using a reactive force field,” *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 135, no. 1, p. 16, 2015, ([DOI:10.1007/s0021401517926](https://doi.org/10.1007/s0021401517926)).
- [45] S. Liu, J. Comer, A. C. T. van Duin, D. M. van Duin, B. Liu, and J. H. Edgar, “Predicting the preferred morphology of hexagonal boron nitride domain structure on nickel from ReaxFF-based molecular dynamics simulations,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 12, pp. 5607–5616, 2019, ([DOI:10.1039/C8NR10291](https://doi.org/10.1039/C8NR10291)).
- [46] S. K. Singh, S. G. Srinivasan, M. Neek-Amal, S. Costamagna, A. C. T. van Duin, and F. M. Peeters, “Thermal properties of fluorinated graphene,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 10, p. 104114, 2013, ([DOI:10.1103/PhysRevB.87.104114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.104114)).

Capítulo 9

Propiedades Estructurales y Electrónicas en Derivados de BTBT

9.1	Introducción	184
9.2	Resultados STM	187
9.2.1	BTBT-C8/Au(111)/Mica	187
9.2.2	BTBT-C8/Au(111)	189
9.2.3	BTBT-C8/Cu(111)	191
9.2.4	C8-BTBT-C8/Au(111)	192
9.2.5	C ₆₀ F ₄₈ /BTBT-C8/Au(111)	199
9.3	Resultados de Espectroscopias XPS/UPS y NEXAFS	199
9.3.1	C8-BTBT-C8/Au(111)	200
9.3.2	Desorción Térmica de C8-BTBT-C8/Au(111)	206
9.3.3	C ₆₀ F ₄₈ /C8-BTBT-C8/Au(111)	208
9.3.4	C8-BTBT-C8/C ₆₀ F ₄₈ /Au(111)	209
9.3.5	C ₆₀ F ₄₈ /BTBT-C8/Au(111)-Mica	211
9.4	Conclusiones	213
	Bibliografía	214

9.1 Introducción

En este capítulo se han investigado semiconductores orgánicos derivados de la molécula [1]benzotieno [3,2-b]-[1]benzotiofeno (BTBT), los cuales tienen una alta movilidad de portadores de carga.^{3,4} Las investigaciones realizadas aquí mediante la combinación de técnicas como STM, XPS, UPS y NEXAFS, primero se han centrado en el estudio de la interfase metal/orgánico. Posteriormente se ha estudiado la interfase de la hetero-estructura orgánica después de incorporar moléculas aceptoras $C_{60}F_{48}$ como dopante molecular. Se ha comparado el autoensamblaje de dos moléculas derivadas del BTBT sobre la superficie de Au(111). Cada una de las moléculas está formada por un núcleo BTBT y uno o dos cadenas radicales octilo (C_8H_{17}) unidos al núcleo BTBT de forma simétrica a ambos lados (C8-BTBT-C8) o asimétrica en un solo lado (BTBT-C8)^{5,6} (figura 9.1). Ambas moléculas (simétrica y asimétrica) son de gran interés para OFETs.⁷⁻⁹

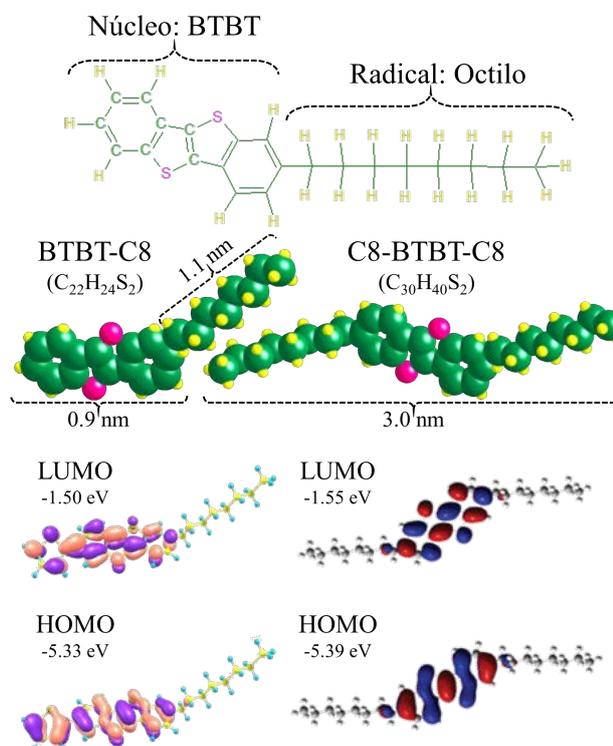


Figura 9.1: Esquema de los derivados moleculares BTBT. HOMO y LUMO para C8-BTBT-C8 y BTBT-C8 calculados por DFT. Las figuras de los orbitales moleculares son tomadas de:^{1,2}

La obtención de capas semiconductoras 2D estables es un requisito previo para la obtención de dispositivos de alto rendimiento. En esta dirección, la molécula BTBT ha mostrado una alta aplicabilidad para ser implementada como capa activa en dispositivos de semiconductores orgánicos estables al aire.¹⁰ Las moléculas BTBT han sido ampliamente estudiadas sobre superficies como el SiO_2 , por su uso como dieléctrico en OFETs. Los estudios de este sistema mediante XRD mostraron que las moléculas están adsorbidas casi verticalmente (*de pie*)^{11,12} formando “lamelas” (estructura formada por planos moleculares), separadas entre sí en $\approx 29 \text{ \AA}$ para la molécula C8-BTBT-C8. La distancia entre capas moleculares de los otros derivados es aproximadamente proporcional a la longitud de la molécula, lo cual indica que todos los derivados de este tipo forman estructuras con empaquetamiento molecular similar.¹³

En el plano las moléculas están organizadas en una estructura “herringbone”. La longitud de las moléculas C8-BTBT-C8 y BTBT-C8 es 3.15 nm y 2.19 nm, respectivamente.

Recientemente A. Babuji et al., han demostrado mediante un estudio morfológico por AFM y XRD que las moléculas sobre Si/óxido nativo forman capas individuales con una altura ≈ 3.0 nm para el caso de C8-BTBT-C8, mientras que las moléculas BTBT-C8 forman terrazas separadas por escalones con una altura de ≈ 4 nm y proponen que el apilamiento es de dos capas (dos moléculas de espesor), cada una formada por dos moléculas enfrentando sus núcleos BTBT (“head to head”) o sus radicales octilo (tail to tail).¹⁴

Estudios mediante AFM, donde se realizan perfiles topográficos sobre dos capas de C8-BTBT-C8/SiO₂, estiman alturas para el empaquetamiento vertical de la segunda y primera capa en ≈ 2.97 y 2.46 nm, respectivamente (el valor más alto resulta de una menor inclinación de las moléculas). Poniendo en evidencia que las moléculas de la primera capa pueden estar más inclinadas que las de capas superiores.^{15,16}

Por otro lado, la altura de la primera capa de C8-BTBT-C8 sobre grafeno ha sido estimada por STM en ≈ 0.5 nm, donde las moléculas adoptan una disposición horizontal sobre la superficie debido a interacciones π - π entre el núcleo BTBT de la molécula y la superficie,^{17,18} formando una estructura bidimensional de filas moleculares separadas ≈ 2.53 nm (vistas también sobre MoS₂).^{17,19,20} Imágenes STM y cálculos DFT muestran también que las moléculas se empaquetan en el plano en una red rectangular de dimensiones de 2.47 nm \times 0.64 nm en dos direcciones ortogonales,²¹ Wu et al., encontraron que la interacción molécula-sustrato es particularmente fuerte sobre grafeno, lo que lleva a un empaquetamiento distinto cerca de la interfase.²² Al incrementar el recubrimiento, las moléculas adquieren una disposición vertical respecto a la superficie.²³⁻²⁵ Estudios XPS/UPS muestran que la energía de ionización EI (5.8 eV) y la función de trabajo WF (4.37 eV) casi no varían para espesores por debajo de 2.0 nm, mientras que un aumento del espesor de 2.0 nm a 8.0 nm, hace que la EI disminuya en ≈ 0.35 eV y que la WF sufra un cambio de 0.8 eV. La disminución de la EI se atribuye en dicho trabajo a la disminución gradual del ángulo de inclinación molecular con el aumento del espesor.^{26,27}

También se han estudiado propiedades estructurales y electrónicas mediante AFM, XPS/UPS de la adsorción de C8-BTBT-C8 sobre algunas superficies metálicas (tabla 9.1). Las moléculas sobre Ni(100),²⁸ Cu(100)²⁹ y sobre una película de Au(111)/SiO₂²⁴ muestran la existencia de un dipolo de interfase (de 0.43 eV, 0.41 eV y 0.26 eV, respectivamente). En los tres casos se concluye que, en la primera capa las moléculas se adsorben con una disposición horizontal y en la segunda capa verticalmente. La WF disminuye al mismo tiempo que los orbitales moleculares HOMO sufren “band bending” a valores más profundos respecto al EF, a medida que aumenta el espesor de las capas moleculares. La interacción de la superficie metálica con

moléculas orgánicas que contienen azufre en su estructura, suele ser fuerte. A menudo el átomo de S se ubica sobre el Au, por lo que es razonable suponer que la adsorción de C8-BTBT-C8 en Au es lo suficientemente fuerte.^{30,31}

C8-BTBT-C8/	h (Å)	WF (eV)	EI (eV)	HOMO (eV)	WF _{sustrato} (eV)
Au(111)-policristalino ²⁴	0–16	4.29	6.01	1.72	4.55
	16–128	4.29–3.53	6.01–5.43	1.72–1.90	
Ni(100) ²⁸	0–5	4.60	5.90	1.30	5.03
	5–100	4.60–3.39	5.90–5.79	1.30–2.24	
Cu(100) ²⁹	0–5	4.30	5.85	1.55	4.71
	5–100	4.30–3.88	5.85–6.06	1.55–2.18	

Tabla 9.1: Valores publicados en la literatura para deposición de moléculas C8-BTBT-C8 sobre superficies metálicas, donde: h es el espesor de la capa molecular, WF la función de trabajo, HOMO la energía del orbital molecular ocupado de más alta energía, EI es la Energía de ionización. Valores obtenidos mediante XPS/UPS.

Cálculos de primeros principios y DFT, sugieren valores energéticos para el HOMO y LUMO de 5.39 eV y 1.55 eV (para C8-BTBT-C8),² y de 5.33 eV y 1.50 eV para BTBT-C8.¹

En el capítulo anterior, presentamos el estudio del C₆₀F₄₈ sobre superficies metálicas, comentando el interés que despiertan para ser usado como material dopante de tipo **p**, debido a su alta afinidad electrónica (EA \approx 5.4 eV). Por otro lado, los valores tan altos de EI que tienen los derivados de la molécula semiconductor BTBT, hace necesario el uso de una capa de dopantes para la inyección de huecos desde el electrodo (normalmente Au). Esto nos ha motivado a incorporar moléculas C₆₀F₄₈ como dopante molecular en C8-BTBT-C8/Au(111).

En la literatura se han publicado resultados de XPS/UPS, AFM y XRD, en los que se muestran los efectos que tiene la incorporación de C₆₀ sobre C8-BTBT-C8/SiO₂, al actuar como dopante **p** acumulando huecos (h⁺) en la interfase, por ejemplo, elevando el valor energético del HOMO_{C8-BTBT-C8} cerca de la interfase semiconductor/dieléctrico.³² Ante esto, aquí se espera que los efectos de incorporar C₆₀F₄₈ en la hetero-estructura, sean más evidentes por tratarse de un dopante de tipo **p** con un carácter aceptor más acusado y altamente eficiente.³³

Para ello se ha realizado un estudio comparativo de las hetero-estructuras C₆₀F₄₈/C8-BTBT-C8/Au(111), y de la invertida C8-BTBT-C8/C₆₀F₄₈/Au(111), que permitirá conocer cómo la geometría del acoplamiento intermolecular influye en las propiedades electrónicas y morfológicas.

9.2 Resultados STM

9.2.1 BTBT-C8/Au(111)/Mica

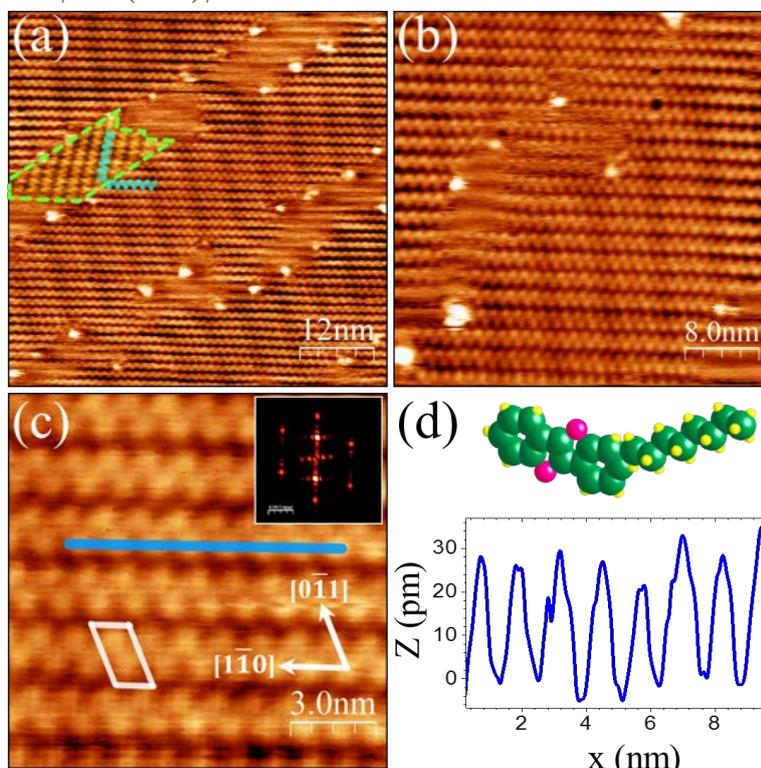


Figura 9.2: Imágenes topográficas STM para 1ML de BTBT-C8/Au(111)/Mica. (a–b) Estructura 2D ordenada, donde los puntos de inflexión de la reconstrucción HB, observable debajo, actúan como centros de nucleación. El área enmarcada en (a) muestra una apariencia distinta de la estructura 2D rotada 80° . (c) Representación de la celda unidad y de las direcciones del sustrato. (d) Corrugación pico a pico medida a lo largo de la línea sobre las moléculas en (c). Parámetros STM: (a–c) $I = 190$ pA, $V_{Bias} = +1.6$ V.

En esta sección, se han plasmado los resultados estructurales experimentales que involucran a la molécula asimétrica de BTBT-C8 ($C_{22}H_{24}S_2$, figura 9.1), depositada sobre la superficie de Au(111)/Mica. La molécula fue sublimada a 122°C durante un tiempo de 10 minutos a RT-UHV. El estudio y análisis STM realizados aquí, demostraron que las moléculas se autoensamblan en una estructura 2D ordenada, con un recubrimiento aproximadamente un poco inferior a 1ML. La figura 9.2 (a–b) muestra que los puntos de inflexión de la reconstrucción HB observable del Au(111) (“bulged–elbows”) actúan como centros de nucleación, donde resaltan pequeños agregados con contrastes brillantes. El área destacada y delimitada mediante la línea punteada de color verde, muestra una apariencia distinta de la estructura 2D rotada 80° que puede ser atribuida a un pequeño dominio con diferente orientación coincidiendo con una rama corta de la HB del sustrato (figura 9.2 (a)). La estructura del ensamblaje BTBT-C8/Au(111)-

Mica tiene una apariencia de filas a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$. La celda unidad estimada es oblicua y tiene dimensiones $(a_{BTBT-C8} \times b_{BTBT-C8}) = (2.08 \pm 0.03 \text{ nm} \times 1.23 \pm 0.03 \text{ nm})$, donde $b_{BTBT-C8}$ está a lo largo de $[\bar{1}\bar{1}0]$ (es decir, en la dirección de primeros vecinos NN del Au(111)). El ángulo entre $a_{BTBT-C8}$ y $b_{BTBT-C8}$ es $60^\circ \pm 3^\circ$, la desviación siendo debida al error en la medida experimental por la presencia de deriva térmica durante la adquisición de la imagen STM (figura 9.2 (c)). Las líneas tienen una corrugación pico a pico de $\approx 29 \text{ pm}$ (figura 9.2 (d)). Como ya se ha comentado la molécula está formada por un núcleo BTBT y un radical octilo de $\approx 0.96 \text{ nm}$ y 1.23 nm , respectivamente (2.19 nm en total).^{34,35} Por lo que, proponemos que las moléculas BTBT-C8 que forman esta primera capa pueden estar adsorbidas con una configuración plana y acostada horizontalmente con un empaquetamiento que optimiza las interacciones van der Waals entre moléculas. Todas las filas tienen la misma apariencia, con lo que las moléculas parecen adoptar una secuencia (Núcleo–Radical)—(Núcleo–Radical). Las direcciones cristalográficas que se indican se determinaron, a nivel local, a partir de la reconstrucción “herringbone” del Au(111) (ver sección 3.2.1) perfectamente visible bajo la capa molecular (figura 9.2 (a)).

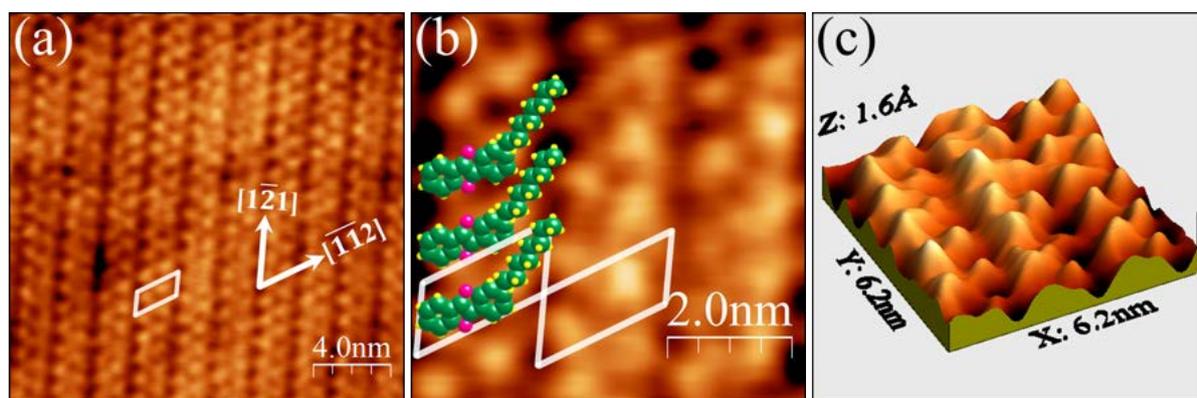


Figura 9.3: Imágenes topográficas STM para 1ML de BTBT-C8/Au(111)/Mica. (a) Estructura 2D ordenada. (b) Ampliación de $(6.2 \text{ nm} \times 6.2 \text{ nm})$ del dominio mostrado en (a), donde se ha plasmado la celda unidad de la estructura. (c) Representación 3D de (b). Parámetros STM: $I = 180 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.3 \text{ V}$.

Como primera aproximación, basándonos en las dimensiones determinadas de la celda unidad y la longitud de la molécula, proponemos que las dos protuberancias visibles dentro de la celda unidad corresponden al núcleo BTBT, una por cada grupo aromático benzotiofeno (C_8H_6S) (figura 9.3 (b)). La anisotropía observada (una protuberancia más alta que otra que se ve muy bien en la imagen 3D de la figura 9.3 (c)), puede interpretarse por el hecho de que, en la molécula, los dos anillos no son equivalentes, estando uno de ellos unido al radical octilo.

9.2.2 BTBT-C8/Au(111)

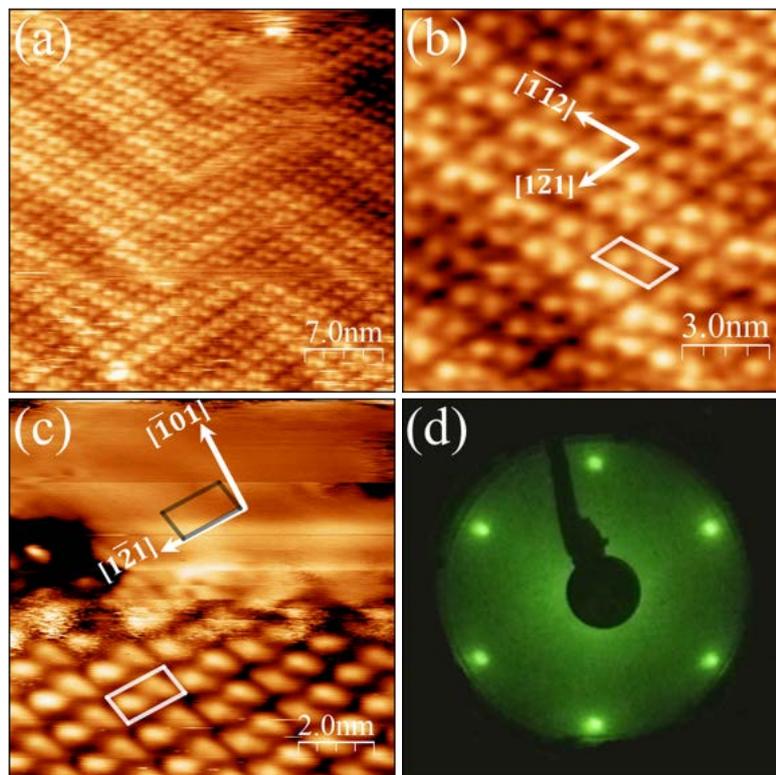


Figura 9.4: Imágenes topográficas STM en BTBT-C8/Au(111). (a) Recubrimiento de 1ML ($34 \text{ nm} \times 34 \text{ nm}$). (b) Estructura 2D ordenada ampliación ($13 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$) del dominio mostrado en (a), donde se ha plasmado la celda unidad de la estructura y direcciones del Au(111). (c) Recubrimiento $< 1\text{ML}$, dominio de moléculas BTBT-C8 coexistiendo con una zona de Au(111) limpio. (d) Imagen LEED del Au(111) limpio. Parámetros STM: (a, b) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +2.0 \text{ V}$. (c) $I = 200 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.0 \text{ V}$.

En esta sección presentamos los resultados de la adsorción de BTBT-C8 sobre un monocristal de Au(111). La temperatura de la celda de sublimación del BTBT-C8 fue $\approx 120^\circ\text{C}$, con un tiempo de exposición para la adsorción de 10 minutos (similar a la utilizada sobre Au(111)/Mica). Las imágenes STM muestran una estructura 2D ordenada auto-ensamblada con una configuración plana y horizontal (“lyving-down”) para un recubrimiento superficial cercano a 1ML (figura 9.4 (a)). Si bien a nivel local, no se esperaría una importante diferencia con el caso del sustrato Au/Mica, lo cierto es que el ensamblaje de BTBT-C8 sobre Au(111) da como resultado una estructura similar a la ya descrita pero cuya celda unidad tiene dimensiones $a_{BTBT-C8} = 2.05 \pm 0.03 \text{ nm}$, $b_{BTBT-C8} = 1.23 \pm 0.03 \text{ nm}$. Las direcciones de los parámetros de la celda unidad son $[\bar{1}\bar{1}2]$ y $[1\bar{2}1]$, respectivamente (figura 9.4 (b)) como en el caso Au/Mica descrito en 9.2.1.

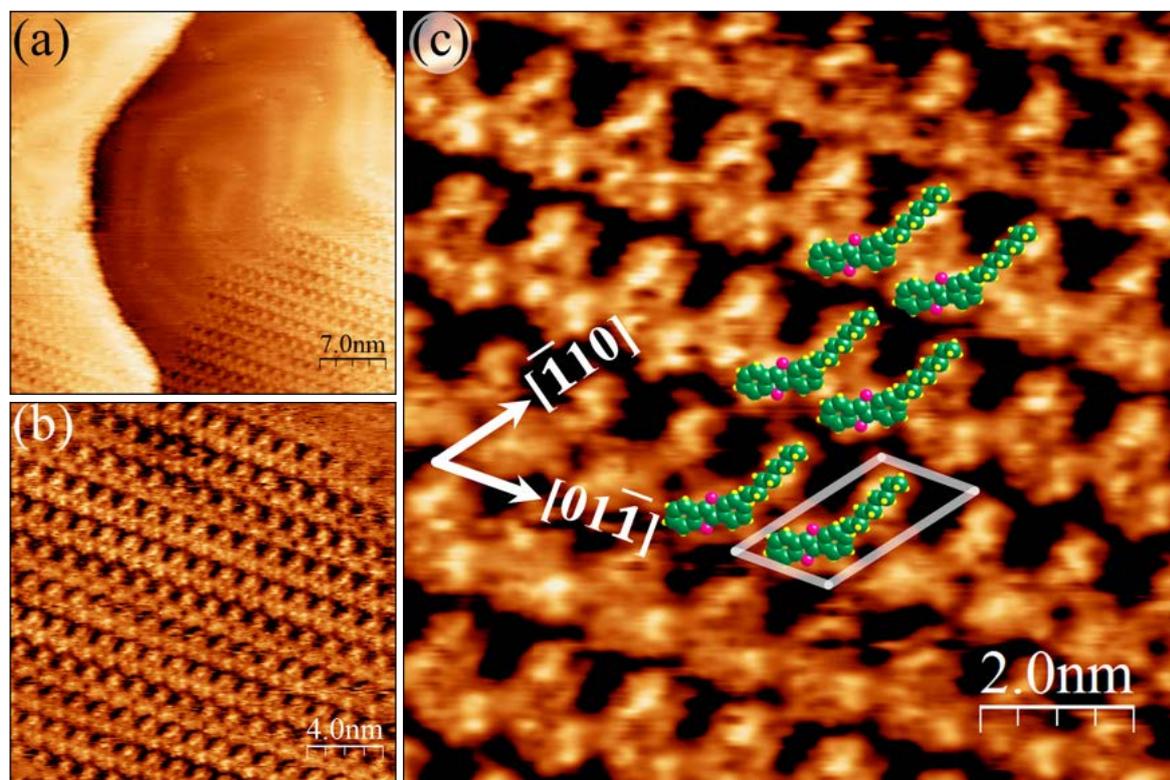


Figura 9.5: Imágenes topográficas STM de BTBT-C8/Au(111). (a) Recubrimiento $< 1\text{ML}$ ($40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$). (b) Barrido en la zona inferior derecha (estructura 2D ordenada, $13\text{ nm} \times 13\text{ nm}$) de (a). (c) Ampliación ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$) donde se ha plasmado la celda unidad de la molécula y direcciones del Au(111). Parámetros STM: (a-c) $I = 200\text{ pA}$, $V_{\text{Bias}} = +1\text{ V}$.

