

# **Microscopio Electrónico de Barrido por Efecto Túnel: Aplicación a la adsorción de azufre sobre superficies de oro**

## **Autor principal**

**Dra. Mayra Paulina Hernández Sánchez<sup>1</sup>.**

## **Otros autores**

**M. C. Javier Alberto Martínez Pons<sup>1</sup>, M.C. Carlos Ernesto Hernández Tamargo<sup>2,3</sup>, Lic. Ransel Barzaga Guzmán<sup>1</sup>, Dr. José Alfredo Herrera Isidró<sup>1</sup>, Dr. Mario Humberto Farías Sánchez<sup>4</sup>, Dr. José Valenzuela Benavides<sup>4</sup>, Dr. Hans Mikosch<sup>5,6</sup>.**

## **Colaboradores**

Angel Pompa Pernía<sup>7</sup>, Víctor Manuel Rodríguez Chaviano<sup>7</sup>, Dr. Roberto Cao Milán<sup>8</sup>, Dr. Jesús Antonio Díaz<sup>4</sup>, Dr. Daniel Codorniu Pujals<sup>9</sup>, Dra. Ana Lilian Montero Alejo<sup>2</sup>, Dr. Alexei González Dopico<sup>1</sup>.

## **Entidad ejecutora principal**

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad La Habana (UH).

## **Entidades participantes**

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Computacional y Teórica (LQCT), Facultad de Química, UH.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, United Kingdom.

<sup>4</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

<sup>5</sup>Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/E164-EC, 1060 Vienna, Austria (hasta 2015).

<sup>6</sup>Profesor Invitado, Facultad de Física, Universidad de La Habana (UH), Cuba (2015-2016).

<sup>7</sup>Facultad de Ingeniería Eléctrica. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echevarría (ISPJAE).

<sup>8</sup>Laboratorio de Bioinorgánica (LBI), Facultad de Química, Universidad de La Habana (UH).

<sup>9</sup>Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC).

## **Autor para la correspondencia**

Mayra P. Hernández Sánchez, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana. Zapata y G, Vedado. La Habana. CP 10400. [mayrap@imre.uh.cu](mailto:mayrap@imre.uh.cu); [mayrap@fisica.uh.cu](mailto:mayrap@fisica.uh.cu)

## **Aporte científico personal de los autores**

- La Dra. Mayra Paulina Hernández Sánchez (35%) es el líder científico del trabajo. Trabajó directamente en la preparación de las muestras, del análisis físico-químico de las superficies estudiadas. También dirigió los cálculos por DFT. Estuvo a cargo de las interpretaciones de los resultados publicados en los artículos que soportan el premio, así como la escritura de cinco artículos publicados. Es la autora del diseño y construcción del STM y obtuvo las primeras imágenes de átomos usando el STM construido en Cuba. Dirigió la tesis de doctorado de MC Javier Alberto Martínez Pons y la tesis de Maestría en Ciencias Químicas del Lic. Carlos Ernesto Hernández Tamargo. Actualmente dirige la tesis de Maestría en Ciencias de Materiales de Ransel Barzaga Guzmán. Es el coordinador cuba del proyecto “Organosulfur on gold - a density functional theory study”.
- El MC Javier Alberto Martínez Pons (21%) es autor del diseño y construcción del STM. Trabajó directamente en la preparación de las muestras y obtuvo todas las imágenes de STM experimentales de las superficies de oro modificadas incluidas en los artículos y en su tesis doctoral. Fue importante en la interpretación de los resultados publicados en 4 de los artículos que soportan el premio. Es el autor de la Tesis Doctoral entregada al Tribunal permanente de Física, para la defensa en diciembre del 2016.
- El MC Carlos Ernesto Hernández Tamargo (16%) realizó la gran mayoría de los cálculos por DFT de los resultados publicados. Es el autor principal del modelo para el octámero basado en 4 dímeros de azufre. Defendió la Maestría en Ciencias Químicas, auspiciada por la Facultad de Química de la UH, en el tema de adsorción de azufre sobre la superficie de Au(111). Durante este tiempo publicó dos artículos vinculados al premio. Es autor de los cálculos por DFT y autor de otro artículo incluido en el premio.
- El Lic. Ransel Barzaga Guzmán (12%) contribuyó con su experiencia y conocimiento general de la temática en 3 de los trabajos publicados. Participó en los cálculos por DFT desarrollados para el modelo de multicapas y de adsorción del tetrámero sobre el Au(100). Estos resultados están contemplados en uno de los artículos del premio y es el autor de la tesis de Maestría en Ciencias de Materiales “Estudio computacional de la formación de multicapas de azufre en la superficie Au(100)”.
- El Dr. José Alfredo Herrera Isidró (10%) es encargado del mantenimiento del STM, además de que desarrolla actualmente otro STM con mayores prestaciones que el actual. Está encargado del diseño y construcción de un STM en ambiente electroquímico. El contribuyó con su experiencia y conocimiento general de la temática en los trabajos publicados. Tutor de dos tesis de Ingeniería y autor de uno de los artículos que se incluyen en el premio.
- El Dr. José Valenzuela Benavides (2%) Participó en la obtención de las imágenes de STM. Es cotutor de la tesis de doctorado, entregada al tribunal nacional de Física para su defensa en diciembre del 2016, y también coautor de cuatro de los artículos publicados. Es parte del colectivo de autores que construyó el STM.

- El Dr. Mario Humberto Farías Sánchez (2%) Participo en las mediciones de espectroscopia de electrones. El contribuyó con su experiencia y conocimiento general de la temática en los trabajos publicados.
- El Dr. Hans Mikosch (2%) Fue el supervisor del proyecto Organosulfur on gold - a density functional theory study en Vienna Scientific Cluster de la universidad Técnica de Viena. Este proyecto permitió los cálculos computacionales por DFT, a través de una comunicación por acceso desde Cuba, lo que dio como resultado la publicación de tres de los artículos del premio. El contribuyó con su experiencia y conocimiento general de la temática en los trabajos publicados. Actualmente es jubilado y está vinculado a la Facultad de Física de la Universidad de La Habana.

## Resumen

La adsorción del azufre en superficies de oro ha acaparado la atención de la comunidad científica debido a sus aplicaciones en la nanotecnología, catálisis, corrosión, protección medioambiental, fabricación de sensores y nanodispositivos, entre otros. La fuerte afinidad del azufre y oro facilita la adsorción de las moléculas organosulfuradas, dando una elevada flexibilidad con la cual es posible implementar muchas propiedades funcionales, unido a métodos simples para la modificación de las superficies.

En esta propuesta de premio se presentan las contribuciones al conocimiento de la adsorción de azufre en superficies monocristalinas de oro con orientación Au(111) y Au(100) para su posible aplicación en electrónica molecular. La combinación de microscopía de barrido por efecto túnel (STM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y teoría del funcional de densidad (DFT) permitió encontrar y describir las fases de azufre formadas sobre las superficies Au(111) y Au(100) a partir de la descomposición de sales de ditiocarbamato de piperazina. Una novedad contemplada dentro de este trabajo es la construcción del STM. Este instrumento abre amplias posibilidades para el estudio de distintos sistemas en la nanoescala con la ventaja de no dañar o destruir las capas superficiales. Los cálculos computacionales fueron hechos desde Cuba a través de una conexión remota al Vienna Scientific Cluster (VSC) sustentadas por el proyecto "Organosulfur on gold - a density functional theory study" del Vienna Scientific Cluster.

El conjunto de resultados que sustentan el premio se recogen en **6 publicaciones, varias presentaciones y premios** en congresos científicos, **2 Trabajos de Diploma** en Ingeniería, **una Tesis de Maestría y una Tesis Doctoral** entregada al tribunal permanente de Física para ser defendida en diciembre de 2016. Los resultados abarcan el período octubre del 2013 al 2016.