La figura 9.5 (a) muestra un recubrimiento por debajo de 1ML , donde al realizar un barrido sobre la estructura ordenada 2D (figura 9.5 (b)) del área inferior derecha, se encontró una celda unidad con parámetros de red $a_{\text{BTBT-C8}} = 2.23 \pm 0.03\text{ nm}$, $b_{\text{BTBT-C8}} = 1.22 \pm 0.03\text{ nm}$, en las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[01\bar{1}]$, respectivamente (figura 9.5 (c)). Estos valores son ligeramente mayores a los antes estimados ($\Delta \approx 0.11\text{ nm}$), en el caso de la monocapa (figura 9.4), lo que puede ser explicado por una menor inclinación de las moléculas a causa de las débiles interacciones intermoleculares (Van der Waals) entre las moléculas y el sustrato a baja densidad. La presencia de moléculas móviles a temperatura ambiente sobre la superficie, indica que tanto la interacción molécula-molécula como molécula-sustrato son relativamente débiles. Por último es importante destacar, que en la figura 9.5 (c) de alta resolución se puede distinguir puntos o protuberancias a los que se ha superpuesto las moléculas, proponiendo una posible disposición del orden molecular.

9.2.3 BTBT-C8/Cu(111)

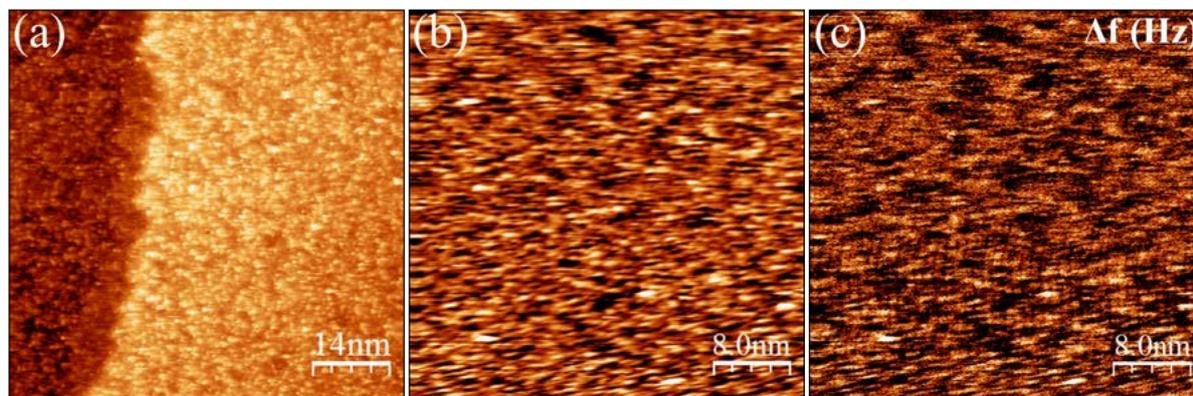


Figura 9.6: (a) Imagen topográfica STM de BTBT-C8/Cu(111) donde se observa claramente moléculas adsorbidas sobre una terraza típica de Cu(111) sin ningún orden molecular ($70 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$). (b) Imagen del sistema luego de someterse a un post-calentamiento a 60°C durante 10 minutos. (c) Imagen del canal Δf de (b). Parámetros STM: (a) $I = 353 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.0 \text{ V}$. (b, c) $I = 249 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +0.7 \text{ V}$.

Al depositar las moléculas BTBT-C8 sobre la superficie de Cu(111), bajo las mismas condiciones que sobre Au(111) ($T_{subl.} = 122^\circ\text{C}$ durante 10 minutos), ni las imágenes STM a corriente constante (figuras 9.6 (a, b)), ni las del cambio de frecuencia (figuras 9.6 (c)), adquiridas simultáneamente, mostraron orden alguno. La adquisición de las imágenes 9.6 (b, c) fueron realizadas después de someter la muestra a un post-calentamiento de 60°C durante 10 minutos. Sin embargo, no fue posible obtener áreas extensas ordenadas sobre la superficie. Aunque vale la pena mencionar que al reducir el tiempo de exposición de las moléculas BTBT-C8 a la superficie entre 5–7 minutos, se observaron pequeñas áreas con orden local con una estructura de líneas sobre las terrazas monoatómicas del Cu(111) con dimensiones no superiores a $13 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$ (figuras 9.7 (a, b)), que en el canal de Δf mostraban claramente una distinta interacción (figura 9.7 (c)). La separación entre protuberancias es de aproximadamente $0.95 \text{ nm} \times 1.45 \text{ nm}$, con un error de $\pm 0.05 \text{ nm}$, en las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[\bar{1}01]$, determinadas desde la imagen LEED de la superficie (recuadro superior derecha en (a)). El pequeño valor de esta separación parece indicar que corresponde a la distancia entre protuberancias dentro de la celda unidad. Lamentablemente, estos datos no fueron reproducibles, concluyendo que, en general y en las condiciones aquí estudiadas, las moléculas de BTBT-C8 en Cu(111) no adoptan un buen ordenamiento.

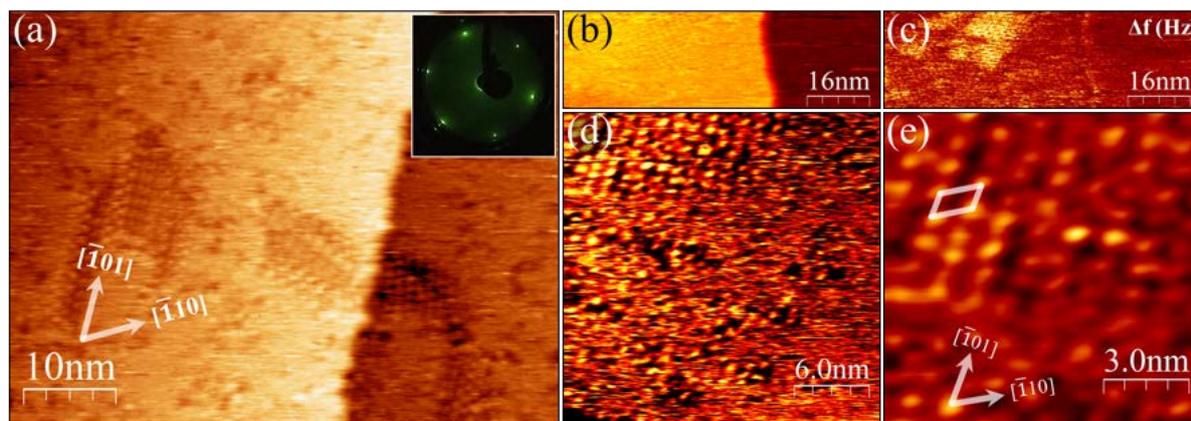


Figura 9.7: (a, b) Imágenes STM de topografía moléculas BTBT-C8 en Cu(111), con una disposición ordenada de pequeñas islas sobre la terraza de Cu(111). Recuadro en (a): LEED de la superficie limpia de Cu(111). (c) Imagen de cambio de frecuencia de la misma área que (b). (d, e) Ampliaciones que muestran en detalle el orden, celda unidad y direcciones del sustrato. Parámetros STM: (a) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +2.1$ V. (b, c) $I = 400$ pA, $V_{Bias} = +1.0$ V. (d, e) $I = 400$ pA, $V_{Bias} = +1.6$ V.

9.2.4 C8-BTBT-C8/Au(111)

Pasamos ahora a describir la deposición de la molécula simétrica C8-BTBT-C8 ($C_{30}H_{40}S_2$, figura 9.1), sobre un monocristal de Au(111). Las primeras imágenes STM muestran que las moléculas se autoensamblan en una estructura rectangular 2D ordenada, con una apariencia de filas dobles como se observa en la figura 9.8 (a). Realizando una ampliación de $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ (recuadro en (a)) se estiman los parámetros de red de celda unidad en $a_{C8-BTBT-C8} = 4.73 \pm 0.03 \text{ nm}$ y $b_{C8-BTBT-C8} = 0.80 \pm 0.03 \text{ nm}$, siguiendo las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$, respectivamente (figura 9.8 (b)). Simultáneamente se ha adquirido la imagen Δf que corrobora las dimensiones de la celda unidad, donde a valores positivos Δf (+mHz) corresponden a valores menos altos en topografía (-pm) (figura 9.8 (b, c)). La distancia entre dos protuberancias en las filas es $\approx 0.9 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Cabe comparar las dimensiones obtenidas para la celda unidad sobre la superficie metálica con la de su estructura cristalina en el volumen y reportada para películas sobre SiO_2 .³⁴ En la superficie del óxido, las moléculas adoptan una postura vertical, formando planos paralelos a la superficie (estructura de lamelas con distancia interplanar de 2.92 nm que coincide con la longitud de cada molécula). Dentro de los planos las moléculas se empaquetan lateralmente a distancias 0.59 nm y 0.79 nm. Este último valor concuerda perfectamente con la distancia lateral entre moléculas de $\approx 0.8 \text{ nm}$ que medimos sobre Au(111). Por otro lado, el tamaño de la celda unidad a lo largo del eje molecular de 4.73 nm, sobre la superficie, es muy superior a

la distancia interplanar en el sistema lamelar. Para explicar esta diferencia, hay que invocar al efecto de la superficie capaz de estabilizar estructuras no existentes en el material volúmico. El hecho de que en el plano la celda unidad a lo largo del eje molecular sea 4.7 nm (mayor que una molécula extendida pero menor que dos) parece indicar que existe un determinado grado de interdigitación o solape entre las cadenas alcano en esa dirección. Dado que la longitud de la molécula es de unos 3 nm, tal solape puede involucrar en torno a media cadena alcano como se indica en el modelo propuesto en el esquema derecho de la figura 9.8 (d). Esta disposición de las moléculas, con los anillos BTBT paralelos (verde claro) o con un ligero giro (verde oscuro) a la superficie en filas contiguas, también puede explicar la imagen de Δf (figura 9.8 (c)). Sin embargo, como vamos a ver a continuación, otras configuraciones son posibles.

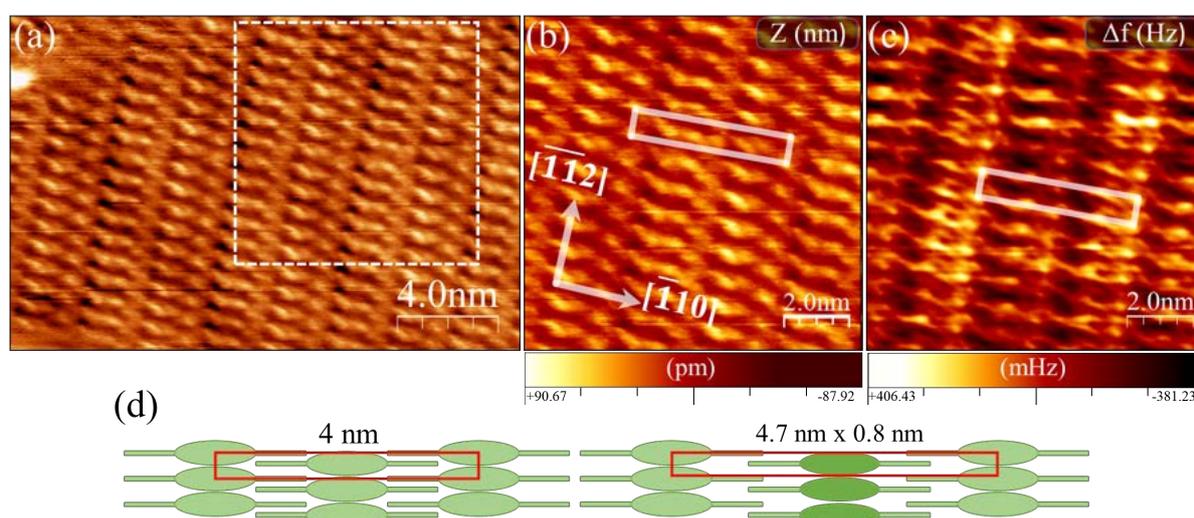


Figura 9.8: Imágenes STM en C8-BTBT-C8/Au(111). (a) Recubrimiento $< 1\text{ML}$ ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$). (b) Ampliación ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$) del recuadro en (a) donde se superponen la celda unidad de la molécula y las direcciones del Au(111). (c) Imagen simultánea de Δf (Hz) ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$). (d) Modelo propuesto para la interdigitación o solape de las moléculas sobre la superficie. Diferente grado de interdigitación da lugar a diferente longitud de la celda unidad. Diferente orientación de los anillos del BTBT dan lugar a diferente anchura de la celda unidad. Parámetros STM: $I = 200\text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.8\text{ V}$.

Como ya se ha visto anteriormente (y es de esperar para redes rectangulares sobre substratos (111)) las figuras 9.9 (a–c) muestran dominios rotados 60° en las direcciones $[\bar{1}\bar{2}1]$ y $[\bar{1}\bar{1}2]$, destacados mediante recuadros verdes y amarillos en la imagen de topografía (figura 9.9 (a)). En las fronteras entre dominios se ven inestabilidades asociadas a moléculas móviles. La imagen Δf muestra que, en ambos dominios, la interacción punta–muestra y la corriente medida son similares, salvo pequeñas diferencias debido a la orientación relativa con respecto del barrido (recuadros en las figuras 9.9 (b, c)), como se espera para dominios estructuralmente

equivalentes. Por otra parte, sobre las moléculas móviles, la interacción es de signo contrario y va acompañada de un cambio en el mapa de corriente (zonas de contraste oscuro en figuras 9.9 (b) e intermedio en (c)).

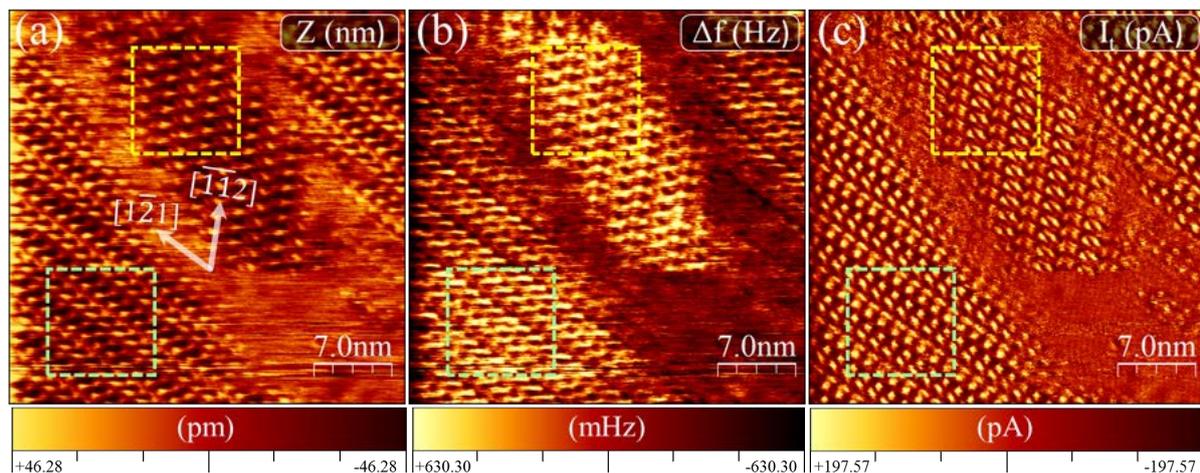


Figura 9.9: Imágenes SPM ($35 \text{ nm} \times 35 \text{ nm}$) en C8-BTBT-C8/Au(111), con recubrimiento $\approx 1\text{ML}$. Imágenes de: topografía z (a), del Δf de oscilación de la punta STM en la imagen (b), e imagen de la I_t (c), adquiridas simultáneamente. Los recuadros verdes y amarillos indican dominios rotados 60° . Parámetros STM: $I = 182 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.8 \text{ V}$.

Se muestran ampliaciones correspondientes a dos dominios rotados 60° en la figura 9.10. La distancias entre dos protuberancias en la filas son las mismas que las descritas en la figura 9.8 (c) y adscritas a los anillos que forman el BTBT. Los valores más altos en topografía, se corresponden con valores más negativos (menos repulsivo) en el canal Δf .

Con el tiempo dominios de una orientación crecen a costa de los otros, tal que prevalece una única orientación. En este caso, el dominio orientado en las direcciones $[2\bar{1}\bar{1}]$ y $[\bar{1}2\bar{1}]$ (figura 9.10 (b)). Imágenes de alta resolución (9.11 (a, c) adquiridas a dos voltajes, $+0.8 \text{ V}$ y $+1.9 \text{ V}$), confirman que las dimensiones de la celda unidad son $\approx 4 \pm 0.1 \text{ nm} \times 1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$, observadas también en sus respectivas imágenes Δf (figura 9.11 (b, d)). Independientemente del voltaje aplicado, ambas imágenes de topografía (figuras 9.11 (a, c)) tienen un aspecto similar, donde las dos protuberancias presentan una diferente orientación en filas adyacentes. Por su parte, en el canal de Δf (figuras 9.11 (b, d)) la diferencia entre filas adyacentes se hace más notable para el voltaje $+1.9 \text{ V}$, hasta el punto de presentar un contraste opuesto, haciendo aún más evidente el tamaño de la celda unidad a lo largo de $[2\bar{1}\bar{1}]$. También en esta dirección, la distancia entre dos protuberancias dentro de la celda unidad es de $\approx 0.9 \pm 0.1 \text{ nm}$, de nuevo en acuerdo con lo esperado para los anillos del BTBT. Las dimensiones obtenidas están, sin embargo, lejos de coincidir con los valores publicados para la misma molécula sobre grafeno o sobre MoS_2 ,

donde el espaciado entre filas es ≈ 2.5 nm con una periodicidad de 0.7 nm a lo largo de ellas. Como se ha comentado anteriormente, la variedad de estructuras observadas en la superficie puede interpretarse en términos del grado de interdigitación entre las cadenas octilo y de la orientación relativa de los anillos aromáticos BTBT en moléculas adyacentes. En el caso de la figura 9.11 la observación de líneas alternadas con mayor y menor interacción punta–muestra en la imagen de Δf (figura 9.11 (d)) apunta a una misma orientación de los anillos a lo largo de las filas pero diferente, sin que podamos determinar como, en el sentido perpendicular a ellas.

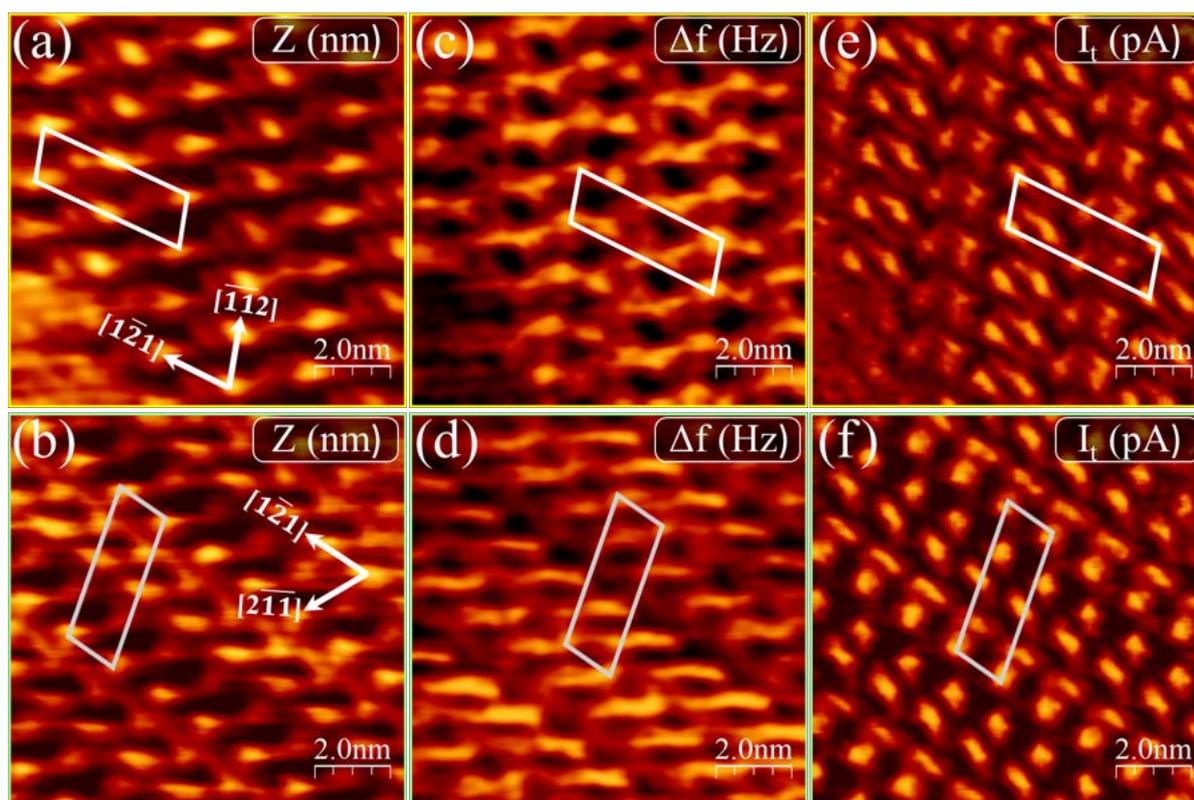


Figura 9.10: Imágenes SPM ampliadas ($10.3 \text{ nm} \times 10.3 \text{ nm}$) de los dominios rotados 60° del sistema C8-BTBT-C8/Au(111), mostrado antes en la figura 9.9.

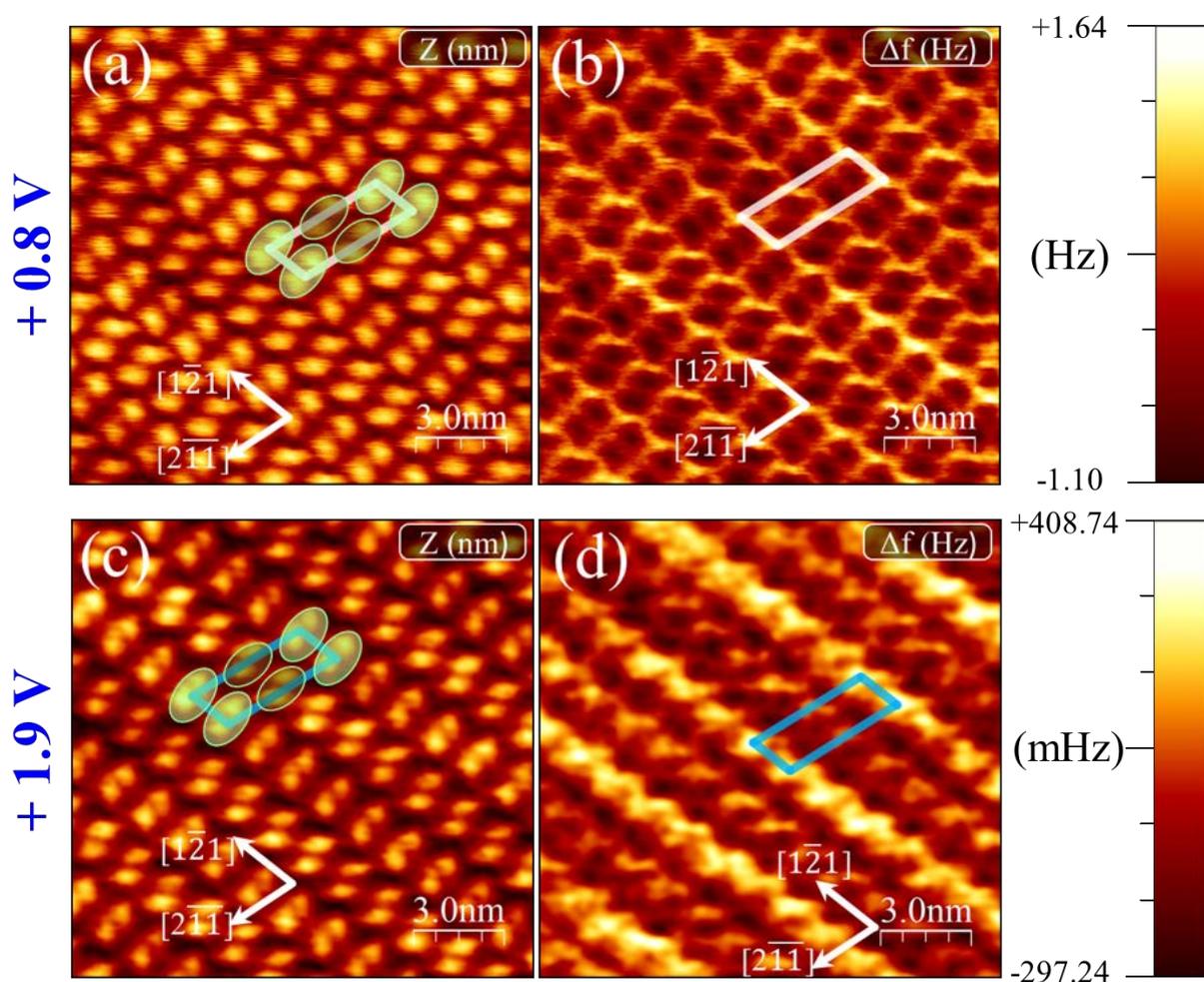


Figura 9.11: (a, c) Imágenes STM ($15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$) de topografía, en donde se marcan las direcciones de la superficie y donde la distancia entre dos protuberancias en las filas es $\approx 0.9 \pm 0.1 \text{ nm}$. (b, d) Imágenes del canal de los Δf , para 1ML de C8-BTBT-C8/Au(111). Parámetros STM: (a, b) $I = 392 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +1.9 \text{ V}$. (c d) $I = 286 \text{ pA}$, $V_{Bias} = +0.8 \text{ V}$.