## Comunicación corta

### 1. Introducción

El enlace azufre-oro está presente en una amplia variedad de fenómenos de la biología molecular, la catálisis, la electrónica y las ciencias de materiales. Las principales aplicaciones reportadas están referidas a la formación de monocapas autoensambladas (SAM) de grupos tiol (R-SH) en superficies y nano partículas de oro (AuNPs) [1]; pero la fuerte afinidad de S-Au ha sido explotada en sistemas biológicos de sondeo [2], la funcionalización de superficies de oro para el control de procesos [3], la electrónica molecular [4,5] y la vinculación de biomoléculas y moléculas orgánicas al oro [6].

El estudio de la adsorción del azufre en el oro utiliza como sustratos las superficies Au(100) y Au(111), pues son las orientaciones más estables y frecuentes en las AuNPs. Alrededor del 77% de la superficie de AuNPs cuyo tamaño está entre 10 y 15 nm a 300 K corresponde a la orientación {111} [7, 8]. Por este motivo existen muchos reportes de estudios de la adsorción de azufre sobre la superficie Au(111) pero son muy escasos para la Au(100).

El uso limitado del sistema S-Au(100) está relacionado con la dificultad para crecer capas de azufre altamente ordenadas sobre esta superficie, debido a propiedades atípicas asociadas a la compleja reconstrucción del Au(100) [9,10]. El levantamiento de esta reconstrucción provoca la expulsión de átomos de Au adicionales provenientes de la capa superficial, que por lo general resulta en una superficie irregular formada por islas de Au [11-14]

Estudios previos han reportado que la adsorción de H<sub>2</sub>S, S<sub>2</sub> y alcanotioles sobre la superficie Au(100) induce el levantamiento de la reconstrucción [14,15]. Varios autores han observado, en imágenes de STM, la formación de arreglos cuasi-cuadrados con la apariencia de un patrón inconmensurable ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) de cuatro moléculas después del levantamiento de la reconstrucción [16-18]. Otros reportes describen la formación de los patrones cuasi-cuadrados, dispuestos regularmente, formando una monocapa después del depósito de azufre en la superficie Au(100) [17]. Estas formaciones han sido reportadas en micrografías de STM sobre superficies de Au(111) modificadas por aniones sulfuro [19], moléculas gaseosas tales como azufre y dióxido de azufre [20,21] y compuestos organosulfurados.[22-25]. Los orígenes de los patrones cuasi-cuadrados han generado un amplio debate, algunos autores asocian esta estructura a una fase inconmensurable de Au-S [20,21], mientras que otros investigadores, lo asocian a ocho átomos de S (octámero de azufre) cada uno de ellos adsorbido sobre la superficie de Au(111) [19]. La última opción es la más aceptada, y es compatible con abundante evidencia experimental [22-25].

Este trabajo describe estructuras cuasi-cuadradas formadas por átomos de azufre y observadas por STM sobre superficies de Au(111) y Au(100) modificadas a partir de la descomposición de sales de ditiocarbamato de piperazina. El estudio incluyó los resultados de los cálculos computacionales para obtener modelos teóricos que explican la formación del octámero sobre la superficie Au(111) y la estructura de bicapas de azufre sobre la superficie Au(100).

## 2. Parte experimental

Sustratos de Au(111) y Au(100) fueron modificados por inmersión durante 24 en solución de NaOH como nuevo precursor para el depósito espontáneo de azufre. El precursor utilizado fue 1,4-piperazina (bis)-ditiocarbamato de potasio ( $K_2DTC_2pz$ ) o de sodio ( $Na_2DTC_2pz$ ). Las imágenes fueron obtenidas en un STM construido y automatizado en el laboratorio [26]. Para los cálculos utilizaron las facilidades de Vienna Scientific Cluster a través de una comunicación por acceso remoto.