9.2.4.1 Efecto del V_{bias} Sobre Imágenes STM

En la sección anterior se han visto diferencias en la interacción punta–muestra para dos valores de V_{bias} positivo sin que, hasta el momento, se haya hecho ninguna argumentación espectroscópica. Ahora bien, es interesante analizar el caso en que el voltaje de polarización (V_{bias}) negativo está en resonancia con el HOMO de la molécula, localizado en el núcleo BTBT.^{1,27,36} El valor publicado para el HOMO de C8–BTBT–C8 sobre una película delgada de Au es $\approx -1.72 \pm 0.1 \text{ eV}$ ²⁴ (respecto del nivel de Fermi) de acuerdo con el obtenido en esta tesis, entre -1.75 eV y -1.85 eV por UPS para BTBT-C8/Au(111)/Mica, ver sección 9.3.5. Aunque con algunas diferencias en función del voltaje que comentaremos a continuación, las dos protube-

rancias adscritas a cada BTBT (figura 9.11) aparecen como una única de mayor tamaño en las imágenes de la figura 9.12 debido a una menor resolución por un cambio de punta. De tal manera, para un mismo voltaje, moléculas de filas adyacentes tienen similar aspecto en topografía. Sin embargo, la diferencia entre ellas se hace evidente en las imágenes de Δf . El cambio de V_{bias} de +1.81 V a -1.81 V, ocasiona un cambio notable en la apariencia entre las imágenes 9.12 (a, b) y sus correspondientes imágenes de Δf (a', b'), mientras que pasar de +1.41 V a -1.41 V, no ocasiona cambios significativos en la apariencia entre las imágenes 9.12 (c, d) y sus correspondientes imágenes de Δf (c', d'). El cambio que se observa al pasar de +1.81 V a -1.81 V, es debido a la resonancia con el HOMO y está acompañado por un diferente mapa de Δf . Se detectan regiones de diferente interacción asociadas a los núcleos BTBT que reflejan de una manera clara la celda unidad de la estructura. Estas zonas han sido observadas también en condiciones de altura constante, como se presentan en el siguiente punto.

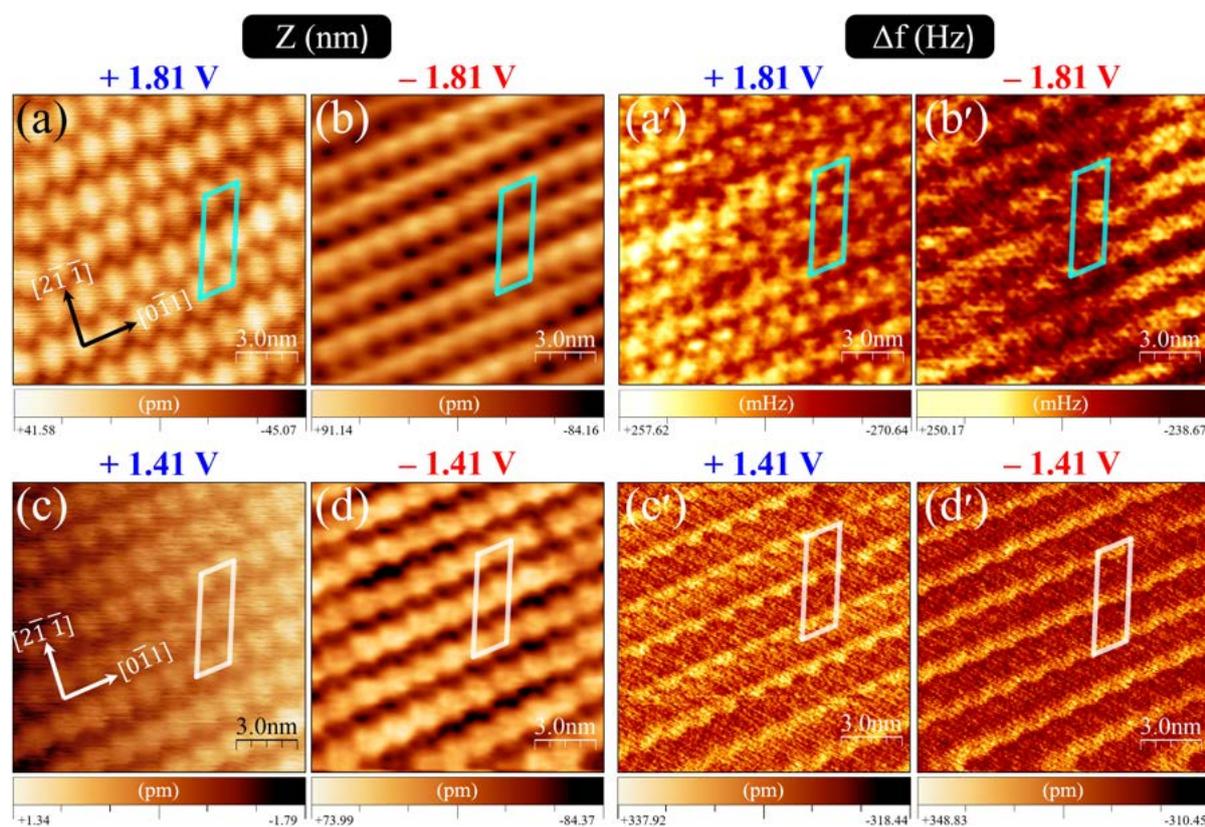


Figura 9.12: Imágenes de topografía a V_{bias} positivos (a, c) y negativos (b, d) y sus respectivas imágenes en el canal de cambio de frecuencia Δf (a', b') y (c', d'), respectivamente. Las imágenes tienen dimensiones de 14 nm \times 14 nm. Parámetros STM: (a, b) $I = 392$ pA, $V_{Bias} = \pm 1.81$ V. (c, d) $I = 406$ pA, $V_{Bias} = \pm 1.41$ V.

9.2.4.2 Imágenes a Altura Constante (h_{cte})

Las imágenes mostradas en la figura 9.13 fueron adquiridas en modo FM-AFM a altura constante con $V_{bias} = \pm 1.71$ V. Se observan imágenes muy claras para un recubrimiento en el que coexisten zonas de moléculas sobre la superficie, separadas de áreas de Au(111) limpio coincidiendo con la presencia de un escalón del sustrato. El defecto presente en la superficie (círculo punteado) sirve como marca para comparar un área (o coordenadas) común para todas las imágenes. Las imágenes 9.13 (a–b) ponen de manifiesto que a un $V_{bias} = -1.71$ V (+1.7V), la I_t es mayor (menor) sobre la superficie de Au. Sin una notable dependencia con el signo del voltaje, se observa que sobre la película de moléculas la interacción es mayor (en régimen repulsivo). Debido a que a este voltaje se está en resonancia con el HOMO de las moléculas (e^- van desde la muestra a la punta) se corrobora el argumento de que las protuberancias brillantes corresponden a los núcleos BTBT donde está localizado el HOMO (ver figura 9.1).

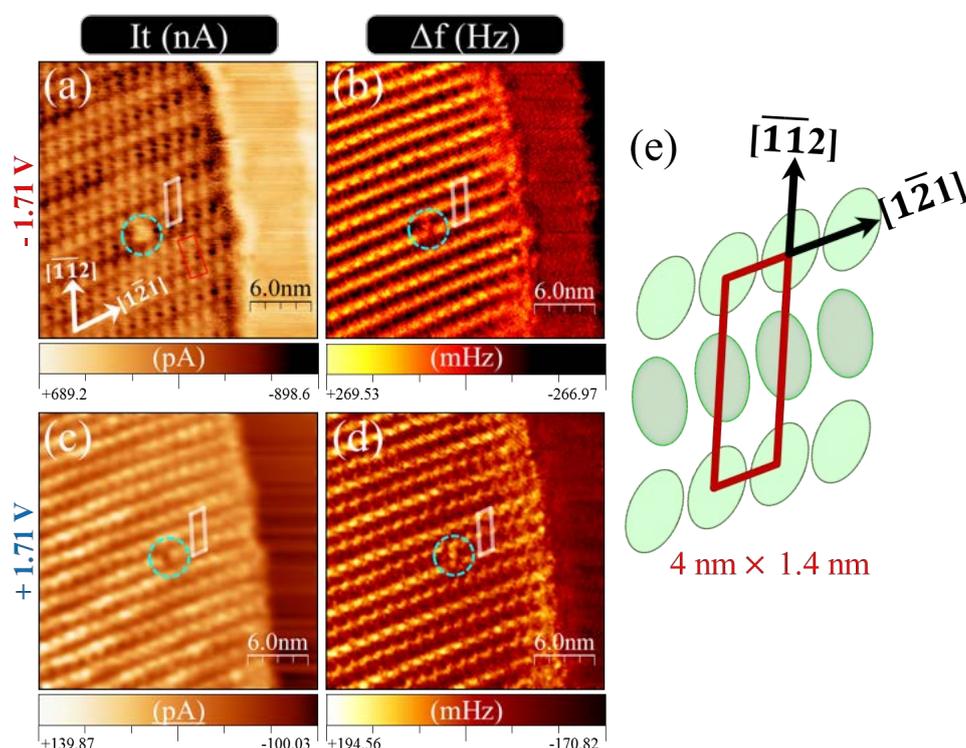


Figura 9.13: Imágenes STM a altura constante en modo de FM-AFM. (a, c) Imágenes del canal de corriente. (b, d) Imágenes del canal Δf . (e) Modelo propuesto para la disposición de las moléculas. Cada par de imágenes (a, b) y (c, d) se adquirieron simultáneamente y tienen dimensiones de $27 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$. Parámetros FM-AFM: $A_{osc.} \approx 200 \text{ pm}$, $\Delta f_0 = 230 \text{ mHz}$, $I = 420 \text{ pA}$, $V_{Bias} = \pm 1.71 \text{ V}$.)

Aunque a partir de estos datos no es posible saber la configuración de las moléculas en la celda unidad, el análisis combinado de STM y FM-AFM indica alguna diferencia estructural en filas adyacentes representadas por diferente color en la figura 9.13 (e) y que el empaquetamiento induce interdigitación o solape de las cadenas octilo.

9.2.5 $C_{60}F_{48}$ /BTBT-C8/Au(111)

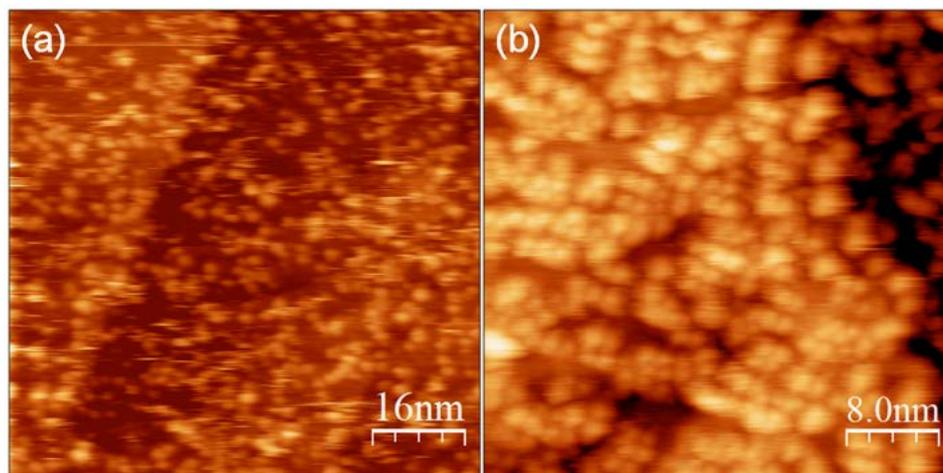


Figura 9.14: Imágenes STM de moléculas $C_{60}F_{48}$ /BTBT-C8 sobre: una película policristalina de Au(111)-mica (80 nm \times 80 nm) (a), y sobre un monocristal Au(111) (40 nm \times 40 nm) (b). Parámetros STM: (a) $I = 250$ pA, $V_{Bias} = +1.5$ V. (b) $I = 200$ pA, $V_{Bias} = +1.9$ V

Dando un paso más en la preparación de heteroestructuras orgánicas donador/aceptor, se ha intentado obtener una estructura ordenada de las moléculas $C_{60}F_{48}$, por deposición sobre una monocapa de BTBT-C8/Au(111). Desgraciadamente, no ha sido posible obtener imágenes STM, que muestren la coexistencia de fases ordenadas de ambas moléculas. Las imágenes topográficas de STM obtenidas hasta ahora solo han mostrado estructuras desordenadas.

9.3 Resultados de Espectroscopias XPS/UPS y NEXAFS

En general, la orientación de moléculas en películas (monocapa y multicapa) sobre superficies depende del balance relativo entre las interacciones molécula-substrato e interacciones molécula-molécula.³⁷ En concreto, las moléculas aromáticas, tienden a adoptar configuraciones con los anillos paralelos a la superficie sobre sustratos metálicos. Tras una primera capa de moléculas tumbadas, la influencia del sustrato se ve reducida y la interacción entre moléculas determinará el modo de crecimiento de las sucesivas capas. Por ejemplo, si la interacción π - π es fuerte, las moléculas tienden a orientarse de forma inclinada o vertical,^{20,38-40} lo que conlleva a estructuras estables, típicas del material orgánico en volumen. En esta sección se combinan medidas de espectroscopias XPS/UPS y NEXAFS, usando radiación sincrotrón, para analizar

el crecimiento y la orientación de las moléculas C8-BTBT-C8 sobre Au(111) en función del recubrimiento.

9.3.1 C8-BTBT-C8/Au(111)

La figura 9.15 (a) muestra los espectros XPS de la región Au4f para varios recubrimientos de C8-BTBT-C8 sobre la superficie de Au(111). Como se espera, los picos centrados en 87.6 eV y 84 eV ($\Delta = 3.6$ eV) correspondientes a las transiciones $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$, se atenúan progresivamente por el aumento del recubrimiento superficial.

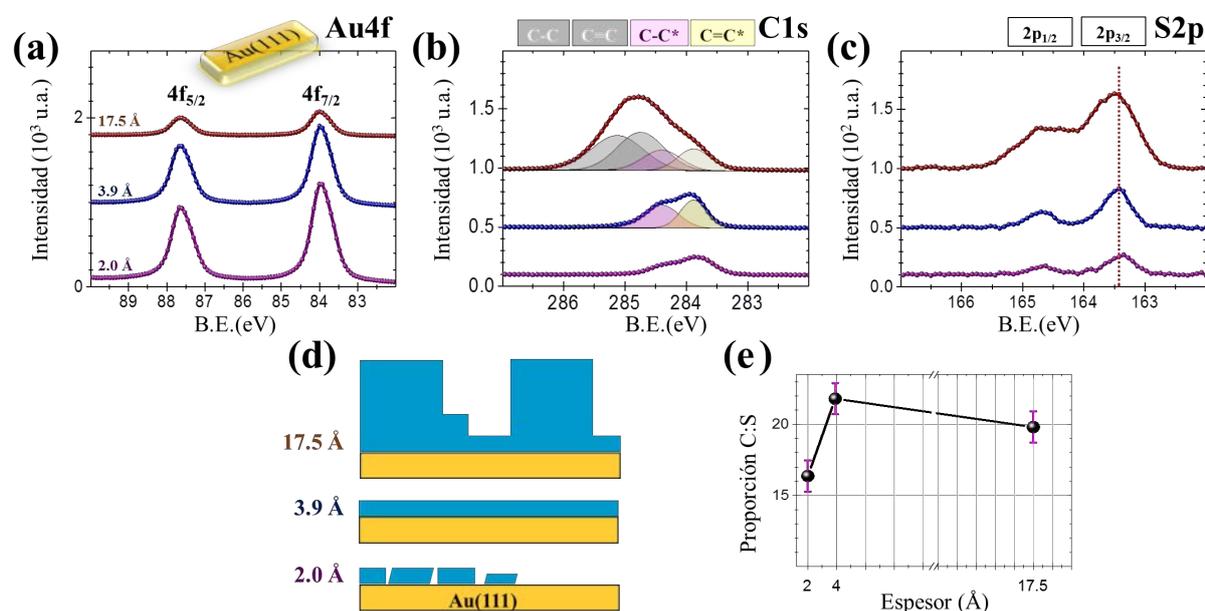


Figura 9.15: Espectros XPS de los niveles profundos: Au4f (a), C1s (b) y S2p (c) para tres diferentes recubrimientos (2.0 Å, 3.9 Å y 17.5 Å) de C8-BTBT-C8 sobre Au(111). La energía de fotón en todos los casos es $h\nu = 415$ eV. Los ajustes de (b) incluyendo BE, intensidad (área) y anchura (w) se dan en el texto en términos de las componentes sp^2 (C-C) y sp^3 (C=C) presentes en BTBT-C8. Esquema del crecimiento (d). Para cada recubrimiento, la proporción C:S (e) ha sido estimada a partir de las áreas C1s/S2p y teniendo en cuenta los correspondientes factores de estructura atómica ($AFS_{C1s} = 0.296$, $AFS_{S2p} = 0.570$).

Todos los espectros C1s de la figura 9.15 (b) muestran clara asimetría con la contribución de más de una componente. Antes de analizar estos resultados, y para la interpretación de los mismos, tenemos en cuenta varias consideraciones. En primer lugar, la existencia de dos tipos de entornos mayoritarios de los átomos de C en C8-BTBT-C8: sp^2 en los anillos aromáticos y sp^3 en las cadenas octilo. Es sabido que los enlaces C-C presentan una BE ≈ 0.6 – 0.7 eV superior a la de los C=C, dependiendo de la molécula concreta.^{41–44} En segundo lugar, la intensidad relativa de estas contribuciones debe coincidir con la cantidad de átomos en uno y otro entorno

que hay en la molécula. Ya que en C8-BTBT-C8 ($C_{30}H_{40}S_2$), más de la mitad de los C están formando las cadenas ($2 \times 8C$), el cociente de intensidades debe ser $\approx 16/14=1.14$. Tanto la diferencia en BE como el cociente de intensidades han sido verificados en el marco de otra tesis doctoral de nuestro grupo (Adara Babuji). Para ello, se han realizado medidas XPS para tres derivados de BTBT donde la relación entre C-C y C=C es diferente (C8-BTBT-C8, BTBT-C8 y DPh-BTBT). Las moléculas fueron depositadas en el SiO_2 nativo de Si(100).

Aunque no se resuelven separadamente, los espectros para 2 \AA ($\approx 0.5ML$) y 3.9 \AA ($\approx 1ML$) constan de dos componentes que, en una primera instancia denominamos como LBE y HBE, por las expresiones en inglés de baja y alta energía de ligadura (Low and High Binding Energy). La intensidad de los picos LBE y HBE aumenta hasta completar 1ML, pero su intensidad relativa se mantiene constante. En la figura representamos el ajuste realizado para la ML (espectro azul) mediante funciones analíticas adecuadas (Pseudo Voigt). El ajuste con dos picos proporciona un acuerdo excelente: uno a HBE (BE = 284.4 eV, $w = 0.66$ eV) y otro a LBE (BE = 283.9 eV, $w = 0.5$ eV). La relación de áreas del ajuste es de ≈ 1.1 . Por tanto, es adecuado interpretar estas dos componentes como debidas a cadenas octilo (HBE) y anillos aromáticos (LBE) en la proporción esperada. Ahora bien, el pico LBE tiene una BE particularmente baja si se compara al atribuido a los enlaces C=C (~ 284.5 eV),⁴⁵⁻⁴⁷ medido en otros sistemas molécula-superficie, incluido C8-BTBT-C8/ SiO_2 sobre sustratos no metálicos.¹² En este sentido, hacemos notar que BE por debajo de 284 eV suelen asociarse a la interacción de anillos con el metal⁴⁸ pero también pueden deberse al efecto conocido como “hole screening”, por el cual el hueco creado en un nivel de energía, durante el proceso de fotoemisión, es apantallado por el metal. De tal manera, el fotoelectrón emitido posee mayor energía cinética (menor BE).⁴⁹ En estos términos, los niveles C1s de aquellas moléculas o partes de la molécula que estén más próximas o más alejadas de la superficie del metal presentarán una menor o mayor BE, debido a un mayor o menor apantallamiento, respectivamente. Este efecto afecta a moléculas de la primera capa, en contacto con la superficie. Efectos añadidos como variaciones en BE según el sitio de adsorción de la molécula, su deformación sobre la superficie o por el posible daño causado durante los experimentos, quedarían reflejados en la anchura de los picos. Dada la dificultad de separar los diferentes efectos, englobamos todo denominando C-C* y C=C* a las componentes HBE y LBE de la primera capa (espectro azul de figura 9.15 (b)).

Para recubrimientos por encima de la monocapa, y como consecuencia tanto de la falta de apantallamiento (hole screening) como por la diferente configuración adoptada por las moléculas a medida que el material se apila (ver datos NEXAFS), los niveles C1s de moléculas en capas sucesivas tienen mayor BE que para la monocapa. De tal manera, para 17.5 \AA (equivalente a 4ML) se tiene un espectro (marrón en la figura 9.15 (b)) constituido por cuatro componentes. La intensidad de las dos componentes, C-C* y C=C*, de la primera capa, está atenuada por

las capas superiores. El resto de las capas, alejadas de la superficie metálica, contribuyen a las dos componentes C-C (BE = 285.12 eV, $w = 1$ eV) y C=C (BE = 284.74 eV, $w = 0.9$ eV). La relación de áreas sigue siendo ~ 1 , manteniendo básicamente la estequiometría de la molécula. La mayor anchura observada para estos picos, respecto de la primera capa, es consecuencia de la distribución de configuraciones o cambio de ángulo de inclinación en diferentes capas.

Los datos STM de la figura 9.4 (c) muestran que, antes de completarse la 1^a capa, a RT hay moléculas móviles en la superficie. Esta observación, los datos XPS y NEXAFS (ver abajo), son compatibles con un escenario en el que diferentes moléculas estarían mayoritariamente paralelas a la superficie, pero podrían presentar diferentes orientaciones (de los ejes longitudinal y transversal) respecto a ella o tener solo partes (una de las cadenas) en contacto con el metal. Para 17.5 Å, las componentes C-C y C=C del C1s aparecen formando un pico ancho a mayor BE, y aún es posible observar la intensidad atenuada de la capa en contacto con el sustrato.

Los espectros correspondientes a los niveles S2p (figura 9.15 (c)), muestran las dos componentes (doblete) típicas del efecto de separación de niveles debido a la interacción espín-orbital en elementos y compuestos de azufre. Normalmente el pico S2p_{3/2} se ubica en 164.0 eV con un $\Delta = 1.18$ eV, respecto a la componente S2p_{1/2}.⁴¹ La evolución en función del recubrimiento es la esperada. Se puede observar que para alto recubrimiento (17.5 Å), la intensidad aumenta notablemente y el espectro necesariamente contiene dos dobletes, el segundo a mayor BE debido a las capas superiores. Aunque es imposible resolver dichos dobletes, se observa que el mínimo entre picos no queda bien resuelto y la posición del máximo aparece corrida.

La figura 9.15 (d) muestra un esquema del crecimiento. Como se verá a continuación, el análisis de intensidades es lamentablemente aún más complicado en un sistema como el que se estudia, debido a la indeterminación y posible variabilidad de la configuración que pueden presentar las moléculas C8-BTBT-C8 en diferentes capas. En este sentido, llamamos la atención sobre el hecho de que las propias cadenas son susceptibles de adoptar muy diversas configuraciones (paralelas o formando ángulo) respecto del cuerpo aromático plano, pero también entre sí (paralelas o no). Estas configuraciones pueden variar según cambie el balance entre interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato, al cambiar la distancia al metal cuando aumenta el espesor. Todos estos factores y sus contribuciones son muy difíciles de considerar cuantitativamente en los espectros de fotoemisión.

Como se desprende de lo anterior, es difícil dar una interpretación unívoca a partir de los datos XPS. Ahora bien, conviene contextualizar los resultados de la figura 9.15 respecto a sistemas similares. Hasta el momento, solo tres de los trabajos encontrados aportan datos XPS para el crecimiento de C8-BTBT-C8/metal. De ellos, solo dos corresponden a sustratos monocristalinos, en concreto Cu(100) y Ni(100), mientras que un estudio sobre Au se refiere

a películas delgadas policristalinas Au/mica. En los tres casos, las medidas son realizadas con equipos experimentales estándar, de menor resolución que las presentadas en esta tesis. En cualquier caso, es interesante comparar la BE y anchura (w) del pico C1s de esos estudios, para recubrimientos similares a los analizados aquí. Para el sistema C8-BTBT-C8/Cu(100),²⁹ se observa un corrimiento desde BE = 284.8 eV ($w = 1.65$ eV) para 4-8 Å hasta BE = 285.02 eV ($w = 1.5$ eV) para 16 Å. En C8-BTBT-C8/Ni(100),²⁸ BE = 284.92 eV ($w = 1.5$ eV) para el rango 8-10 Å. Considerando las diferencias experimentales, hay un acuerdo razonable con el valor de BE = 285.12 eV ($w = 1$ eV) para la envolvente del espectro obtenido aquí para 17.5 Å. Por otra parte, en todos los casos, incluido el nuestro, los picos se corren a mayor BE en función de la cantidad de C8-BTBT-C8 depositada en el metal. Hecho que, al igual que en otros sistemas molécula/metal, se interpretan en términos de orientación molecular (de tumbada a vertical)²⁴ y en el caso de Au/mica con un claro aumento del desorden de la capa, inducido desde los primeros estadios del crecimiento debido al carácter no cristalino y defectos del sustrato.

En un intento de determinar la estequiométrica de la capa molecular se estima para cada recubrimiento la relación de intensidades C1s:S2p, que debe ser proporcional a la cantidad de átomos cada especie dentro de la profundidad de análisis. Dado que los correspondientes espectros han sido medidos con una misma energía de fotón ($h\nu = 415$ eV) se calcula para cada pico su respectiva área y se normaliza según sus correspondientes factores de sensibilidad atómica (AFS, del inglés Atomic Factor Sensitivity) obtenidas con una fuente de radiación de rayos X a $\approx 90^\circ$.⁴¹ La evolución de la proporción atómica C1s:S2p para cada recubrimiento (figura 9.15 (e)), muestra que, para 2 Å, esto es, por debajo de la monocapa, se tiene C1s:S2p = 16 ± 1 , cerca de la estequiometría de la propia molécula C:S = 15 según su fórmula química (C₃₀H₄₀S₂). Éste es un resultado importante pues corrobora la integridad de la molécula en la superficie, descartando que el pico LBE tenga contribución debida al daño. Curiosamente, para recubrimientos mayores, C1s:S2p aumenta. Dado que no hay ningún indicio que haga pensar en lo contrario, los valores obtenidos solo pueden atribuirse a una inhomogénea distribución de S y C en la profundidad analizada (profundidad de escape de fotoelectrones con una energía cinética dada). Esta diferente distribución suele ser, de nuevo, consecuencia de un cambio de la orientación de las moléculas. Un hecho notable, ya que aquel elemento que se encuentre en las capas altas (bajas) también sufrirá menor (mayor) atenuación. Por ejemplo, un aumento de C:S refleja configuraciones de C8-BTBT-C8 donde las cadenas queden más expuestas que los anillos, en particular, cuando adoptan configuraciones inclinadas o incluso vertical.²⁴

En este contexto, para C8-BTBT-C8/Cu(100),²⁹ por debajo de la monocapa el cociente C:S = 15 coincide con la estequiométrica de la molécula, y prácticamente se mantiene constante en función del recubrimiento. Por el contrario, para C8-BTBT-C8/Ni(100),²⁸ el mismo grupo explica una relación mucho menor (C:S = 11.5), como el resultado de la ruptura de las moléculas

sobre el metal. Una vez completada la primera capa, este efecto se reduce y se alcanza el valor $C:S = 15$. En ambos casos, el crecimiento de C8-BTBT-C8 se ilustra a partir de una primera capa de moléculas tumbadas y capas superiores formadas por moléculas que adquirieron una configuración vertical. Hasta donde sabemos, el único estudio de C8-BTBT-C8 en Au, se realiza sobre una película policristalina Au/mica.²⁴ A pesar del mayor desorden de la capa molecular, también en este caso se propone una evolución de moléculas tumbadas en contacto con el sustrato a verticales en capas superiores.

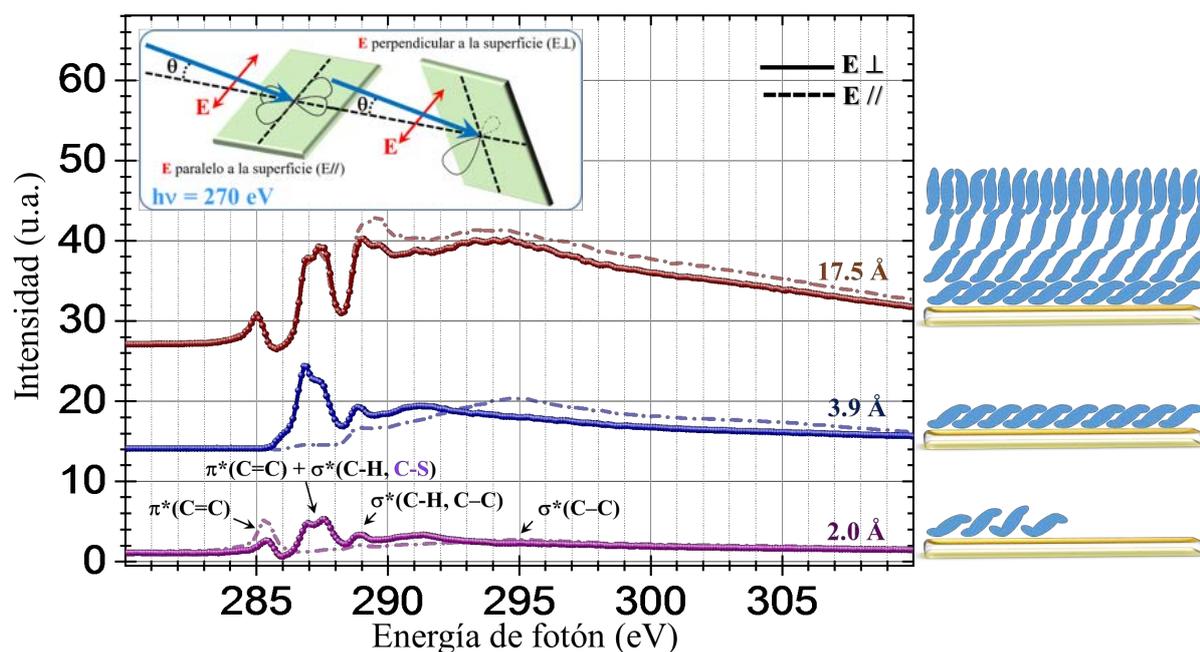


Figura 9.16: Espectros NEXAFS en el borde de absorción C1s para películas de C8-BTBT-C8/Au(111) de diferentes espesores: 2.0 Å (morado), 3.9 Å (azul) y 17.5 Å (marrón). Los símbolos y líneas corresponden a los espectros adquiridos con campo eléctrico paralelo ($\mathbf{E} \parallel$) y perpendicular ($\mathbf{E} \perp$) al plano de la superficie, respectivamente. Para ello se utilizó la geometría del esquema. La energía de fotón es en todos los casos $h\nu = 270$ eV.

Para explorar la orientación relativa entre las moléculas y la superficie sobre la que se encuentran, se realizaron medidas NEXAFS, para los mismos recubrimientos de C8-BTBT-C8/Au(111), que se presentan a continuación.

La figura 9.16, muestra los espectros de estructura final de absorción de rayos-X en el borde K del carbono (NEXAFS), para los espesores indicados de C8-BTBT-C8 sobre Au(111). Los espectros de este borde de absorción constan de dos regiones cuya estructura depende de la simetría de los orbitales moleculares desocupados que están involucrados en las transiciones electrónicas π^* y σ^* . La región de transiciones π^* aparece a menor energía ya que los orbitales moleculares desocupados correspondientes tienen menor energía que los de simetría σ^* . Dada

la geometría de los orbitales moleculares, realizar este tipo de medidas con luz polarizada linealmente, paralela o perpendicular a la superficie, permite explorar la orientación de las moléculas. En nuestro caso, dada la polarización lineal de la radiación sincrotrón en el plano de la órbita, los espectros fueron adquiridos girando la muestra como indica el esquema de la figura 9.16. De tal manera, manteniendo el ángulo de incidencia rasante ($\approx 6^\circ$), el campo eléctrico E es perpendicular (E_\perp) o paralelo (E_\parallel) al plano de la muestra. Para facilitar la descripción, en el espectro de menos recubrimiento se han etiquetado las diferentes transiciones en base a datos de la literatura.^{50,51} De tal manera, si todas las moléculas tienen una clara orientación (paralela o perpendicular a la superficie) se observará dicroísmo, esto es intensidad máxima o nula, entre los espectros medidos con E_\perp o E_\parallel . En concreto, si los anillos aromáticos estuvieran paralelos a la superficie, la transición $\pi^*(C=C)$ tendría una mayor intensidad con E_\perp . En este contexto, describimos a continuación los datos obtenidos para cada recubrimiento:

Para 2 \AA ($\approx 0.5\text{ML}$), los NEXAFS (morado en figura 9.16) muestran, para ambas geometrías (E_\perp y E_\parallel), un pico alrededor de 285 eV, atribuido a la transición $C1s \rightarrow (C=C)$, propia de los anillos aromáticos en el núcleo BTBT. Frente a un espectro carente de estructura para E_\parallel , en el caso de E_\perp , hay un doblete alrededor de 287 eV, con intensidades similares, atribuido a la superposición de las transiciones: $C1s \rightarrow (C=C)$ y $C1s \rightarrow (C=H)$,⁵⁰ que coinciden con la $C1s \rightarrow (C-S)$, propia de los grupos tiofenos en el BTBT.⁵¹ Un tercer pico alrededor de 289 eV, es atribuido a las transiciones $C1s \rightarrow (C-C)$ y $(C-H)$, propias tanto de los anillos, como de los grupos octilo.^{50,52-54} Por último, mencionar que la transición $C1s \rightarrow (C-C)$ tiene una componente típica muy ancha alrededor de 295 eV.^{53,55} El fuerte dicroísmo observado en la región del doblete parece indicar que los anillos de las moléculas están paralelos a la superficie. Sin embargo, una intensidad similar del pico a 285 eV para ambas polarizaciones, se podría interpretar como que, en realidad, las moléculas presentan diferentes orientaciones, seguramente formando un cierto ángulo respecto a la superficie. Hay que recordar que, a estos bajos recubrimientos, en STM (figura 9.9) se observan zonas ordenadas coexistiendo con moléculas móviles.

Al incrementar el espesor hasta $\approx 1\text{ML}$ (azul en figura 9.16), el doblete alrededor de 287 eV (con contribución de $\pi^* C=C$) presenta un más que evidente dicroísmo con máxima intensidad para E_\perp . El efecto de dicroísmo inverso (máxima intensidad para E_\parallel) se mide en la región $\sigma^* (C-C)$ alrededor de 295 eV. Estas observaciones parecen indicar que las moléculas están mayoritariamente orientadas con los anillos aromáticos paralelos a la superficie. Ahora bien, la interpretación es más complicada ya que el pico de 285 eV, no se observa. Esta ausencia se ha argumentado en la literatura, como manifestación de ruptura de moléculas tiofeno, cuando se depositan desde solución sobre Au(111).³¹ En nuestro caso, no descartamos que pueda existir daño inducido durante la medida.

Para el mayor recubrimiento analizado ($\approx 4.5\text{ML}$), la evidente anisotropía del sistema se refleja en la falta total de dicroísmo (marrón, figura 9.16). Indicando que existe desorden o una diversidad de orientaciones moleculares en la película orgánica. De hecho, solo se observa algo de dicroísmo en el pico alrededor de 289 eV, con mayor intensidad para $E\parallel$. De manera global, evidentemente el doblete alrededor de 287 eV muestra una disminución del dicroísmo con el incremento del espesor. Y que, el pico asociado a las transiciones $C1S \rightarrow \sigma^*$ (C-H, C-C) muestra un comportamiento inverso entre 1ML y 4.5ML. El paso de una orientación cerca a la paralela a la superficie (moléculas casi tumbadas) para bajos recubrimientos hacia orientaciones moleculares cerca de la vertical con un aumento del grado de desorden, son compatibles con la interpretación realizada para las medidas XPS presentadas y con los resultados de STM.

9.3.2 Desorción Térmica de C8-BTBT-C8/Au(111)

La figura 9.17 corresponde a la evolución de la desorción molecular de una capa de C8-BTBT-C8 sobre Au(111). Los datos del experimento se obtuvieron en distintas etapas, mediante ciclos de post-calentamientos de la muestra.

Las capas auto-ensambladas de C8-BTBT-C8/Au(111) con un recubrimiento inicial de 9.4 Å ($\approx 2.4\text{ML}$, espectro verde de la figura 9.17 (a)) tiene las mismas características que la descrita en el estudio de la evolución del espesor (con moléculas planas formando una 1^a capa y moléculas sobre ellas con cierta inclinación respecto a la 1^a capa). Las capa de moléculas es térmicamente estable hasta $\approx 148^\circ\text{C}$, temperatura a la cual empieza la desorción, observable por el cambio en la intensidad y el ancho del pico (espectro morado, figura 9.17 (a)). En el rango de calentamiento de $\approx 166\text{--}200^\circ\text{C}$ (espectros: naranja, azul y negro), la posición y forma del pico casi no cambian, y la tendencia se mantiene, lo cual indica una desorción lenta y constante que deja 1ML estable de moléculas en la superficie (espectro negro, figura 9.17 (a)).

El ajuste de los dos picos presentados aquí, también están en excelente acuerdo con lo descrito en el apartado (9.3.1), en este caso el ajuste de las componentes HBE (C-C*) y LBE (C=C*) para el espesor de 9.4 Å (espectro verde, figura 9.17 (a)), fueron de: BE = 284.55 eV, $w = 0.65$ eV para HBE y BE = 284.03 eV, $w = 0.60$ eV, para LBE. La relación de áreas de los picos del ajuste es de ~ 1.09 , con una diferencia de energía $\Delta = 0.52$. Picos que después de calentar la muestra a 148°C se desplazan 0.25 eV, hacia menores valores de BE (espectro morado, figura 9.17 (a)), y donde los ajustes del espectro del primer calentamiento, siguen estando en muy buen acuerdo con los valores anteriores (HBE = 284.80, LBE = 284.28 eV, $w = 0.75$ eV), es decir, los valores importantes como la relación de áreas de los picos de ajuste es ~ 1.1 y la diferencia de energía se mantiene ($\Delta = 0.52$). Por tanto, podemos interpretar que la molécula mantiene su estequiometría química durante el proceso de desorción (cadenas octilo (HBE) + anillos aromáticos (LBE)). El corrimiento a menor BE, se justifica por una

configuración horizontal de las moléculas en la monocapa. El recubrimiento final estimado de 1ML, fue calculado por comparación con las áreas correspondientes a las componentes de los picos C1s y S2p de los espectros XPS obtenidos exactamente para la adsorción de 1ML de moléculas sobre Au(111), así mismo, verificadas mediante imágenes topográficas de STM. Los espectros a 200°C (en negro) del C1s y S2p de la figura 9.17 (a, b) son comparables con los correspondientes espectros de 3.9 Å (en azul) de la figura 9.15.

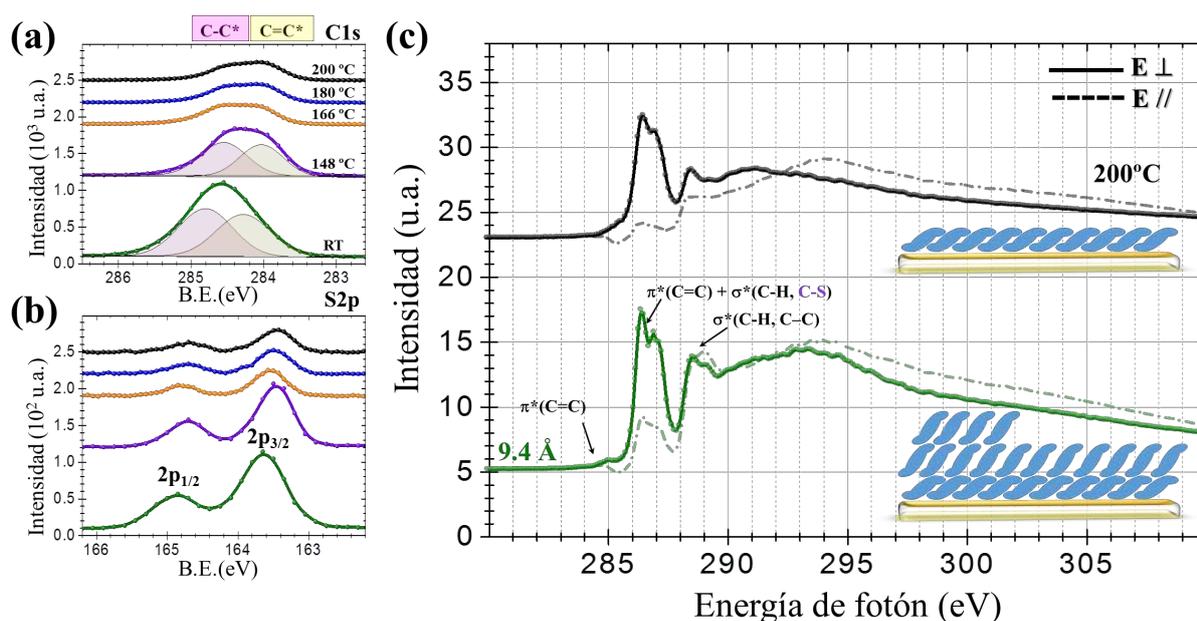


Figura 9.17: Espectros XPS de los niveles profundos: C1s (a), S2p (b), para una capa de \approx 2.4ML (verde) de C8-BTBT-C8 sobre Au(111) y para cuatro diferentes temperaturas de post-calentamiento: 148 °C (en morado), 166 °C (en naranja), 180 °C (en azul) y 200 °C (en negro, \approx de 1ML). (c) Espectros NEXAFS en el borde de absorción C1s para la película inicial (en verde), y para la película final con post-calentamiento (en negro) de C8-BTBT-C8/Au(111).

Por otro lado, las componentes de los espectros de la región del S2p (figura 9.17 (b)), muestran una disminución progresiva, producto de la desorción desde las capas superiores, acorde al comportamiento del C1s. Como se espera, los picos correspondientes a las transiciones $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$ del Au, se observaron en 87.6 eV y 84.0 eV, los cuales incrementan su intensidad progresivamente por la disminución del recubrimiento superficial.

El espectro NEXAFS medido sobre el recubrimiento inicial de \sim 2.4ML (\approx 9.4 Å, espectro verde en la figura 9.17 (c)), muestra una isotropía total en las cadenas (picos alrededor de 289 eV), presencia de anillos debido a la presencia del pico alrededor de 285 eV ($\pi^*(C=C)$) en ambas polarizaciones. El aumento de la señal del pico asociado a los anillos del núcleo BTBT (alrededor de 287 eV en $E \perp$), evidencian que las moléculas están cuasi-verticales (levantadas de

la superficie) en las últimas capas. A los 200°C (espectro negro en la figura 9.17 (c)) producto de la desorción de moléculas, se recupera un espectro con gran anisotropía muy similar al correspondiente a la deposición a RT de la monocapa (espectro azul en 9.16). En resumen, se puede concluir que el recubriendo final después de los post-calentamientos, corresponde a de una monocapa de moléculas dispuestas de forma horizontal sobre la superficie.

9.3.3 $C_{60}F_{48}/C8-BTBT-C8/Au(111)$

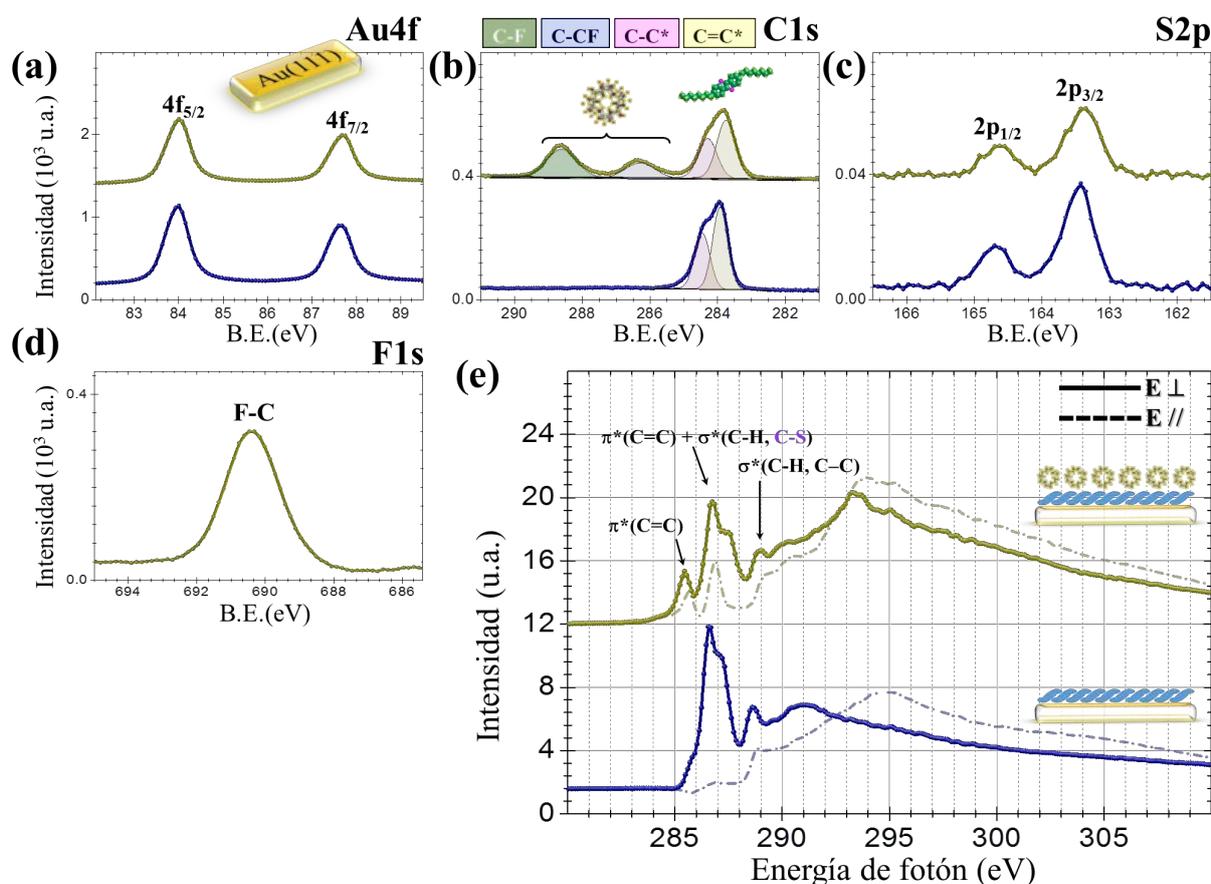


Figura 9.18: XPS de niveles profundos: Au4f (a), C1s (b), S2p (c) y F1s (d). La energía de fotón $h\nu$ en (a–c) es 415 eV y en (d) es 820 eV. (e) NEXAFS en el borde de absorción C1s. Adquiridos con E_{\parallel} y E_{\perp} al plano de la superficie. Utilizando la misma geometría del esquema de la figura 9.16. En todas los XPS y NEXAFS, las líneas de color azul corresponden a 1ML (≈ 3.9 Å) de C8-BTBT-C8/Au(111) y las líneas de color dorado corresponde a la bicapa: 1ML de $C_{60}F_{48}$ sobre C8-BTBT-C8/Au(111) (3.9 Å (en azul) + 4 Å (en dorado)).

Para evitar confusiones, introducimos aquí la nomenclatura utilizada en el diseño de dispositivos. Se utiliza el término “bicapa” o “geometría de bicapa”, para referirse a una heteroestructura formada por el apilamiento de dos películas delgadas (una o más monocapas

moleculares) de dos materiales diferentes. Si bien esta terminología difiere de la utilizada en capítulos anteriores para referirnos a una capa de moléculas (monocapa) y a una bicapa (apilamiento de dos monocapas). La heteroestructura en forma de bicapa que vamos a estudiar, en este caso sobre Au, está constituida por una primera película de moléculas C8-BTBT-C8 sobre la que se deposita una segunda capa de moléculas C₆₀F₄₈. Como se puede ver en la región del Au4f (figura 9.18 (a)) las deposiciones hacen que los picos 4f_{5/2} (87.68 eV) y 4f_{7/2} (84.0 eV), se atenúen como consecuencia de la cobertura de la superficie

La 1^a ML de moléculas C8-BTBT-C8, inspeccionada por XPS (figura 9.18 (a-c)) exhibe las componentes LBE y HBE antes mencionadas (región C1s) y el doblete 2p_{1/2}-2p_{3/2} (región S2p). El NEXAFS (figuras 9.18 (e)), muestra una disposición plana discutida ampliamente en las dos secciones anteriores. Debido a la deposición de moléculas C₆₀F₄₈ sobre C8-BTBT-C8/Au(111), emergen en la región del C1s las componentes características de los enlaces químicos C-F (288.6 eV) y C-CF (286.3 eV). Todas las componentes de la molécula BTBT-C8 se han desplazado 0.1 eV hacia menor BE. Obviamente se observa la componente del enlace F-C (690.4 eV) en la región del F1s (figura 9.18 (d)). Lo más destacado de la incorporación de las moléculas C₆₀F₄₈ es que desaparece en un importante grado la anisotropía. Se deduce que la deposición de C₆₀F₄₈ induce desorden en la capa de moléculas C8-BTBT-C8 (9.18 (e)).

9.3.4 C8-BTBT-C8/C₆₀F₄₈/Au(111)

La hetero-estructura presentada en esta sección, se obtuvo siguiendo un orden de deposición inverso al llevado a cabo para la descrita en la sección anterior, con el objetivo de estudiar cómo esta nueva disposición cambia las propiedades electrónicas y los modos de empaquetamiento molecular. Con este fin, primero se depositaron moléculas C₆₀F₄₈ ($\approx 8.0 \text{ \AA}$) sobre Au(111), y a continuación se depositaron moléculas C8-BTBT-C8 ($\approx 7.8 \text{ \AA}$), crecidas en dos etapas. Al inspeccionar la superficie mediante XPS se observa: las dos componentes típicas de las transiciones 4f_{5/2} y 4f_{7/2} (87.68 eV y 84.0 eV), del Au. Picos que se atenúan progresivamente en cada etapa de crecimiento de la hetero-estructura, como consecuencia de la gradual cobertura de la superficie del Au (figura 9.19 (a)).

Al depositar C₆₀F₄₈, se observan los picos que confirman su adsorción sobre la superficie. Es decir, las componentes asociadas a los enlaces C-F (alrededor de 288 eV) y C-CF (alrededor de 286 eV) en la región del C1s, y al enlace F-C (alrededor de 687 eV) en la región del F1s. Componentes que se atenúan paulatinamente al incorporar las capas de C8-BTBT-C8 (figura 9.19 (b, c)). En contraparte surgen y se incrementan gradualmente las componentes asociadas a los enlaces C-C (alrededor de 284 eV) en la región del C1s y el doblete 2p_{1/2} y 2p_{3/2} en la región del S2p, las cuales confirman la presencia de las moléculas C8-BTBT-C8 en la hetero-estructura (figura 9.19 (b, d)).

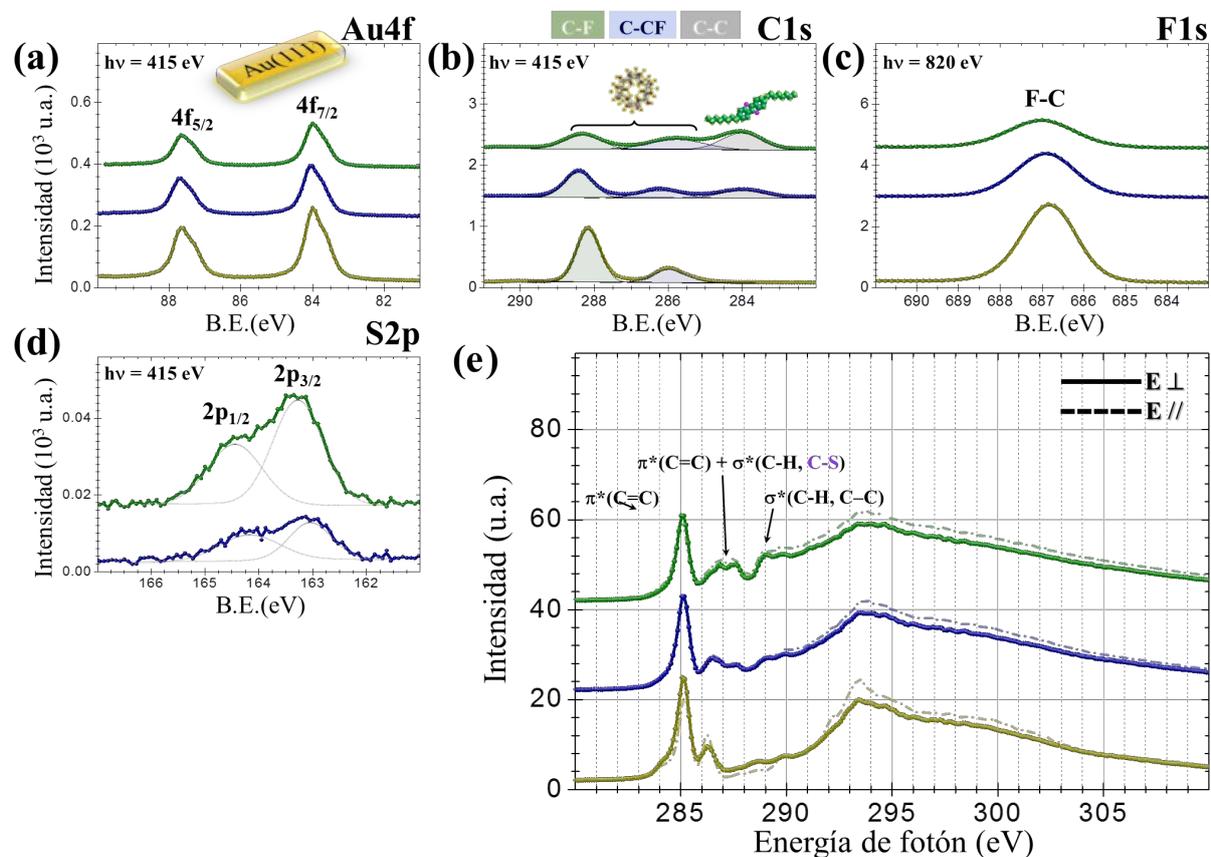


Figura 9.19: Espectros XPS de los niveles profundos: Au4f (a), C1s (b), F1s (c) y S2p (d). (e) Espectros NEXAFS en el borde de absorción C1s. Adquiridos con E_{\parallel} y E_{\perp} al plano de la superficie. Utilizando la misma geometría del esquema de la figura 9.16. En todos los espectros XPS y NEXAFS, la película de $C_{60}F_{48}/Au(111)$ corresponde a los espectros de color amarillo oscuro ($\sim 8.0 \text{ \AA}$) y para la película de C8-BTBT-C8 sobre $C_{60}F_{48}/Au(111)$ corresponde a los espectros de color azul ($\sim 3.9 \text{ \AA}$) y verde ($\sim 7.8 \text{ \AA}$). La energía de fotón $h\nu$ usada en la adquisición de cada espectro se especifican en cada panel.

La figura 9.19 (f), muestra falta de dicroísmo, esto es un buen grado de “isotropía” como hecho más notable en los NEXAFS (medidos con E_{\parallel} y E_{\perp} a la superficie) en todas las etapas de crecimiento de la hetero-estructura C8-BTBT-C8/ $C_{60}F_{48}/Au(111)$.

Para la deposición inicial de $C_{60}F_{48}/Au(111)$ ($\approx 8.0 \text{ \AA}$) y en cada etapa del crecimiento de C8-BTBT-C8/ $C_{60}F_{48}/Au(111)$ ($\approx 7.8 \text{ \AA}$), los picos más intensos son los que corresponden a los anillos aromáticos (π^* (C=C), alrededor de 285 eV), y de forma muy poco intensa los picos de las superposiciones de las transiciones σ^* y π^* (C=C, C-H, alrededor de 287 eV). Solo al depositar las capas C8-BTBT-C8 emergen los picos de las transiciones π^* (C=C) y σ^* (C-H y C-S, alrededor de 287 eV) y σ^* (C-H y C-C) (alrededor de 289 eV).

9.3.5 $C_{60}F_{48}/BTBT-C8/Au(111)$ -Mica

Al depositar moléculas asimétricas BTBT-C8 sobre la superficie policristalina de Au(111)-mica, con un bajo recubrimiento ($\approx 0.25ML$), los espectros XPS (espectros de color azul en las figuras 9.20(a, b)) confirman la presencia de las moléculas BTBT-C8 sobre la superficie al mostrar: un pico ancho en 284.5 eV (en la región C1s) y el doblete $2p_{1/2}$ (en 163.7 eV)– $2p_{3/2}$ (en 164.9 eV) característico de la molécula (en la región S2p).

Debido a deposición de $C_{60}F_{48}$ sobre BTBT-C8/Au(111), emergen en la región del C1s las componentes características de los enlaces químicos C–F (en 288.6 eV) y C–CF (en 286.5 eV), componentes que se observan muy débilmente a causa de las condiciones de medidas de baja resolución en laboratorio, y donde el C1s de los BTBT-C8 se ha desplazado 0.3 eV, hacia menor BE. El doblete de la región del S2p también sufre un desplazamiento hacia menores valores de BE de 0.2 eV, ubicándose respectivamente en 164.7 eV y 163.5 eV ($\Delta = 1.2$ eV). Las componentes características del BTBT-C8 casi no se atenúan, lo cual indica que el recubrimiento de $C_{60}F_{48}$ es bajo. Por último como es de esperar se observa la componente F-C (en 687.2 eV) en la región del F1s (figura 9.20 (c)).

Las observaciones mediante UPS, en el umbral de emisión de electrones secundarios (SECO) (figura 9.18 (d)), muestra que la deposición de la capa de BTBT-C8 ocasiona un corrimiento del SECO hacia mayor energía de ligadura respecto a la del Au, que corresponde a una disminución de la función de trabajo en -0.99 eV (espectro azul, figura 9.18 (d)). La energía del HOMO se observa a ≈ -1.2 eV (“onset”) por debajo del nivel Fermi (E_F), correspondiente a $IP_{BTBT-C8} = 5.56$ eV (como se ve en el espectro azul, figura 9.18 (e)). En este punto merece la pena resaltar que la deposición de solo 0.25ML de BTBT-C8 hace desaparecer los estados de superficie que tiene el Au(111) en torno a -0.4 eV por debajo del nivel de Fermi. La deposición de $C_{60}F_{48}$ sobre BTBT-C8/Au(111)/Mica ocasiona un corrimiento del SECO hacia menor BE haciendo que ahora la función de trabajo aumente (espectro amarillo oscuro, figura 9.18 (d)), Al mismo tiempo, se observa que la energía del HOMO del BTBT-C8, ha sufrido un corrimiento hasta ≈ -0.9 eV (“onset”) por debajo del nivel de Fermi (espectro amarillo oscuro, figura 9.18 (e)), Estos resultados ponen en evidencia el dopaje tipo p del BTBT-C8 por efecto de las moléculas $C_{60}F_{48}$, como se puede observar en el esquema del diagrama de energías de la figura 9.18 (f).

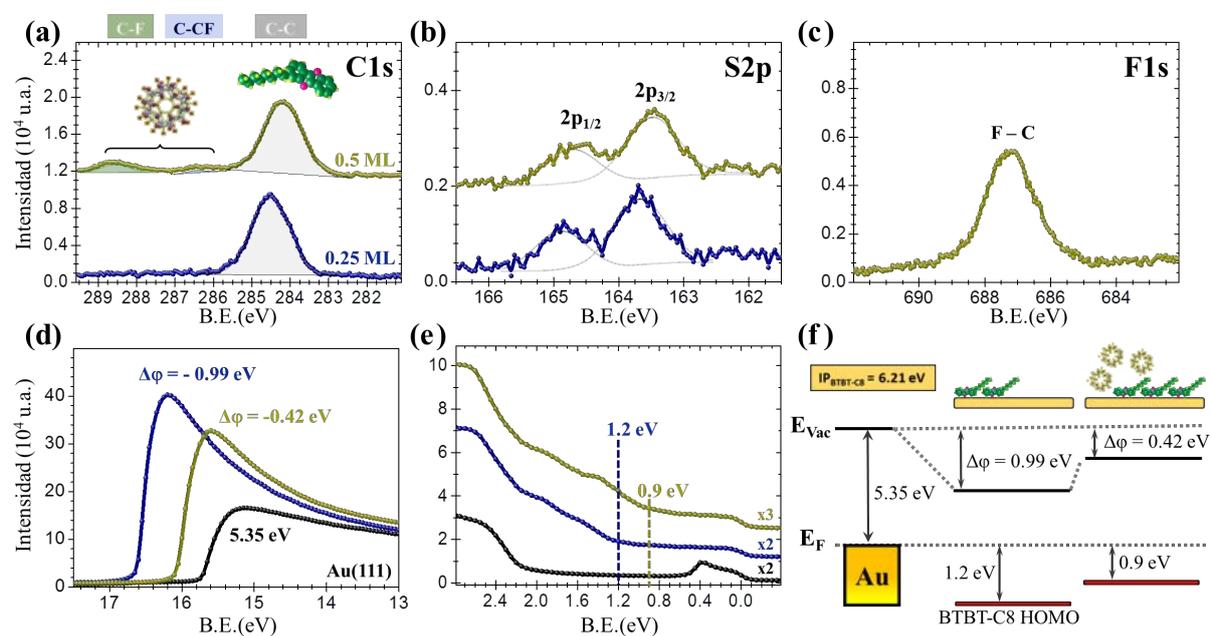


Figura 9.20: Espectros XPS de los niveles profundos: C1s (a), S2p (b) y F1s (c). (d) Cambios en el umbral de emisión de electrones secundarios (SECO). (e) Región de la densidad de estados de la banda de valencia (VB) cerca del nivel de Fermi. (f) Diagrama de niveles de energía, con los cambios en el nivel de vacío (E_{vac}) extraídos de (d, e). Los espectros en color azul corresponden a BTBT-C8/Au(111)-mica, los espectros de color amarillo oscuro a C₆₀F₄₈/BTBT-C8/Au(111)-mica y los de color negro en (d–e) corresponden al Au(111) limpio.

9.4 Conclusiones

- El estudio de UHV-STM ha demostrado que los dos derivados de BTBT estudiados, depositados por separado sobre Au(111), se auto-ensamblan formando estructuras 2D ordenadas, adoptando una configuración paralela a la superficie (acostada, tumbada) para un recubrimiento de aproximadamente una monocapa. Proponemos que la molécula simétrica puede tener un empaquetamiento interdigitado que explica las variaciones en las dimensiones de su celda unidad. Por debajo de la monocapa, las imágenes STM indican la presencia de moléculas móviles a temperatura ambiente. Al depositar BTBT-C8 sobre Cu(111) solo se ha observado orden de muy corto alcance.
- El estudio mediante XPS y NEXAFS del crecimiento C8-BTBT-C8/Au(111) indica que las moléculas C8-BTBT-C8 se adsorben de manera paralela o casi paralela a la superficie del metal hasta completar la monocapa. Por encima de este recubrimiento, se da una progresiva inclinación hasta adoptar configuraciones verticales y un aumento del desorden, con una probable distribución al azar de las cadenas alifáticas (grupos octilos).
- El estudio controlado de la desorción térmica de varias capas de moléculas C8-BTBT-C8, monitorizada mediante XPS y NEXAFS, indica que las moléculas son estables hasta ≈ 200 °C. Las moléculas de capas superiores se desorben de una manera íntegra y, tras el proceso, en la superficie solo permanece la monocapa formada por moléculas tumbadas en contacto con el Au(111).
- Cuando se deposita C₆₀F₄₈, sobre submonocapa de BTBT-C8/Au(111)/Mica, hay cambios perceptibles de la función de trabajo del sistema y un corrimiento del HOMO a valores de energías más cercanos al nivel de Fermi.
- Las imágenes STM de la hetero-estructura C₆₀F₄₈/BTBT-C8/Au(111)/Mica no mostraron dominios ordenados. Interpretamos que existe un fuerte reordenamiento estructural de las moléculas BTBT-C8 por acción de una fuerte interacción molecular, con un posible cambio en la orientación de las moléculas BTBT-C8 según indican los datos NEXAFS.

Bibliografía

- [1] M. R. Reddy, H. Kim, C. Kim, and S. Seo, “2-Thiophene[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene derivatives as solution-processable organic semiconductors for organic thin-film transistors,” *Synthetic Metals*, vol. 235, pp. 153–159, 2018, ([DOI:10.1016/j.synthmet.201712012](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.201712012)).
- [2] H. Kobayashi, N. Kobayashi, S. Hosoi, N. Koshitani, D. Murakami, R. Shirasawa, Y. Kudo, D. Hobaru, Y. Tokita, and M. Itabashi, “Hopping and band mobilities of pentacene, rubrene, and 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) from first principle calculations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 1, p. 014707, 2013, ([DOI:10.1063/1.4812389](https://doi.org/10.1063/1.4812389)).
- [3] W. Shi, J. Chen, J. Xi, D. Wang, and Z. Shuai, “Search for organic thermoelectric materials with high mobility: the case of 2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene derivatives,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 2669–2677, 2014, ([DOI:10.1021/cm500429](https://doi.org/10.1021/cm500429)).
- [4] A. Ablat, A. Kyndiah, G. Houin, T. Y. Alic, L. Hirsch, and M. Abbas, “Role of oxide/metal bilayer electrodes in solution processed organic field effect transistors,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 6685, 2019, ([DOI:10.1038/s41598-019-43237](https://doi.org/10.1038/s41598-019-43237)).
- [5] H. Minemawari, M. Tanaka, S. Tsuzuki, S. Inoue, T. Yamada, R. Kumai, Y. Shimoi, and T. Hasegawa, “Enhanced layered-herringbone packing due to long alkyl chain substitution in solution-processable organic semiconductors,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 3, pp. 1245–1254, 2017, ([DOI:10.1021/acs.chemmater.6b04628](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04628)).
- [6] M. Alkan and I. Yavuz, “Intrinsic charge-mobility in benzothieno[3,2-b][1] benzothiophene (BTBT) organic semiconductors is enhanced with long alkyl side-chains,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, pp. 15970–15979, 2018, ([DOI:10.1039/C8CP01640](https://doi.org/10.1039/C8CP01640)).
- [7] S. Yuvaraja, A. Nawaz, Q. Liu, D. Dubal, S. G. Surya, K. N. Salama, and P. Sonar, “Organic field-effect transistor-based flexible sensors,” *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 11, pp. 3423–3460, 2020, ([DOI:10.1039/C9CS00811](https://doi.org/10.1039/C9CS00811)).
- [8] C.-H. Chen, Y. Wang, T. Michinobu, S.-W. Chang, Y.-C. Chiu, C.-Y. Ke, and G.-S. Liou, “Donor-Acceptor effect of carbazole-based conjugated polymer electrets on photoresponsive flash organic field-effect transistor memories,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 5, pp. 6144–6150, 2020, ([DOI:10.1021/acsami.9b20960](https://doi.org/10.1021/acsami.9b20960)). PMID: 31918540.

- [9] M. Kim, S. U. Ryu, S. A. Park, K. Choi, T. Kim, D. Chung, and T. Park, “Donor-Acceptor-conjugated polymer for high-performance organic field-effect transistors: a progress report,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 20, p. 1904545, 2020, ([DOI:10.1002/adfm.201904545](https://doi.org/10.1002/adfm.201904545)).
- [10] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, “Highly soluble [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 51, pp. 15732–15733, 2007, ([DOI:10.1021/ja074841](https://doi.org/10.1021/ja074841)). PMID: 18044892.
- [11] N. Hiroshiba, R. Hayakawa, and Y. Wakayama, “On-terrace graphoepitaxy for remarkable one-dimensional growth of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) nanowires,” *Organic Electronics*, vol. 74, pp. 33–36, 2019, ([DOI:10.1016/j.orgel.2019.06.0042](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.06.0042)).
- [12] L. Lyu, D. Niu, H. Xie, Y. Zhao, N. Cao, H. Zhang, Y. Zhang, P. Liu, and Y. Gao, “The correlations of the electronic structure and film growth of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) on SiO₂,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 1669–1676, 2017, ([DOI:10.1039/C6CP06919](https://doi.org/10.1039/C6CP06919)).
- [13] J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, and J.-L. Brédas, “Interchain interactions in organic π -conjugated materials: impact on electronic structure, optical response, and charge transport,” *Advanced Materials*, vol. 13, no. 14, pp. 1053–1067, 2001, ([DOI:10.1002/1521-4095200107](https://doi.org/10.1002/1521-4095200107)).
- [14] A. Babuji, T. Ines, P.-R. Ana, O. Solomeshch, N. Tessler, M. Vila, J. Li, M. Mas-Torrent, C. Ocal, and E. Barrena, “Double beneficial role of fluorinated fullerene dopants on organic thin film transistor: structural stability and improved performance,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 25, pp. 28416–28425, 2020, ([DOI:10.1021/acsami.0c06418](https://doi.org/10.1021/acsami.0c06418)). PMID: 32460481.
- [15] S. Jiang, J. Qian, Y. Duan, H. Wang, J. Guo, Y. Guo, X. Liu, Q. Wang, Y. Shi, and Y. Li, “Millimeter-sized two-dimensional molecular crystalline semiconductors with precisely defined molecular layers via interfacial-interaction-modulated self-assembly,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6755–6760, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcllett.8b03108](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03108)).
- [16] Q. Wang, J. Qian, Y. Li, Y. Zhang, D. He, S. Jiang, Y. Wang, X. Wang, L. Pan, J. Wang, X. Wang, Z. Hu, H. Nan, Z. Ni, Y. Zheng, and Y. Shi, “2D single-crystalline molecular semiconductors with precise layer definition achieved by floating-coffee-ring-driven assembly,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 19, pp. 3191–3198, 2016, ([DOI:10.1002/adfm.201600304](https://doi.org/10.1002/adfm.201600304)).
- [17] X. Liu, I. Balla, V. K. Sangwan, H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Ultrahigh vacuum self-assembly of rotationally commensurate C8-BTBT/MoS₂/Graphene mixed-dimensional heterostructures,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 5, pp. 1761–1766, 2019, ([DOI:10.1021/acs.chemmater.8b05348](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05348)).
- [18] R. Xu, D. He, Y. Zhang, B. Wu, F. Liu, L. Meng, J.-F. Liu, Q. Wu, Y. Shi, J. Wang, J.-C. Nie, X. Wang, and L. He, “Unveiling the structural origin of the high carrier mobil-

- ity of a molecular monolayer on boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 90, p. 224106, 2014, ([DOI:10.1103/PhysRevB.90.224106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224106)).
- [19] A. Tan and P. Zhang, “Tailoring the growth and electronic structures of organic molecular thin films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, no. 50, p. 503001, 2019, ([DOI:10.1088/1361-648x/ab3c0022](https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab3c0022)).
- [20] M. Yoneya, “Monolayer crystal structure of the organic semiconductor 7-Decyl-2-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 39, pp. 22225–22231, 2018, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.8b04386](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04386)).
- [21] D. He, Y. Zhang, Q. Wu, R. Xu, H. Nan, J. Liu, J. Yao, Z. Wang, S. Yuan, Y. Li, Y. Shi, J. Wang, Z. Ni, L. He, F. Miao, F. Song, H. Xu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J.-B. Xu, and X. Wang, “Two-dimensional quasi-freestanding molecular crystals for high-performance organic field-effect transistors,” *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, p. 5162, 2014, ([DOI:10.1038/ncomms6162](https://doi.org/10.1038/ncomms6162)).
- [22] B. Wu, Y. Zhao, H. Nan, Z. Yang, Y. Zhang, H. Zhao, D. He, Z. Jiang, X. Liu, Y. Li, Y. Shi, Z. Ni, J. Wang, J.-B. Xu, and X. Wang, “Precise, self-limited epitaxy of ultrathin organic semiconductors and heterojunctions tailored by van der waals interactions,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 6, pp. 3754–3759, 2016, ([DOI:10.1021/acs.nanolett.6b01108](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01108)). PMID: 27183049.
- [23] L. Muccioli, G. D’Avino, and C. Zannoni, “Simulation of vapor-phase deposition and growth of a pentacene thin film on C60(001),” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 39, pp. 4532–4536, 2011, ([DOI:10.1002/adma.201101652](https://doi.org/10.1002/adma.201101652)).
- [24] S. Wang, D. Niu, L. Lyu, Y. Huang, X. Wei, C. Wang, H. Xie, and Y. Gao, “Interface electronic structure and morphology of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) on Au film,” *Applied Surface Science*, vol. 416, pp. 696–703, 2017, ([DOI:10.1016/j.apsusc.201704219](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.201704219)).
- [25] M. A. Loi, E. da Como, F. Dinelli, M. Murgia, R. Zamboni, F. Biscarini, and M. Muccini, “Supramolecular organization in ultra-thin films of α -sexithiophene on silicon dioxide,” *Nature Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 81–85, 2005, ([DOI:10.1038/nmat1279](https://doi.org/10.1038/nmat1279)).
- [26] L. Lyu, D. Niu, H. Xie, N. Cao, H. Zhang, Y. Zhang, P. Liu, and Y. Gao, “Orientation-dependent energy level alignment and film growth of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) on HOPG,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 3, p. 034701, 2016, ([DOI:10.1063/1.4939839](https://doi.org/10.1063/1.4939839)).
- [27] M. Yilmaz, M. Ozdemir, H. Erdogan, U. Tamer, U. Sen, A. Facchetti, H. Usta, and G. Demirel, “Micro-/nanostructured highly crystalline organic semiconductor films for surface-enhanced raman spectroscopy applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 35, pp. 5669–5676, 2015, ([DOI:10.1002/adfm.201502151](https://doi.org/10.1002/adfm.201502151)).
- [28] H. Zhang, D.-M. Niu, L. Lü, H.-P. Xie, Y.-H. Zhang, P. Liu, H. Huang, and Y.-L. Gao, “Thickness-dependent electronic structure of the interface of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1] benzothiophene/ Ni(100),” *Acta Physica Sinica*, vol. 65, no. 4, p. 047902, 2016, ([DOI:10.7498/aps.65.047902](https://doi.org/10.7498/aps.65.047902)).

- [29] Y.-H. Zhang, D.-M. Niu, L. Lü, H.-P. Xie, M.-L. Zhu, H. Zhang, P. Liu, N.-T. Cao, and Y.-L. Gao, "Adsorption, film growth, and electronic structures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) on Cu(100)," *Acta Physica Sinica*, vol. 65, no. 15, p. 157901, 2016, ([DOI:10.7498/aps.65.157901](https://doi.org/10.7498/aps.65.157901)).
- [30] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 5, pp. 1805–1834, 2012 ([DOI:10.1039/B907301](https://doi.org/10.1039/B907301)).
- [31] E. O. Sako, H. Kondoh, I. Nakai, A. Nambu, T. Nakamura, and T. Ohta, "Reactive adsorption of thiophene on Au(111) from solution," *Chemical Physics Letters*, vol. 413, no. 4, pp. 267–271, 2005, ([DOI:10.1016/j.cplett.200507086](https://doi.org/10.1016/j.cplett.200507086)).
- [32] Y. Zhao, X. Liu, L. Lyu, L. Li, W. Tan, S. Wang, C. Wang, D. Niu, H. Xie, H. Huang, and Y. Gao, "Fullerene (C60) interlayer modification on the electronic structure and the film growth of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b]benzothiophene on SiO₂," *Synthetic Metals*, vol. 229, pp. 1–6, 2017, ([DOI:10.1016/j.synthmet.2017.04.020](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.04.020)).
- [33] A. F. Paterson, N. D. Treat, W. Zhang, Z. Fei, G. Wyatt-Moon, H. Faber, G. Vourlias, P. A. Patsalas, O. Solomeshch, N. Tessler, M. Heeney, and T. D. Anthopoulos, "Small molecule/polymer blend organic transistors with hole mobility exceeding 13 cm² V⁻¹s⁻¹," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 35, pp. 7791–7798, 2016, ([DOI:10.1002/adma.201601075](https://doi.org/10.1002/adma.201601075)).
- [34] G. Gbabode, M. Dohr, C. Niebel, J.-Y. Balandier, C. Ruzié, P. Négrier, D. Mondieig, Y. H. Geerts, R. Resel, and M. Sferrazza, "X-ray structural investigation of nonsymmetrically and symmetrically alkylated [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene derivatives in bulk and thin films," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 13413–13421, 2014, ([DOI:10.1021/am5015315](https://doi.org/10.1021/am5015315)).
- [35] C. Grigoriadis, C. Niebel, C. Ruzié, Y. H. Geerts, and G. Floudas, "Order, viscoelastic, and dielectric properties of symmetric and asymmetric Alkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 5, pp. 1443–1451, 2014, ([DOI:10.1021/jp412422](https://doi.org/10.1021/jp412422)). PMID: 24437612.
- [36] G. Mattioli, S. Mattiello, M. Sassi, and L. Beverina, "Ab initio simulations of interfaces between SAM-odified gold electrodes and n-type or p-type organic semiconductors based on the benzothieno-benzothiophene (BTBT) architecture," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 6, pp. 3601–3609, 2020, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.9b09654](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09654)).
- [37] W. Chen, H. Huang, S. Chen, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, "Low-temperature scanning tunneling microscopy and near-edge X-ray absorption fine structure investigations of molecular orientation of copper(II) phthalocyanine thin films at organic heterojunction interfaces," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 13, pp. 5036–5042, 2008, ([DOI:10.1021/jp710722](https://doi.org/10.1021/jp710722)).
- [38] N. V. Richardson and J. C. Campuzano, "The adsorption of thiophene on a Cu(111) surface," *Vacuum*, vol. 31, no. 10, pp. 449–451, 1981, ([DOI:10.1016/0042-207X\(81\)900324](https://doi.org/10.1016/0042-207X(81)900324)).

- [39] G. R. Schoofs, R. E. Preston, and J. B. Benziger, “Adsorption and desulfurization of thiophene on nickel(111),” *Langmuir*, vol. 1, no. 3, pp. 313–320, 1985, ([DOI:10.1021/la00063a0009](https://doi.org/10.1021/la00063a0009)).
- [40] C. Liu, Y. Xu, and Y.-Y. Noh, “Contact engineering in organic field-effect transistors,” *Materials Today*, vol. 18, no. 2, pp. 79–96, 2015, ([DOI:10.1016/j.mattod.201408037](https://doi.org/10.1016/j.mattod.201408037)).
- [41] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*, vol. Physical Electronics Division. Perkin-Elmer Corporation, 1992, ([ISBN: 0962702625](https://www.amazon.com/Handbook-X-Ray-photoelectron-spectroscopy/dp/0962702625)).
- [42] L. Jiang, A. C. Papageorgiou, S. C. Oh, O. Sağlam, J. Reichert, D. A. Duncan, Y.-Q. Zhang, F. Klappenberger, Y. Guo, F. Allegretti, S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, and J. V. Barth, “Synthesis of pyrene-fused pyrazaacenes on metal surfaces: toward one-dimensional conjugated nanostructures,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 1033–1041, 2016, ([DOI:10.1021/acs.nano.5b06340](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b06340)). PMID: 26651905.
- [43] A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, D. Ecija, K. Diller, F. Allegretti, F. Bischoff, S. Fischer, D. A. Duncan, A. C. Papageorgiou, F. Klappenberger, R. G. Acres, T. H. Ngo, and J. V. Barth, “Surface-assisted dehydrogenative homocoupling of porphine molecules,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 26, pp. 9346–9354, 2014, ([DOI:10.1021/ja501680n](https://doi.org/10.1021/ja501680n)). PMID: 24955656.
- [44] M. Rancan, F. Sedona, M. Di Marino, L. Armelao, and M. Sambì, “Chromium wheels quasi-hexagonal 2D assembling by direct UHV sublimation,” *Chemical Communications*, vol. 47, no. 20, pp. 5744–5746, 2011, ([DOI:10.1039/C1CC10730](https://doi.org/10.1039/C1CC10730)).
- [45] I. Palacio, A. L. Pinaridi, J. I. Martínez, A. Preobrajenski, A. Cossaro, A. Jancarik, I. Stará, I. Starý, J. Méndez, J. A. Martín-Gago, and M. F. López, “Spectroscopic characterization of the on-surface induced (cyclo)dehydrogenation of a N-heteroaromatic compound on noble metal surfaces,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 33, pp. 22454–22461, 2017, ([DOI:10.1039/C7CP03955](https://doi.org/10.1039/C7CP03955)).
- [46] J. M. Reinhard, V. G. R. Ruiz, J. Camarillo-Cisneros, L. Wei, F. Nicola, R. Karsten, and A. Tkatchenko, “Adsorption structures and energetics of molecules on metal surfaces: bridging experiment and theory,” *Progress in Surface Science*, vol. 91, no. 2, pp. 72–100, 2016, ([DOI:10.1016/j.progsurf.2016.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.05.001)).
- [47] A. L. Pinaridi, G. Otero-Irurueta, I. Palacio, J. I. Martínez, C. Sanchez-Sanchez, M. Tello, C. Rogero, A. Cossaro, A. Preobrajenski, B. Gómez-Lor, A. Jancarik, I. G. Stará, I. Starý, M. F. Lopez, J. Méndez, and J. A. Martín-Gago, “Tailored formation of N-doped nanoarchitectures by diffusion-controlled on-surface (cyclo)dehydrogenation of heteroaromatics,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3676–3684, 2013, ([DOI:10.1021/nm400690](https://doi.org/10.1021/nm400690)). PMID: 23506342.
- [48] N. R. del Árbol Lasagabaster, *Reactividad química del para-aminofenol en superficies metálicas: nuevos mecanismos de síntesis sobre superficies*. Doctoral thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), June 2020.

- [49] J. L. Cabellos, D. J. Mowbray, E. Goiri, A. El-Sayed, L. Floreano, D. G. de Oteyza, C. Rogero, J. E. Ortega, and A. Rubio, "Understanding charge transfer in donor-acceptor/metal systems: a combined theoretical and experimental study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 34, pp. 17991–18001, 2012, ([DOI:10.1021/jp3004213](https://doi.org/10.1021/jp3004213)).
- [50] H. Watanuki, K. Mitsuhashi, and M. Takizawa, "Molecular orientation analysis of a C8-BTBT thin film grown under an external temperature gradient," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 16, pp. 79–83, 2018, ([DOI:10.1380/ejssnt.201879](https://doi.org/10.1380/ejssnt.201879)).
- [51] A. Nambu, H. Kondoh, I. Nakai, K. Amemiya, and T. Ohta, "Film growth and X-ray induced chemical reactions of thiophene adsorbed on Au(111)," *Surface Science*, vol. 530, no. 1, pp. 101–110, 2003, ([DOI:10.1016/S0039-6028\(03\)003832](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)003832)).
- [52] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method," *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, p. 3005, 2014, ([DOI:10.1038/ncomms4005](https://doi.org/10.1038/ncomms4005)).
- [53] J. Kikuma and B. P. Tonner, "XANES spectra of a variety of widely used organic polymers at the C K-edge," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 82, no. 1, pp. 53–60, 1996, ([DOI:10.1016/S03682048\(96\)030496](https://doi.org/10.1016/S03682048(96)030496)).
- [54] J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*, vol. 25 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, first edition ed., 1992, ([DOI:10.1007/9783662028537](https://doi.org/10.1007/9783662028537)).
- [55] T. Jiang, W. Malone, Y. Tong, D. Dragoe, A. Bendounan, A. Kara, and V. A. Esaulov, "Thiophene derivatives on gold and molecular dissociation processes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 50, pp. 27923–27935, 2017, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.7b08006](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08006)).

Capítulo 10

Conclusiones Generales

A continuación, exponemos algunas de las conclusiones extraídas a partir de los resultados de los capítulos 4-9 de la presente tesis:

Moléculas quirales: DPEDA/Cu(100). Cuando se deposita uno u otro de los enantiómeros R y S de la molécula DPEDA, su quiralidad se expresa a diferentes escalas dependiendo del recubrimiento. Por debajo de la monocapa, tanto (R,R)-DPEDA como (S,S)-DPEDA forman una estructura bidimensional cuadrada (A-SQ) y alineada con las direcciones NN del sustrato. La quiralidad de esta estructura solo se manifiesta dentro de la propia celda unidad a nivel molecular. Al incrementar la densidad, y coexistiendo con la estructura A-SQ, se forma otra fase también cuadrada (SQ), pero más densa y donde la quiralidad se expresa en la formación de dominios especulares ($\pm 11^\circ$) respecto a las direcciones NN del Cu(100). Cuando el recubrimiento es cercano a la monocapa, se observa una tercera estructura, con celda unidad oblicua (OB) y apariencia de filas helicoidales, cuyo sentido de giro refleja el carácter quiral R o S. Estos resultados son importantes en el reconocimiento quiral y la organización supramolecular 3D, ya que muestran el papel fundamental que desempeña el equilibrio entre las interacciones que gobiernan la transferencia de quiralidad puntual (de una sola molécula) a la formación de ordenamientos extendidos con propiedades quirales definidas.

Moléculas con dipolo permanente: ClAIPc/Cu(111) y ClAIPc/Au(111). Se ha logrado orden de largo alcance para la primera capa, donde coexisten moléculas con las configuraciones Cl-up (dipolo hacia arriba) y Cl-down (dipolo hacia abajo). La bicapa tiene un empaquetamiento cristalino donde las moléculas adoptan mayoritariamente la configuración Cl-down. Cuando las moléculas se depositan sobre Au(111), se alcanza un recubrimiento de una monocapa uniforme, donde únicamente adoptan la orientación Cl-up y forman una red cuadrada donde cada molécula está girada $\approx 10^\circ$. Este giro confiere la quiralidad puntual a la estructura, acorde con una transferencia de carga con el sustrato que se distribuye de una manera asimétrica en las moléculas. En una segunda capa, ClAIPc adopta la configuración

Cl-down y, adsorbiéndose cada molécula en el centro entre cuatro de la capa inferior, forman también una red cuadrada (de iguales dimensiones) donde las moléculas están rotadas otros $\approx 7^\circ$ extra tal que la quiralidad se da a nivel 3D.

Las medidas a nivel local del potencial de contacto muestran una disminución en la función de trabajo de la bicapa respecto de la monocapa, en una magnitud inferior a lo esperado para un sistema de dipolos puntuales. Los resultados están avalados por cálculos teóricos que revelan que no se puede aplicar una aproximación electrostática clásica a la transferencia y distribución de carga al sistema ClAlPc/Au(111), porque no describen adecuadamente la distribución de carga entre capas moleculares y la superficie, debido a las complejas contribuciones que pueden extenderse más allá de primera capa.

Heteroestructuras donador/aceptor: C₆₀ y ClAlPc. Al depositar C₆₀ sobre una monocapa ClAlPc/Au(111) donde los dipolos moleculares están unidireccionalmente, los fullerenos forman una fase hexagonal compacta orientada tal que una de las direcciones coincide con una de las de la monocapa de ClAlPc y, por tanto, del sustrato. Por el contrario, no se observa orden si coexisten dipolos de orientación opuesta, ni tampoco sobre la segunda capa. Este hecho es interpretado en términos de la magnitud de transferencia de carga entre C₆₀ y Au debido al efecto de la capa dipolar. Los resultados indican el impacto e importante papel que juegan los dipolos en la obtención de heterouniones orgánicas.

Moléculas con dipolo permanente: FAlPc/Au(111). Como sus análogas cloradas, las moléculas FAlPc forman capas ordenadas de celda unidad cuadrada sobre Au(111). Por encima de la segunda capa, las moléculas se adsorben con registro vertical y rotadas 45° respecto a las moléculas de la capa directamente debajo. Para baja densidad, debido a la competición entre interacciones intermoleculares vertical y lateral, las moléculas aparecen en grupos de cuatro formando una estructura (2×2) respecto de la inferior, pudiendo coexistir con moléculas y/o grupos de moléculas de alta movilidad. Los resultados de espectroscopias de rayos-X apuntan a que algunas moléculas podrían perder sus átomos de F tras un tratamiento térmico.

Aceptores fluorados: C₆₀F₄₈ en metales. A temperatura ambiente y sobre Au(111), los fullerenos fluorados mantienen su estructura química intacta. Frente a esta adsorción no reactiva, los C₆₀F₄₈ se transforman en C₆₀, cuando se depositan sobre Cu(111) y Ni(111). La cantidad de F que permanece en la superficie depende del recubrimiento superficial y es mayor para Ni(111) que para Cu(111). Las simulaciones de MD para C₆₀F₄₈/Ni(111) demuestran que las interacciones molécula-metal desempeñan un papel esencial en la estabilidad química del C₆₀F₄₈. El análisis termodinámico detallado muestra que el efecto de la superficie es disminuir la barrera de energía para romper el enlace C-F, demostrando así el papel catalítico de la

superficie. Como escenario plausible para la completa des-halogenación observada cuando las moléculas están en contacto directo con el metal (primera capa molecular), proponemos la difusión y rotación de las moléculas sobre la superficie. Esta interpretación está respaldada por simulaciones de dinámica molecular MD con campos de fuerza reactivos (ReaxFF).

Moléculas modelo en dispositivos: OSC derivados de BTBT y dopantes C₆₀F₄₈. Las moléculas BTBT-C8 (asimétrica) y C8-BTBT-C8 (simétrica), depositadas por separado sobre Au(111), se adsorben en una configuración paralela a la superficie dando lugar a estructuras bidimensionales ordenadas donde las moléculas se empaquetan lateralmente formando líneas. Las diferencias de dimensiones entre molécula y celda unidad se interpretan en términos de interdigitación entre moléculas de filas adyacentes. Por debajo de la monocapa, las medidas STM demuestran la alta movilidad de las moléculas sobre el metal a temperatura ambiente. Al depositar C₆₀F₄₈ sobre BTBTC8/Au(111)/Mica no observamos dominios ordenados. Interpretamos que existe un fuerte reordenamiento estructural de las moléculas BTBT-C8 por acción de una fuerte interacción molecular, con un posible cambio en la orientación de las moléculas BTBT-C8 según indican los datos NEXAFS.

Los estudios XPS y NEXAFS para C8-BTBT-C8/Au(111) confirman que las moléculas se adsorben de manera paralela o casi paralela a la superficie del metal hasta completar la monocapa. Por encima de este recubrimiento, el balance entre interacciones molécula-molécula y molécula-substrato conllevan a una progresiva inclinación del derivado BTBT hasta adoptar configuraciones verticales, y un aumento del desorden con una probable distribución al azar de las cadenas alifáticas (octilo).

III

Tercera Parte

Capítulo 11

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directoras de tesis: Carmen Ocal y Esther Barrena, por brindarme la oportunidad de unirme al “Grupo de investigación de Química Física de Superficies e Interfaces”, solo puedo expresar mi profunda admiración y gratitud por vuestro constante apoyo, paciencia y comprensión. Muchas gracias, por todo lo compartido, por todos los puntos de vista y por todas vuestras correcciones, que me han llevado a reflexionar más allá de mis propias conclusiones y puntos de vista, tengo mucho que aprender aun de vosotras. Esther, tu alegría y optimismo en el momento de los experimentos fueron y serán muy contagiosos (aunque creo que por ahora seguiré siendo cauteloso). Carmen, tu punto de vista clínico, las correcciones de los pequeños detalles que uno no considera, tu vasta paciencia para explicarme cosas, son momentos que siempre agradeceré. Por cierto, seguiré defendiendo que lo sucedido con los “Au(111) Single Crystals” no fue completamente mi culpa, pero aceptare que por algún tiempo seré candidato Au(111)-Man.

Al mismo tiempo, quiero tener en cuenta y agradecer a los miembros del grupo: Sonia M., gracias por tu ayuda, paciencia e instrucciones en el momento del cambio, incluso si no me crees ahora (tenía apuntes), tus consejos siempre me han sido útiles, gracias por estar siempre lista para responder mis dudas y preguntas. Ana P. gracias por tu camaradería, por compartir conmigo tus puntos de vista, gracias por corregir siempre mis errores, mis variantes y mis expresiones idiomáticas, agradeceré también por tu apoyo (fue un placer tenerte como compañera de alegrías, penas y congresos), Laura L. gracias por los buenos momentos, cenas y por tener la paciencia de escuchar mis conversaciones y presentaciones sobre STM. Adara and Francesco, you are great! thank you so much for sharing these last years with me and supporting me.

A mi MADRE por su dedicación, por todo su esfuerzo y amor que invirtió en mi formación como persona, también por la confianza que siempre ha depositado en mí, gracias por

escucharme y aconsejarme cuando fue necesario y por hacerme una mejor persona. Muchas gracias por todo el amor que me has dado todos estos años, sin ella, no hubiera sido posible llegar hasta aquí.

Gracias a mis amigos, por acogerme como uno más, por mostrarme que la distancia no es olvido, que siempre habrá una palabra justa y necesaria para ser oída. Ahora colegas profesionales... ¿quién lo hubiera dicho?, un fuerte abrazo especialmente para Leopoldiño A. (siempre seremos los mismos de siempre), Armando G. (fue divertido vivir juntos ... ¿o no?), siempre seguiremos conociendo a María S. y José C., un abrazo para José Antonio (donde quiera que estés). Rafa D. (illo, illo, illo) gracias por todos los buenos momentos de aquellas noches que nadie nos las quitaran de los recuerdos, Ángel (¡ahora todo un padrazo!), Paula G. (seguiremos bailando) gracias por ser como eres y a pesar de todo siempre seremos amigos, Olga A. seguiremos viajando y encontrándonos por el mundo, Abraham V. gracias por los buenos momentos vividos en Madrid y los que vendrán. Gracias a todos por su amistad todos estos años. A mis colegas de ICMAB (he trabajado aquí durante años, pero siempre seré el chico de los viernes), a Ferrán por ser como eres, por hacerme ver las cosas desde otro punto de vista y por tu comprensión, Enrique gracias por las horas de charlas y el apoyo mutuo en los momentos necesarios y no me olvido de las horas de baile, gracias a Francesc por las charlas compartidas y, a veces, por ser la familia más cercana. A mis queridos amigos del CAB, gracias a Margot R., Ana Y. siempre estarás en mi corazón, Tania B., Sara gracias por tu humor gallego y Jesús por tratarme tan bien desde el primer momento. Jesús Manuel S. (txus) gracias por tu apoyo, soporte y enseñanzas y sobre todo por compartir tu amplia experiencia en UHV.

Cómo no agradecer a mis amigos en ALBA-Synchrotron por su disposición y estar siempre dispuestos a ayudar, especialmente a Luis y David, quienes en más de una ocasión me han brindado su apoyo para resolver pequeños y grandes problemas. A Harold y Ricard (suerte en su nueva etapa y diferente mundo de las finanzas) gracias por las interminables horas de laboratorio. A Rosa María J. gracias por tu amistad y porque la vida nos ha mostrado que no importa el lugar y el tiempo siempre que se quiere se puede, por el apoyo mutuo desde que nos conocimos y porque el mundillo de la ciencia nos volvió a ubicar, por los eternos debates científicos y no científicos. Gracias a todos los nuevos Amigos: Ana L. A. (eres especial y lo sabes, siento que te conozco desde siempre), Ana H. (porque siempre estés ahí, un abrazo no basta), Monica R. (me encantas sigue siendo como eres, nos volveremos a ver), Michael R. (tu risa contagia), Andrés O., Alexey S. (en griego antiguo...), Denis M., Jenifer, a todos vosotros recordar que un fuerte abrazo en ocasiones es muy importante y que sigan las locuras. Es difícil agradecer a todas las personas que han pasado por mi vida en estos últimos años, apoyándome personalmente, científicamente o simplemente porque me han ayudado a mantener la cabeza en su lugar, bueno, si dejo a alguien sin mencionarlo aquí y lees estas líneas y crees que es

inconcebible que no te haya nombrado, háblame y el “Written Lapsus” te sera recompensado. Para todos vosotros.... no dejéis de perseguir vuestros sueños, si no podéis alcanzarlos, al menos habrán hecho mucho deporte, gracias de todo ♡.

First of all, I would like to thanks Carmen Ocal and Esther Barrena for giving me the opportunity to join the research group ”Group of Physical Chemistry of Surfaces and Interfaces”. I can only express my deep admiration and gratitude for your constant support, patience and understanding. Thank you so much for all that you have shared, for all the points of view and for the corrections that have led me to a reflection more of my own conclusion, I have much to learn from you. Esther, your joy and optimism at the time of the experiments are very contagious (although I always prefer 11to be cautious lol). Carmen, your clinical point of view and corrections of the small details that one does not consider, your vast patience to explain things I will always thank you. Although what happened to the Au(111) Single Crystals it was not entirely my fault, I think I will be the candidate for the gold (111) man, for some time.

At the same time I want to keep in mind and thank the members of the group. Sonia, thanks for your help, patience and instructions in the change time, even if you do not believe me now (I had notes), your advices has always been useful, also thanks for always being ready to answer my questions. Ana thank you for your camaraderie, for sharing with me your points of view, thanks for correcting ever the languages and for supporting me (It was also a pleasure to have you as a companion of joys, sadnesses and congresses), Thanks Laura you for the good times, the dinners and for having the patience to hear my STM talks. Adara and Francesco are great! Thank you very much for sharing these last years with me.

To my MOTHER I thank you for your dedication, all your effort and love that invested in my training as a person, also for the trust you have always placed in me, thank you for listening and advising me when it was necessary and making me a better person. Thank you so much by all the love you have given me all these years. Without her, it would not have been possible to get here.

Thanks to my friends, who have welcomed me as one more, who have shown me that distance is not oblivion and that there will always be a fair and necessary word to be heard, now professional colleagues ... who would have said it?, a big hug especially to Leopoldiño (we will always be the same as always), Armando (it was fun to live together ... or not?), And we will always continue to coincide María Sánchez and Jose Cascales, a hug for Jose Antonio (wherever you are). Rafa (illo, illo, illo), Angel (now a good father!), Paula (we will continue dancing), Olga (we will continue traveling), and Abraham for the good times lived in Madrid and those who will come. Thank you all for your friendship all these years. To my colleagues from ICMAB (I have worked here for four years, but always I will be the Friday boy), to

Ferrán for being the way you are, for making me see things from another point of view and for your understanding, to Enrique thanks for the hours of talks and mutual support in necessary moments and I do not forget the hours of dancing, to Francesc thanks for the shared talks and sometimes for being the closest family. To my beloved friends of the CAB thanks to Margot, Ana, Tania, Rosa, Sara and Jesus for treating me so well from the first moment. How not to thank the colleagues of ALBA-Synchrotron for their willingness and always be ready to help, especially Lluís and David, who in more than one chance have given me their support to solve small and big problems. To Harold and Ricard (luck in your new stage and different world of finances) thanks by the endless hours of laboratory.

It is difficult to thank all the people who in these last years have gone through my life, supporting me in a personal, scientific way or just because they have helped me to keep my head in its place, well, if I left somebody without mention here and it is reading these lines and think's that it is inconceivable that I did not name it, you just have to call me and it will be very well rewarded by the Written Lapsus. To all of you ... Do not stop pursuing your dreams, if you cannot reach them, at least you will have done a lot of sport. Thank you so much.

Capítulo 12

Acrónimos

12.1 Lista de Acrónimos (listado alfabéticamente)	232
--	------------

12.1 Lista de Acrónimos (listado alfabéticamente)

Es muy común encontrar abreviaturas cuando se trabaja con técnicas de caracterización, y aún más común, cuando las técnicas están inmersas en áreas multidisciplinarias experimentales, donde es frecuente nombrar a las técnicas por siglas que están formadas por las iniciales de nombres completos, en ocasiones nos damos cuenta que técnicas similares, reciben nombres diferentes. Por lo tanto, es posible terminar usando diferentes siglas para referirse al mismo instrumento o técnica analítica, en ocasiones incluso terminando usando siglas comerciales. En consecuencia, para tener una mejor claridad y uniformidad, se incluye aquí una lista de abreviaturas y/o acrónimos, que se han utilizado a lo largo de esta tesis, para evitar confusión, que puedan causar un mal uso de ellos.

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
AM	<i>Amplitude Modulation</i>
AO	<i>Atomic Orbital</i>
bcc	<i>body centered cubic</i>
BE	<i>Binding Energy</i>
BTBT	<i>Benzothieno Benzothiophene</i>
BTBT-C8	<i>Octylbenzothieno Benzothiophene</i>
ClAlPc	<i>ChloroAluminum Phthalocyanine</i>
C8-BTBT-C8	<i>Diocylbenzothieno Benzothiophene</i>
CM	<i>Contact Mode</i>
CoTPP	<i>Cobalt Tetraphenylporphyrin</i>
CPD	<i>Contact Potential Diference</i>
CT	<i>Charge Transfer</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
D	<i>Dimensión</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DIP	<i>Diindeno Perylene</i>
DOS	<i>Density Of States</i>
DPEDA	<i>1,2-Diphenyl 1,2-Ethanediol</i>
FAIPc	<i>FluorineAluminum Phthalocyanine</i>
fcc	<i>face centered cubic</i>
FET	<i>Field Efect Transistor</i>

<i>FFT</i>	<i>Fast Fourier Transformed</i>
<i>FM</i>	<i>Frequency Modulation</i>
<i>FWHM</i>	<i>Full Width at Half Maximum</i>
<i>GID</i>	<i>Grazing Incidence Diffraction</i>
<i>GIXD</i>	<i>Grazing Incidence X-ray diffraction</i>
<i>Hc</i>	<i>Honeycomb</i>
<i>HOMO</i>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<i>HOPG</i>	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
<i>HV</i>	<i>High Voltage</i>
<i>IFFT</i>	<i>Inverse Fast Fourier Transform</i>
<i>ISCs</i>	<i>Inorganic Solar Cell</i>
<i>ISC</i>	<i>Inorganic Semiconductor</i>
<i>ITO</i>	<i>Indium Tin Oxide Film</i>
<i>KPFM</i>	<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i>
<i>KPM</i>	<i>Kelvin Probe Microscopy</i>
<i>LDA</i>	<i>Local Density Approximation</i>
<i>LDOS</i>	<i>local density of states</i>
<i>LED</i>	<i>Light-Emitting Diode</i>
<i>LEED</i>	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
<i>LFM</i>	<i>Lateral Force Microscopy</i>
<i>LR</i>	<i>Long Range</i>
<i>LT</i>	<i>Low Temperature</i>
<i>LUMO</i>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<i>MBE</i>	<i>Molecular beam deposition</i>
<i>MBE</i>	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
<i>MD</i>	<i>Molecular-dynamics</i>
<i>ML</i>	<i>Monolayer</i>
<i>MO</i>	<i>molecular orbital</i>
<i>NC-AFM</i>	<i>Non-Contact Atomic Force Microscopy</i>
<i>NEG</i>	<i>Non-Evaporable Getter</i>
<i>NEXAFS</i>	<i>Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure</i>
<i>NN</i>	<i>Nearest Neighbor</i>
<i>NNN</i>	<i>Next Nearest Neighbor</i>
<i>NWs</i>	<i>Nanowires</i>
<i>OCP</i>	<i>open circuit potential</i>
<i>OFETs</i>	<i>Organic Field Effect Transistors</i>

OLEDs	<i>Organic Light Emitting Diodes</i>
OMBE	<i>Organic Molecular Beam Epitaxy</i>
OPVs	<i>Organic Photovoltaics</i>
OSCs	<i>Organic Solar Cell</i>
OSC	<i>Organic Semiconductor</i>
Pc	<i>Phthalocyanine</i>
PDOS	<i>Projected Density Of States</i>
PEDOT	<i>Ethylenedioxythiophene</i>
PEN	<i>Polyethylene Naphthalate</i>
PES	<i>Photoelectron Spectroscopy</i>
PLL	<i>Phase Locked Loop</i>
QCM	<i>Quartz crystal microbalance</i>
QMS	<i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>
RGA	<i>Residual Gas Analyzer</i>
RT	<i>Room Temperature</i>
SAMs	<i>Self-assembled monolayers</i>
SC	<i>Spin coating</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunnelling Microscope</i>
STS	<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>
TA	<i>Thermal analysis</i>
TFL	<i>Thin Film Layer</i>
TPP	<i>tetraphenylporphyrin</i>
TPyP	<i>tetrapyrrolylporphyrin</i>
TSP	<i>Titanium Sublimation Pump</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
WF	<i>Work Function</i>
XPS	<i>X-Ray Photoemission Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
vdW	<i>van der Waals</i>

Capítulo 13

Anexos

13.1 Quiralidad Supramolecular Enantiopuras	236
13.1.1 Simulaciones de Dinámica Molecular	236
13.1.2 Enantiómeros DPEDA en Fase Gas	238
13.2 Dipolos Moleculares Sobre Metales	243
13.2.1 Cálculos DFT para el Sistema ClAlPc/Au(111)	243
13.3 C₆₀F₄₈ Sobre Metales	247
13.3.1 Detalles Técnicos y Metodología para MD	247
Bibliografía	249

13.1 Quiralidad Supramolecular Enantiopuras

13.1.1 Simulaciones de Dinámica Molecular

13.1.1.1 Detalles Computacionales

Para el cálculo de las interacciones durante las simulaciones en la molécula (S,S)-DPEDA adsorbida sobre Cu(100), se emplea el software NAMD^{††} en su versión 2.11¹ en su configuración estándar como el método PME para interacciones electrostáticas con resolución de 1 Å el cual es actualizado cada 2 pasos de tiempo (paso de tiempo igual a 2 fs) además las interacciones *Lennard-Jones* son detenidas a 1.2 nm empleando una función de conmutación que comienza en 1.0 nm. También, se definen las condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones. Donde en todas las simulaciones se mantiene la temperatura constante a 298 K incorporando un termostato *Langevin* (tiempo de relajación igual a 1 ps). Se realizaron dos simulaciones diferentes, la primera con una sola molécula (S,S)-DPEDA adsorbida sobre el sustrato y otra simulación con un alto recubrimiento superficial.

13.1.1.2 Protocolos de Simulación

El protocolo en la primera simulación (S,S)-DPEDA/Cu(100) consiste en considerar una sola molécula (S,S)-DPEDA compuesta por 32 átomos y un sustrato con 2400 átomos de cobre organizados en 12 capas atómicas con 200 átomos en cada capa (con un área superficial $\approx 13.11 \text{ nm}^2$) e inicia con la obtención de la configuración de mínima energía para la molécula (S,S)-DPEDA con la configuración NAMD, luego se coloca la molécula cerca (1 nm) de la superficie pre-ensamblada de Cu(100) y se realiza una simulación de MD a 298 K durante 45 ns, en esta ejecución, la molécula (S,S)-DPEDA se adsorbe sobre la superficie y la explora durante un tiempo suficiente para garantizar el equilibrio. Adicionalmente se ejecuta otra simulación durante 80 ns para analizar con mayor detalle la difusión molecular sobre la superficie. La trayectoria de la molécula fue *Browniana*, como se ilustra en la figura 13.1 (a). El coeficiente de difusión se calculó del ajuste de la raíz de la desviación cuadrática media (en inglés: root mean square deviation, RMSD) sobre la superficie de la relación de Einstein como se muestra en la figura 13.1 (b). La molécula se modela utilizando un campo de fuerza general CHARMM usado típicamente para moléculas orgánicas pequeñas.² Las interacciones de las moléculas con el Cu y las interacciones entre los átomos de Cu se describen mediante el campo de fuerza desarrollado por Heinz.³

^{††} NAMD es un código diseñado para simulación de alto rendimiento de sistemas biomoleculares grandes, el programa escala cientos de procesadores en plataformas paralelas de alta gama, así como a decenas de procesadores en clústeres. Implementado en C++ y basado en objetos paralelos Charm++.

La segunda simulación se inicia con 60 moléculas (S,S)-DPEDA desde la fase gaseosa y con una superficie limpia de Cu(100) formado por 9600 átomos de Cu, organizados en 12 capas conformada por 800 átomos en cada capa (con un área superficial de 52.43 nm^2). En esta simulación se sigue un protocolo análogo al primer caso. Es decir, se realiza la minimización de energía y después se ejecuta una simulación MD a 298 K ; aquí todas las moléculas inicialmente en fase gas se adsorben, dando origen a un recubrimiento superficial de $1.14 \text{ moléculas/nm}^2$ durante la simulación se observa que la dinámica de las moléculas sobre la superficie con alto recubrimiento es lenta, por lo que se realiza una simulación larga de 282 ns hasta que no se observan cambios estructurales en la capa adsorbida.

13.1.1.3 Energía Libre de Adsorción

Para el cálculo de la energía libre de adsorción, se ha empleado el método de la fuerza de polarización adaptativa (adaptive biasing force, ABF) aplicada al cálculo de perfiles de energía multidimensionales e implementada en NAMD.³ En estas simulaciones de potenciales MD-ABF, la molécula (S,S)-DPEDA se ve obligada a abandonar la superficie. Se han medido diferentes valores de la separación molécula–superficie, mientras que todos los grados de libertad restantes (movimiento de átomos de Cu, configuración molecular) se termalizan. En las simulaciones MD-ABF, la coordenada colectiva generalizada fue la distancia entre el centro de masa de la molécula y la superficie que se midió con una resolución de 0.1 \AA durante 24 ns . La fuerza constante usada para el potencial de posición de la molécula fue $150 \text{ kcal/mol/\AA}^2$.

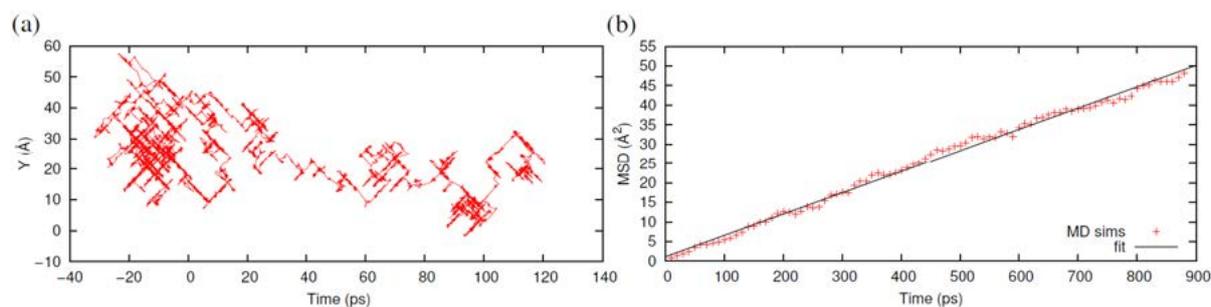


Figura 13.1: (a) La gráfica de la trayectoria de la molécula (S,S)-DPEDA sobre la superficie en el plano de la superficie en función del tiempo. Las coordenadas (x, y) sobre la superficie se trazan cada 1 ps sobre una trayectoria MD de 120 ns . (b) Gráfica de la trayectoria RMSD en 120 ns mostrada en (a) en función del tiempo, calculada a partir de los promedios en bloque. La línea continua es un ajuste de los datos a la relación de Einstein $RMSD = 4Dt$ (donde D es el coeficiente de difusión y t el tiempo).

13.1.2 Enantiómeros DPEDA en Fase Gas

El Dr. José Ignacio M., del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), realizó cálculos de modelos teóricos para la estructura de la molécula de Difeniletildiamina enfocados en sus posibles geometrías en fase gas que se obtienen a partir de cálculos que evalúan la energía de ligadura de todos los electrones en su estado fundamental (ALL-ELECTRON), para el análisis conformacional de las moléculas. Las geometrías más estables obtenidas fueron optimizadas usando el programas Gaussian 09⁴ a través de la teoría del funcional de densidad (DFT) altamente convergentes (por sus siglas en inglés; Density functional theory), en el que se incluye la generación de funciones pseudopotenciales y orbitales pseudoatómicas utilizando el funcional híbrido B3LYP⁵ que han calculado y encontrado una combinación precisa y computacionalmente asequible para los dos enantiómeros de la molécula DPEDA (B3LYP es llamado funcional híbrido porque incluye una fracción del intercambio Hartree-Fock exacta).^{6,7} La sensibilidad de las energías totales a los cambios en las geometrías se evaluó comparando las energías de los anillos completamente relajados y considerando los posibles isómeros otorgándoles ordenamientos energéticos significativamente diferentes (con los funcionales BLYP y B3LYP).

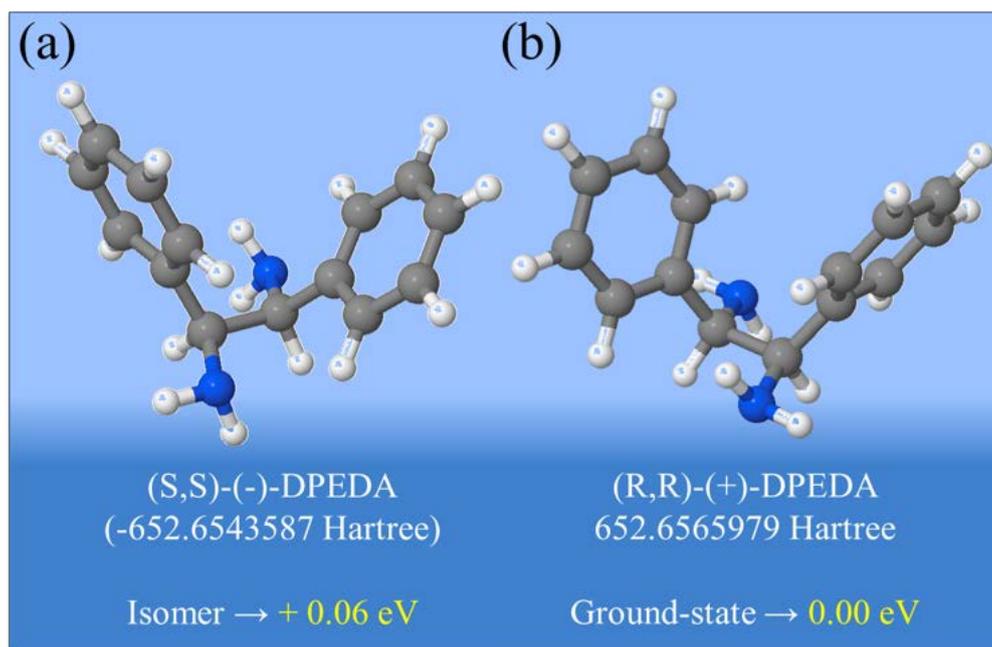


Figura 13.2: (a) y (b) Configuraciones geométricas optimizadas con “Gaussian 09” al nivel de teoría B3LYP, para los Enantiómeros (S,S)-DPEDA y (R,R)-DPEDA, respectivamente. Los colores usados en la representación de los átomos son: los Carbonos en gris, los Hidrógenos en color blanco y los Nitrógenos en azul.

Las geometrías optimizadas para los estereoisómeros se muestran en la figura 13.2. Donde, partiendo de distintos puntos geométricos de ejecución se producen las mismas estructuras finales, con energías de -652.6565979 y -652.6543587 Hartree ($\equiv 2625.5$ kJ/mol, 627.5 kcal/mol, 27.211 eV, y 219474.6 cm⁻¹), la pequeña diferencia energética de $\Delta E = +0.06$ eV (figura 13.2 (a)) entre los enantiómeros (R,R)-DPEDA y (S,S)-DPEDA es la que se espera entre enantiómeros de una misma molécula. Los heteroquirales DPEDA en fase gaseosa y en una configuración de mínima energía no son planas (figura 13.2 (a, b)), este hecho es también respaldado por las simulaciones MD.

Para evaluar y caracterizar la adsorción de los enantiómeros en Cu(100) se usa el paquete de simulación DFT de onda plana QUANTUM ESPRESSO⁸ (con un “cutoff” de 40 Ry para las ondas planas, suficiente para garantizar las incertidumbres de energía total $sim \pm 0.02$ eV) que incluye la generación de pseudopotenciales Troullier-Martin para modelar interacciones ión-electrón, también se incluyen redes o “grids” k Monkhorst-Pack para la discretización de Las zonas de Brillouin⁹ así el funcional mejorado de correlación de intercambio GGA-RPBE¹⁰⁻¹² y por último se implementa el paquete de la Fuerza de dispersión de London DFT-D2⁸, que encuentra la contribución de la fuerza de dispersión en la energía total a través de una parametrización semi-empírica de Grimme para contabilizar las fuerzas de dispersión (vdW).

Se han realizado más de 20 configuraciones iniciales para la molécula (S,S)-DPEDA en su estado fundamental (GS), sobre Cu; aquí solo se muestran los resultados más estables, las configuraciones I-VII son realizadas a distintos valores energéticos (dado en eV), considerando la correlación w.r.t. del error relativo para cada caso, además que las moléculas (S,S)-DPEDA están compuestas por 32 átomos cada una, formando una red cuadrada de 15.33 Å² y que el sustrato está constituido por 5 capas atómicas, donde las dos últimas capas inferiores son fijadas durante las relajaciones. Las configuraciones energéticas en el rango $0 \text{ eV} < E \leq 1.17 \text{ eV}$, muestran que la molécula varía sus posiciones de adsorción, buscando coordinarse al sustrato; en ocasiones mediante algún grupo Amino (-NH₂) como se muestran para energías de +0.52 eV, +0.81 eV, +0.97 eV y +1.04 eV, respectivamente (figuras 13.3 (a-d)) y en otros mediante algún grupo Fenilo (-C₆H₅) mostrado para energías de +1.15 eV y +1.17 eV, respectivamente (figuras 13.3 (e, f)), pero siempre con una configuración no plana respecto al sustrato.

La configuración VII (0.00 eV GS) resulta ser la **Configuración más estable** y al igual que las simulaciones MD, las moléculas (S,S)-DPEDA se adsorben sobre el sustrato con una configuración casi plana, maximizando las interacciones entre los *anillos* - *pz* (o π) y los orbitales *Cu* - *dz*², de manera que cada átomo de N se coordina con cuatro átomos de Cu de la superficie, como se muestra en la figura 13.3 (g-h).

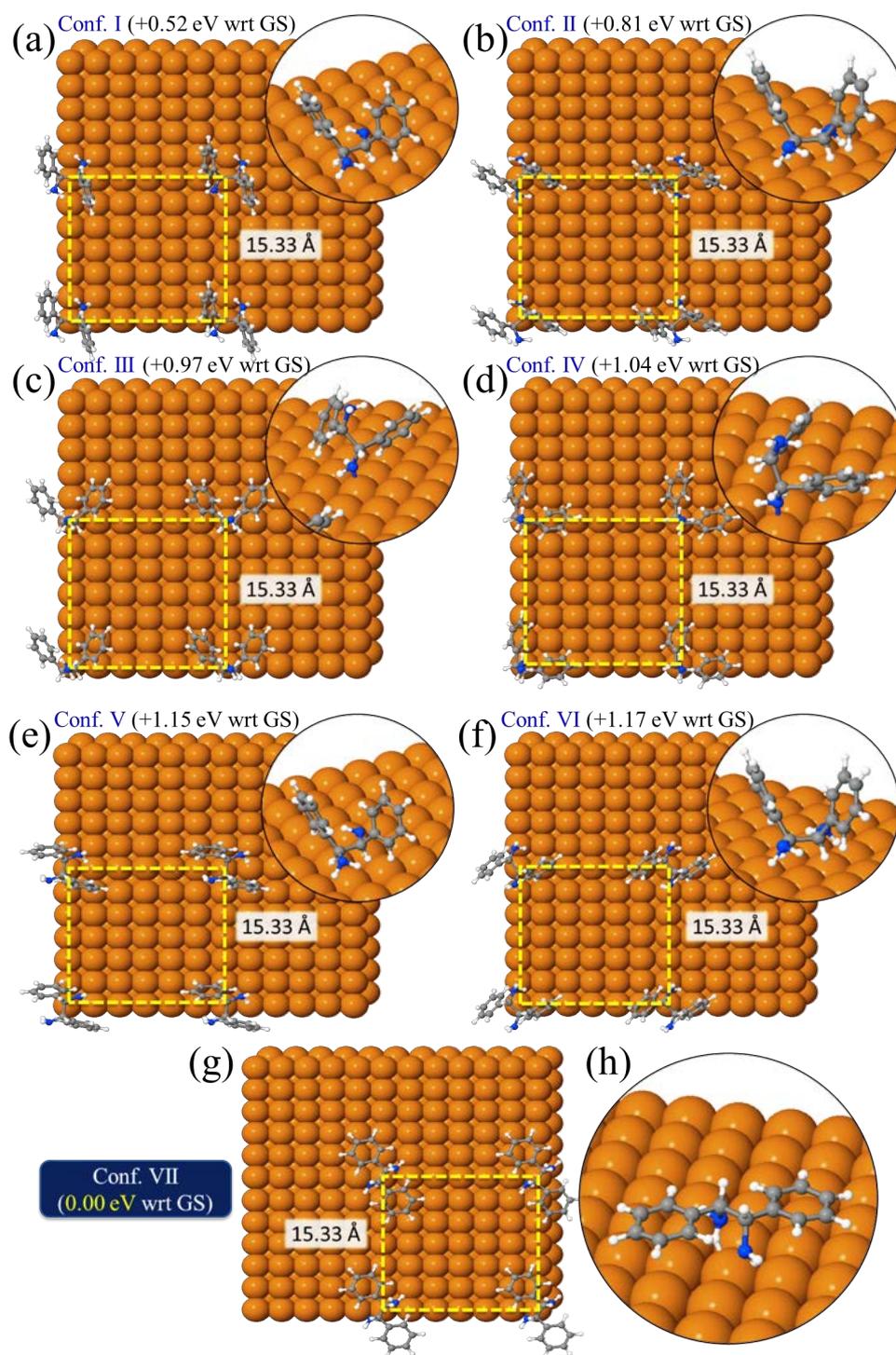


Figura 13.3: Búsqueda de posiciones de adsorción: coordinación con el sustrato mediante el grupo -NH_2 , a energías de +0.52 eV (a), +0.81 eV (b), +0.97 eV (c) y +1.04 eV (d), respectivamente. Y con el grupo $\text{-C}_6\text{H}_5$ a +1.15 eV (e) y +1.17 eV (f).

Adicionalmente se ha realizado pruebas teóricas para verificar una configuración “Herringbone (HB)” (figura 13.4) cerrada compacta (“compact close-pocked herringbone”) que consta de una capa adsorbida sobre la base de configuración previa VII (figura 13.3 (f)), también se verifica teóricamente la influencia del tamaño de la red (6×6) en la interacción de las diferentes configuraciones, y las configuraciones más estables para una red (5×5), usando dimensiones de $12.78 \times 12.78 \text{ \AA}^2$ en lugar de $15.33 \times 15.33 \text{ \AA}^2$, resultando que para todas las configuraciones, al reducir la red cuadrada, el efecto es el mismo: las moléculas se ven de forma más intensa y la interacción entre ellas y con el sustrato se reduce, lo que conlleva a un mayor desacoplamiento.

Conf. VIII (+1.15 eV wrt GS)

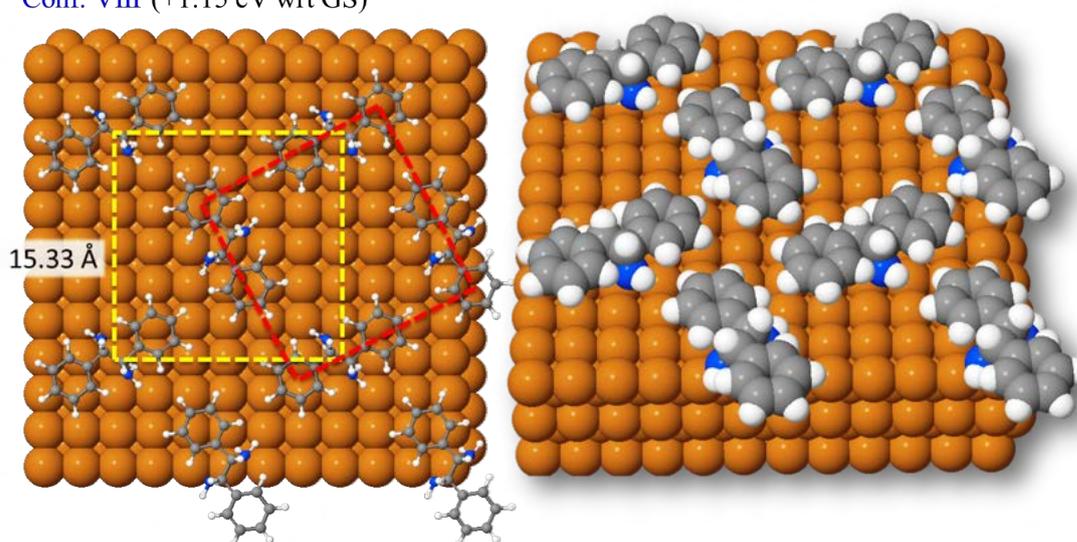


Figura 13.4: Pruebas teóricas de verificación de la configuración “compact close-pocked herringbone”, que consta de una capa adsorbida sobre la base de configuración VII.

En conclusión se deduce de estos cálculos, que la interacción entre el enantiómero DPEDA(S,S) parece ser principalmente electrostática de acuerdo con los valores de transferencia de carga y las distancias en superficie. Sin embargo, la interacción no es lo suficientemente fuerte como para alterar la geometría de las moléculas adsorbidas, pero es suficiente: para ser sensible al sitio de adsorción sobre la superficie, y para anclar la molécula evitando la difusión (principalmente electrostática pero con una química sutil subyacente). La configuración más estable de adsorción (conf. VII) es aquella en la que la molécula se encuentra con los anillos aromáticos paralelos a la superficie para maximizar la interacción orbital. En esta configuración, los grupos NH_2 más cercanos a la superficie tienden a orientarse de tal forma que puedan crear interacciones bipolares (o incluso más) con la superficie, donde los átomos de N están coordinados con sitios huecos en la superficie de $4 - Cu$.

Conf. de adsorción 6x6 (5x5)	Energía (eV) (ref. a GS)	E_{ads} (eV)	Transferencia de carga (e-/molécula)
Conf. I	+ 0.97	0.96 (0.89)	0.12
Conf. II	+ 1.04	0.89 (0.83)	0.11
Conf. III	+ 1.17	0.76 (0.70)	-0.01
Conf. IV	+ 1.15	0.78 (0.70)	-0.003
Conf. V	+ 0.81	1.12 (1.03)	0.02
Conf. VI	+ 0.52	1.41 (1.34)	-0.03
Conf. VII (plano - GS)	0	1.93 (1.83)	-0.04
Conf. VIII (HB VII)	+ 0.25 (por molecula)	1.68 (pm)	-0.04 (pm)

Tabla 13.1: Resultados de los cálculos teóricos para las distintas configuraciones de (SS)-DPEDA sobre Cu(100).

Las configuraciones de adsorción con átomos de H (que pertenecen a los anillos aromáticos de la molécula) que se encuentran más cerca del cobre son las que interactúan más débilmente. Sin embargo, la interacción se intensifica al pasar de estas configuraciones a otras donde el NH_2 está más cerca de la superficie. Las energías de adsorción oscilan entre alrededor de 0.7 y 1.9 eV y la transferencia de carga es casi insignificante para todos los casos con valores bajos, justificando el carácter mayormente electrostático en la interacción. El efecto de reducir la red (6×6) a una (5×5) tiene su reflejo en un desacoplamiento molecular ligeramente más alto, lo que puede explicar el aumento de la interacción intermolecular, reduciendo así la interacción molécula-sustrato. Sin embargo, esta reducción en el tamaño de la red no se refleja en las geometrías óptimas, que básicamente se mantienen inalteradas. Basado en la configuración de adsorción plana (conf. VII) para la red (6×6), se ha construido una configuración HB cerrada compacta, la cual proporciona imágenes STM que estén de acuerdo con los resultados experimentales. Queda pendiente realizar cálculo de imágenes teóricas de STM utilizando la aproximación Keldish-Green analizando la deposición del enantiómero (R,R)-DPEDA sobre Cu(100), comprobar el efecto y la contribución (como el “poisoning” molecular) de la punta STM en las imágenes^{13,14}. Así como afrontar teóricamente la deposición de la multicapa.

13.2 Dipolos Moleculares Sobre Metales

13.2.1 Cálculos DFT para el Sistema ClAlPc/Au(111)

13.2.1.1 Detalles Computacionales

Los primeros principios atomísticos y las simulaciones de dinámica molecular de los modelos de la interface ClAlPc/Au(111) analizados en el presente estudio se han realizado en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Combinado eficazmente conjuntos de esquemas de ondas planas y bases localizadas, implementadas en los paquetes de simulación QUANTUM ESPRESSO⁸ (para las propiedades estructurales, energéticas y estructura electrónica), FIREBALL¹⁵ (para la formación de imágenes STM teóricas), respectivamente, los cuales representan una perturbación para la corrección van der Waals (vdW) que verifica la confiabilidad de las diferentes moléculas adsorbidas y de las configuraciones de capas sobre superficie (adlayer). Sobre esta base, se ha empleado una corrección empírica vdW R-6 para agregar fuerzas dispersivas a los funcionales de densidad convencionales (DFT + D).^{16,17} Los efectos de correlación de intercambio (XC) se han contabilizado utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) dentro de la parametrización PBE,¹⁰ y se adoptan normas conservativas de pseudopotenciales escalares-relativistas¹⁸ para modelar la interacción ion-electrón. En particular, para el código de onda plana QUANTUM ESPRESSO, se usa una base de onda plana con un corte de energía cinética (cut-off) de 500 eV, para expandir las funciones de onda. En todos los cálculos se ha medido la zona de Brillouin (BZ) mediante redes optimas Monkhorst-Pack,¹⁹ para garantizar la total convergencia en la energía total y la densidad electrónica. Las relajaciones de las redes atómicas se llevaron a cabo con un esquema de minimización de gradiente conjugado, hasta que la fuerza máxima que actúa sobre cualquier átomo fuera inferior a $0.01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$, y con un estrés en la red inferior a 0.1 GPa. El nivel de Fermi se incorporó con la aproximación Methfessel-Paxton²⁰ con un ancho gaussiano de 0.01 eV y todas las energías se extrapolaron a una temperatura de 0 K. Estos parámetros producen energías totales con una precisión de $\Delta E \pm 0.01 \text{ eV}$. Por otro lado, para el código del conjunto de bases localizadas FIREBALL se emplea un conjunto de base numérica simples y dobles sp^3d^5 de orbitales atómicos para el Au y otro conjunto de base numérica doble $sp^3s^*p^3$ para el H y conjuntos de base óptimos sp^3d^5 polarizados para los átomos de C, N, Al y Cl.

13.2.1.2 Cálculo de Diferentes Energías de Adsorción

Primero, el valor de la energía de adsorción por molécula para la 1L adsorbida es obtenido como la diferencia de energías entre la energía total de la interface total optimizada y las energías totales obtenidas para el substrato y los sub-sistemas de moléculas con las geometrías que adoptan en la interface relajada. El valor resultante es 4.36 eV (para una celda simulada

con una molécula adsorbida), comparable con otros sistemas similares: por ejemplo, alrededor de 5 eV por molécula para la interface VOPc/Au(111),²¹ o incluso con valores de energía de adsorción que varían entre 2 y 3.5 eV por molécula, para TPP/TiO₂(110).^{22,23}

Segundo, en el caso de 2 capas, el valor de la energía de adsorción por molécula para 1L y 2L, resulta 3.68 eV (para una celda simulada con dos moléculas; una en la parte inferior y otra en la capa superior). Este valor se calcula considerando la primera y segunda capa como un sub-sistema completo en comparación con el sustrato y la interface completa una vez formada. El valor de energía de adsorción disminuye con respecto al caso de una capa debido al desacoplamiento estructural y electrónico experimentado por las dos capas moleculares adsorbidas “en bloque”, manifestándose en la fuerte interacción entre ellas. Curiosamente, esto produce un desacoplamiento estructural de alrededor de 0.2 Å, y parece dificultar la interacción con el sustrato al reducir espacialmente los lóbulos orbitales p_z en el plano molecular basal inferior y bloqueando significativamente la baja interacción química restante con los orbitales d_z^2 de los átomos de Au. Este valor se ha verificado dos veces siguiendo estas dos estrategias: *(i)* incorporando la 2L de moléculas al cálculo una vez que la 1L esta relajada en la superficie, y *(ii)* relajando “artificialmente” el sub-sistema de 2 capas aisladas, adsorbiendo luego la estructura relajada sobre Au. Esto permite observar posibles diferencias entre ambos cálculos. Curiosamente, el resultado obtenido fue prácticamente el mismo en ambos casos.

Finalmente, el valor calculado de la energía de interacción entre la capa superior e inferior da como resultado 5.28 eV. Este cálculo se lleva a cabo calculando la energía de interacción (en una celda simulada con dos moléculas) considerando: *i*, el sistema completo con las dos capas moleculares y, *ii*, la superficie con una capa molecular en un lado y la segunda adlayer aislada en otro lado como sub-sistemas con las geometrías que adoptan en toda la interface relajada. La naturaleza de esta interacción aún posee una alta componente vdW; ligeramente reducida debido a la disminución de la distancia entre capas y mejorada debido a la existencia de una química no despreciable subyacente entre una especie de “stacking” (apilamiento) corto $\pi - \pi$ entre la interacción “wings” que pertenecen a las moléculas vecinas inferiores (1L) y superiores (2L), lo que incluso orienta los anillos, maximizando la interacción (después de la relajación).

Para verificar la influencia en los valores de energía de adsorción calculados antes mencionados mediante la elección de la función de correlación de intercambio (XC), en la tabla 13.2 se proporciona los tres valores de energía de adsorción obtenidos para dos gradientes generalizados (GGA/PBE + D y GGA/PW91 + D),²⁴ y para el funcional de densidad local (GGA/PZ + D)²⁵. Como se puede observar en la tabla I, ambos conjuntos de valores de GGA son muy similares, en contraste con los valores significativamente más altos obtenidos dentro del LDA, que es conocido por sobre-estimar los valores de energía de adsorción.

	$E_{ads}(1L/Au)(eV)$	$E_{ads}(2L - 1L/Au)(eV)$	$E_{int}(2L/1L)(eV)$
<i>GGA/PBE + D</i>	4.36	3.64	5.28
<i>GGA/PW91 + D</i>	4.45	3.84	5.34
<i>GGA/PZ + D</i>	4.86	4.36	5.47

Tabla 13.2: Valores de energía de adsorción para una capa molecular adsorbida sobre Au(111) ($E_{ads}(1L/Au)$), para dos adlayer moleculares sobre Au(111) ($E_{ads}(2L - 1L/Au)$) y energía de interacción entre las adlayer moleculares, inferior y superior sobre Au(111) ($E_{int}(2L/1L)$), calculados para dos gradientes generalizados (*GGA/PBE + D* y *GGA/PW91 + D*), y para un funcional de densidad local (*GGA/PZ + D*).

13.2.1.3 Imágenes STM Teóricas

Los valores de la corriente túnel usadas en las aproximaciones de imágenes STM, se han calculado utilizando el formalismo de la función Keldysh-Green, junto con los primeros principios de Hamiltonianos de enlace estricto, obtenidos del método DFT-FIREBALL para un orbital local (explicado en detalle en la literatura).^{15,26,27}

Para obtener imágenes de STM precisas y poder compararlas con las imágenes obtenidas aquí experimentalmente en UHV-RT, se ha utilizado la técnica de simulación STM teórica que incluye, para la construcción, una descripción detallada de las propiedades electrónicas de la punta (T) y muestra (S), junto con una débil interacción punta-muestra (TTS/ST). Usando esta técnica, se divide el sistema en muestra y punta, donde las muestras aquí son los diferentes modelos propuestos de la interface CIAIPc/Au(111). Estos sub-sistemas (punta y muestra) se tratan por separado y finalmente se unen en la ecuación de la corriente electrónica para un voltaje aplicado V a una temperaturas de 0 K.^{26,27} En estos cálculos, se asume que en las medidas simuladas se realiza con una punta metálica de W : un arreglo de cuatro capas de W(100) con una periodicidad 5×5 , acoplada a un grupo piramidal de 5 átomos y terminado con un único vértice. La punta se mantiene totalmente relajada con FIREBALL, usando una red de 32 puntos k en la primera zona de Brillouin dentro del mismo criterio de tolerancia de fuerza establecido para los distintos sistemas inter-faciales. El Hamiltoniano superpuesto se obtiene usando una aproximación de dímeros: un dímero formado por un átomo de W (correspondiente a la punta) y otro formado por (H, C, N, Al, Cl y Au procedentes de la muestra) calculado para diferentes átomos. Las distancias atómicas (valor interpolado durante los cálculos STM) para todas las interacciones distintas de cero, se utiliza el formalismo Keldish-Green para propagar la corriente túnel entre ambos subsistemas.^{15,26,27}

Paralelamente se tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

(i) Se considera un arreglo de cuatro capas atómicas de Au(111) con una distancia mínima de $\sim 25 \text{ \AA}$ de espacio vacío entre celdas vecinas, a lo largo del eje perpendicular a la superficie.

(ii) Las condiciones de frontera completas y periódicas que representan una superficie infinita de Au(111).

Entre estas consideraciones, se han reproducido las celdas unidades obtenidas experimentalmente manteniendo el registro molecular evidenciado sobre la superficie; cada capa metálica del sustrato está formada por 30 átomos de Au. Donde luego de la optimizar la red completa, se obtiene una celda unidad de $14.9 \text{ \AA} \times 14.5 \text{ \AA}$, que corresponde a una red $5 \times 3\sqrt{3}$ proporcional al Au(111) subyacente para los casos que contienen una y dos moléculas ClAlPc y para los casos de una y dos capas moleculares, respectivamente.

En los cálculos de optimización estructural, solo las dos capas atómicas inferiores del Au se fijan y se considerada una capa adicional para los cálculos de la estructura energética y electrónica. La zona de Brillouin se mide en todos los casos por medio de una red Monkhorst-Pack [$2 \times 2 \times 1$], que garantiza una convergencia total en energía y densidad electrónica.

13.3 C₆₀F₄₈ Sobre Metales

13.3.1 Detalles Técnicos y Metodología para MD

El protocolo seguido para las simulaciones MD de C₆₀F₄₈ sobre una superficie de Ni(111) ha sido el siguiente. Las coordenadas iniciales para la molécula C₆₀F₄₈ se construyeron agregando átomos de flúor a una molécula C₆₀ obtenida de la estructura cristalográfica con el código PDB:5HKR.²⁸ La adición de átomos de F, uno a uno se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por un estudio DFT anterior de fluoración de fullereno.²⁹ La estructura resultante se equilibró más y se termalizó ejecutando una simulación corta de MD a 300K.

Las coordenadas atómicas para la superficie del metal se obtuvieron replicando la celda unidad de Ni en el plano cristalográfico (111) termalizado y equilibrado ejecutando una corta simulación de MD a 300K y 1 atm de presión. La estructura del Ni(111) resultante está formada por 840 átomos dispuestos en 5 capas atómicas con un área de 9.6 nm². Las coordenadas de C₆₀F₄₈ y Ni se combinaron colocando inicialmente una molécula de C₆₀F₄₈ a una distancia de ≈ 6 Å del Ni(111) (medida como la distancia entre los átomos de C y Ni más cercanos).

Se han empleado condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones, con una gran caja de simulación de tamaño $31.08 \times 30.89 \times 180.0$ Å³. Inicialmente, el sistema se preparó fuera del equilibrio considerando las moléculas en fase gas más calientes que la superficie, como en la celda experimental (esto también hace que el movimiento de C₆₀F₄₈ en la fase gas sea más alta, acelerando estas simulaciones muy lentas). Se ha asignado una temperatura inicial de ≈ 500 K a la molécula de C₆₀F₄₈. El termostato a 300K se acopló a los átomos de Ni durante toda la simulación. La simulación MD se procesó combinando el software Visual Molecular Dynamics (VMD) para el análisis de imágenes instantáneas, películas y scripts personalizados para el análisis de datos.³⁰

Los cálculos de energía libre de la estabilidad termodinámica de los enlaces C–F en C₆₀F₄₈ en ausencia o presencia de una superficie de Ni(111) se han realizado empleando el método de fuerza de polarización adaptativa (ABF) acoplado a simulaciones de MD.³¹ Se ha usado los modelos de campo de fuerza ReaxFF para todas las interacciones atómicas. ReaxFF es un campo de fuerza reactivo de orden de enlace semi-empírico parametrizado a partir de cálculos DFT que permiten simular reacciones químicas en MD.³² El conjunto de los parámetros del campo de fuerza ReaxFF se eligieron a partir de trabajos previos sobre compuestos de carbono fluorados³³ y reacciones sobre superficies de metales de transición.³⁴ Se ha verificado que ReaxFF proporciona una energía de adsorción para los átomos de F sobre Ni(111) en perfecto acuerdo con cálculos DFT.³⁵ Todas las simulaciones se realizaron empleando el motor de simulación LAMMPS para simulaciones MD³⁶ que tiene una implementación ReaxFF y otros

campos de fuerza reactivos.³⁷ La elección del tiempo de paso de simulación y termostato se tomó de un estudio sistemático previo del efecto del tiempo de paso y el termostato en simulaciones MD por ReaxFF con compuestos de carbono.³⁸ Aquí se empleó un tiempo de paso en la simulación de 0.5 fs y un termostato Langevin con una constante de tiempo de 10 fs. El termostato a 300K se acopló a los átomos de Ni durante toda la simulación.

La simulación se realizó durante 3300 ps, lo cual permitió seguir en detalle el proceso de adsorción. Además, para observar el proceso relativamente lento de rotación y difusión de moléculas, se han realizado simulaciones de MD fuera del equilibrio de la siguiente manera. A partir de la configuración final obtenida en las simulaciones MD de la adsorción de $C_{60}F_{48}$ sobre una superficie de Ni(111), la molécula adsorbida ha sido excitada térmicamente y mantenida con un termostato a 1000 K, mientras que la superficie y los átomos de F se mantienen siempre a 300 K. De esta manera, se estimula un movimiento más rápido para la molécula adsorbida. Esta ejecución de la simulación fuera del equilibrio se realizó durante 10 ns hasta que se observó una rotación sustancial. Para el estudio termodinámico de la estabilidad de los enlaces C–F cerca de una superficie, se ha empleado el método Adaptive Bias Force (MD-ABF) que se incluye en el módulo “colvars” del paquete LAMMPS.³⁹ En estas simulaciones, se termalizan los átomos a 300K y se mueven como en una simulación MD ordinaria imparcial a excepción de un átomo de F seleccionado, que se ve obligado a cambiar lentamente por separación de su átomo de C unido. Durante este proceso, se evalúa el trabajo (reversible) realizado en función de la separación de C–F (coordenada de reacción) y se obtiene el perfil de energía libre del enlace de C–F. Se han realizado tres simulaciones distintas que involucran una molécula $C_{60}F_{48}$ a 300K: (a) en ausencia de cualquier superficie, (b) a una distancia de 7.0 Å de la superficie de Ni(111) y (c) a 5.45 Å de la superficie de Ni(111) (las distancias medidas son entre los átomos de C de la superficie y los átomos de Ni más cercanos). En (b) y (c) el átomo de F seleccionado fue el más cercano a la superficie. La exploración de la coordenada de reacción se realizó utilizando contenedores muy pequeños de 0.01 Å de ancho y una fuerza constante de 4×10^5 Kcal/mol \times Å² para (a) y (b) (necesario para estudiar la ruptura de enlaces covalentes) y 4×10^4 Kcal/mol \times Å² para el caso (c). En los casos (b) y (c), el resto de átomos de F se mantienen en sus posiciones en la molécula para evitar procesos que dificultan la comparación con los resultados en (a), como la molécula que se adsorbe a la superficie o como la desfluoración de otros átomos de C de la molécula. Las simulaciones se llevaron a cabo hasta que los perfiles de energía libre obtenidas son suaves, requiriendo un tiempo de paso de $\sim 10^6$ – 10^7 para cada caso.

Bibliografia

- [1] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kale, and K. Schulten, “Scalable molecular dynamics with NAMD,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1781–1802, 2005, ([DOI:10.1002/jcc.20289](https://doi.org/10.1002/jcc.20289)).
- [2] K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, and A. D. Mackerell Jr., “CHARMM general force field for a force field for drug like molecules compatible with the CHARMM all atom additive biological force fields,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 31, no. 4, pp. 671–690, 2010, ([DOI:10.1002/jcc.21367](https://doi.org/10.1002/jcc.21367)).
- [3] H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, and R. R. Naik, “Accurate simulation of surfaces and interfaces of face centered cubic metals using 12-6 and 9-6 lennard jones potentials,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 44, pp. 17281–17290, 2008, ([DOI:10.1021/jp8019314](https://doi.org/10.1021/jp8019314)).
- [4] M. J. Frisch, H. B. Trucks, G. W. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, N. Cossi, M. and Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, “Gaussian 09,” *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2009, ([Gaussian2009](https://www.gaussian.com/gaussian09)).
- [5] A. D. Becke, “Density functional thermochemistry. III. the role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993, ([10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913)).
- [6] E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros, “Self consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations, the computational procedure,” *Chemical Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 41–51, 1973, ([10.1016/0301-0104\(73\)80059](https://doi.org/10.1016/0301-0104(73)80059)).
- [7] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree Fock and local density functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993, ([10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304)).

- [8] G. Paolo, B. Stefano, B. Nicola, C. Matteo, C. Roberto, C. Carlo, C. Davide, L. C. Guido, C. Matteo, D. Ismaila, D. C. Andrea, d. G. Stefano, F. Stefano, F. Guido, G. Ralph, G. Uwe, G. Christos, K. Anton, L. Michele, M.-S. Layla, M. Nicola, M. Francesco, M. Riccardo, P. Stefano, P. Alfredo, P. Lorenzo, S. Carlo, S. Sandro, S. Gabriele, P. S. Ari, S. Alexander, U. Paolo, and M. W. Renata, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009, (DOI:10.1088/0953-8984/21/39/395502).
- [9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976, (DOI:10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, (DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4, pp. 1133–1138, 1965, (DOI:10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [12] B. U. Von and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, pp. 1629–1642, 1972, (DOI:10.1088/20022-371925-213-2012).
- [13] P. Forzatti and L. Lietti, “Catalyst deactivation,” *Catalysis Today*, vol. 52, no. 2, pp. 165–181, 1999, (DOI:10.1016/S0920-5861(99)000747).
- [14] C. H. Bartholomew, “Mechanisms of catalyst deactivation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, no. 1, pp. 17–60, 2001, (DOI:10.1016/S0926-860X(00)008437). Catalyst Deactivation.
- [15] J. P. Lewis, P. Jelínek, J. Ortega, A. A. Demkov, D. G. Trabada, B. Haycock, H. Wang, G. Adams, J. K. Tomfohr, E. Abad, H. Wang, and D. A. Drabold, “Advances and applications in the FIREBALL ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism,” *Physica Status Solidi (B)*, vol. 248, no. 9, pp. 1989–2007, 2011, (DOI:10.1002/pssb.201147259).
- [16] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006, (DOI:10.1002/jcc.20495).
- [17] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sami, and A. Vittadini, “Role and effective treatment of dispersive forces in materials: polyethylene and graphite crystals as test cases,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 30, no. 6, pp. 934–939, 2009, (DOI:10.1002/jcc.21112).
- [18] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990, (DOI:10.1103/PhysRevB.41.7892).
- [19] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, ““Special points for brillouin - zone integrations” - a reply,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977, (DOI:10.1103/PhysRevB.16.1748).

- [20] M. Methfessel and A. T. Paxton, “High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals,” *Physical Review B*, vol. 40, no. 6, pp. 3616–3621, 1989, ([DOI:10.1103/PhysRevB.40.3616](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616)).
- [21] A. Terentjevs, M. P. Steele, M. L. Blumenfeld, N. Ilyas, L. L. Kelly, E. Fabiano, O. L. A. Monti, and F. Della Sala, “Interfacial electronic structure of the dipolar vanadyl naphthalocyanine on Au(111): “push-back” vs dipolar effects,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 43, pp. 21128–21138, 2011, ([DOI:10.1021/jp204720](https://doi.org/10.1021/jp204720)).
- [22] C. Wang, Q. Fan, Y. Han, J. I. Martínez, J. A. Martín-Gago, W. Wang, H. Ju, J. M. Gottfried, and J. Zhu, “Metalation of tetraphenylporphyrin with nickel on a TiO₂(110)-1x2 surface,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 2, pp. 1123–1132, 2016, ([DOI:10.1039/C5NR03134](https://doi.org/10.1039/C5NR03134)).
- [23] S. Rangan, C. Ruggieri, R. Bartynski, J. I. Martínez, F. Flores, and J. Ortega, “Densely packed ZnTPPs monolayer on the rutile TiO₂(110)-(1x1) surface: adsorption behavior and energy level alignment,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 8, pp. 4430–4437, 2016, ([DOI:10.1021/acs.jpcc.5b12736](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12736)).
- [24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, 1992, ([DOI:10.1103/PhysRevB.46.6671](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671)).
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981, ([DOI:10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048)).
- [26] J. M. Blanco, C. González, P. Jelínek, J. Ortega, F. Flores, and R. Pérez, “First-principles simulations of STM images: from tunneling to the contact regime,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 8, p. 085405, 2004, ([DOI:10.1103/PhysRevB.70.085405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.085405)).
- [27] J. M. Blanco, F. Flores, and R. Pérez, “STM-theory: image potential, chemistry and surface relaxation,” *Progress in Surface Science*, vol. 81, no. 10, pp. 403–443, 2006, ([DOI:10.1016/j.progsurf.200607004](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.200607004)).
- [28] K.-H. Kim, D.-K. Ko, Y.-T. Kim, N. H. Kim, J. Paul, S.-Q. Zhang, C. B. Murray, R. Acharya, W. F. DeGrado, Y. H. Kim, and G. Grigoryan, “Protein-directed self-assembly of a fullerene crystal,” *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, p. 11429, 2016, ([DOI:10.1038/ncomms11429](https://doi.org/10.1038/ncomms11429)).
- [29] E. F. Sheka, “Stepwise computational synthesis of fullerene C₆₀ derivatives. Fluorinated fullerenes C₆₀F_{2k},” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 111, no. 3, pp. 397–414, 2010, ([DOI:10.1134/S1063776110090098](https://doi.org/10.1134/S1063776110090098)).
- [30] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “VMD: visual molecular dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996, ([DOI:10.1016/0263-7855\(96\)000185](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)000185)).

- [31] J. Hénin and C. Chipot, “Overcoming free energy barriers using unconstrained molecular dynamics simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 7, pp. 2904–2914, 2004, ([DOI:10.1063/1.1773132](https://doi.org/10.1063/1.1773132)).
- [32] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama, and A. C. T. van Duin, “The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions,” *npj Computational Materials*, vol. 2, no. 1, p. 15011, 2016, ([DOI:10.1038/npjcompumats.201511](https://doi.org/10.1038/npjcompumats.201511)).
- [33] S. K. Singh, S. G. Srinivasan, M. Neek-Amal, S. Costamagna, A. C. T. van Duin, and F. M. Peeters, “Thermal properties of fluorinated graphene,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 10, p. 104114, 2013, ([DOI:10.1103/PhysRevB.87.104114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.104114)).
- [34] K. D. Nielson, A. C. T. van Duin, J. Oxgaard, W.-Q. Deng, and W. A. Goddard, “Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 3, pp. 493–499, 2005, ([DOI:10.1021/jp046244](https://doi.org/10.1021/jp046244)). PMID: 16833370.
- [35] A. Migani and F. Illas, “A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11894–11906, 2006, ([DOI:10.1021/jp060400](https://doi.org/10.1021/jp060400)). PMID: 16800492.
- [36] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995, ([DOI:10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039)).
- [37] S. J. Plimpton and A. P. Thompson, “Computational aspects of many-body potentials,” *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 5, pp. 513–521, 2012, ([DOI:10.1557/mrs.201296](https://doi.org/10.1557/mrs.201296)).
- [38] B. D. Jensen, K. E. Wise, and G. M. Odegard, “The effect of time step, thermostat, and strain rate on ReaxFF simulations of mechanical failure in diamond, graphene, and carbon nanotube,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 36, no. 21, pp. 1587–1596, 2015, ([DOI:10.1002/jcc.23970](https://doi.org/10.1002/jcc.23970)).
- [39] G. Fiorin, M. L. Klein, and J. Hénin, “Using collective variables to drive molecular dynamics simulations,” *Molecular Physics*, vol. 111, no. 22-23, pp. 3345–3362, 2013, ([DOI:10.1080/00268976.2013.813594](https://doi.org/10.1080/00268976.2013.813594)).