## 3. Resultados

### 3.1. Patrones formados por la adsorción de azufre sobre superficie Au(111) a partir de una solución alcalina de $Na_2DTC_2pz$

Los estudios de XPS señalaron la presencia de enlaces S-Au monomérico y polimérico, y la ausencia de nitrógeno y sodio. Este resultado indicó la descomposición de la sal de ditiocarbamato en azufre adsorbido sobre el sustrato de oro. Por otra parte, los resultados de los estudios de STM revelaron: la coexistencia de fases con diferentes estructuras, compuestas solamente de átomos de azufre, formando monocapas. Una de esas fases es un arreglo casi-cuadrado de ocho átomos de azufre, conocido como octámero (Figura 1a) y la otra es una fase donde los átomos están colocados en forma de zigzag (Figura 1b) [27].

El análisis computacional usando DFT dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) empleando la implementación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), permitió establecer un modelo adecuado para los octámeros, basado en la adsorción simultánea de cuatro dímeros de azufre en la superficie de Au(111). Los

octámeros presentaron un comportamiento dinámico, desplazando los dímeros de sus posiciones iniciales o incluso produciendo un mecanismo de disociación/asociación, que formaba nuevos octámeros [28].

### 3.2. Patrones formados por la adsorción de azufre en Au(100) a partir de una solución alcalina de $K_2DTC_2pz$

La adsorción de azufre sobre la superficie de Au(100) produjo dos nuevas fases observadas por STM. Estas fases están constituidas por seis átomos (hexámero) y por cuatro átomos de azufre ( $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ , tetrámero), las cuales coexisten con los patrones casi-cuadrados identificados como octámeros. El modelo desarrollado propuso que las multicapas de azufre estaban formadas por tetrámeros directamente adsorbidos sobre la superficie no reconstruida de Au(100), mientras que una de las otras estructuras (hexámeros u octámeros) estaban sobre la capa de tetrámeros. Durante la adsorción del azufre sobre la superficie de oro se produce el levantamiento de la superficie reconstruida y la formación de islas de oro. Imágenes secuenciales de alta resolución permitieron la observación directa de la dinámica de los octámeros, mientras que la estructura de tetrámeros permaneció estática (Figura 2)[29].

### 3.3. Modelo teórico de multicapas de azufre sobre Au(100) usando la DFT

La adsorción de multicapas de azufre sobre la superficie Au(100) fue estudiada usando la DFT dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA). La primera capa de azufre se adsorbió en los sitios de cuarto orden de la superficie Au(100) no reconstruida y formó una estructura  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ . El modelo reprodujo los parámetros experimentales de la  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  suponiendo la expansión de la superficie Au(100). La expansión debe ocurrir

durante la formación de las islas de oro tras el levantamiento de la reconstrucción, proceso que permite el movimiento lateral de los átomos de oro. La segunda capa de azufre, sobre la estructura ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ), consistió en ocho átomos de S en una disposición cuasi-cuadrada (octámero). La optimización estructural de la fase de octámero fue lograda en una orientación espacial específica con respecto a la fase ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ). El análisis de las cargas atómicas de Bader y la proyección de densidad de estados (PDOS, siglas in ingles) demostró la presencia de un proceso de transferencia de carga desde la superficie Au(100) a las capas de azufre, que existe un mecanismo de quimisorción del azufre sobre el oro y que ocurre una superposición de estados electrónicos en la intercapa azufre-azufre, la cual controla la formación de multicapas de azufre [30].

#### 4. Conclusiones

Este trabajo reporta la formación de fases de azufre adsorbido sobre superficies de Au(111) y Au(100) a partir de la descomposición de las sales de ditiocarbamato de piperazina. Las dimensiones y periodicidad del conjunto de estructuras fueron determinadas por imágenes de STM. Dentro de las estructuras observadas aparecen el tetrámero y el hexámero, las cuales fueron observadas por primera vez en el marco de este trabajo. Un nuevo modelo, usando DFT, basado en cuatro dímeros de azufre permite explicar satisfactoriamente la estructura y propiedades de los octámeros. También se reportada por primera vez, la formación de una bicapa en el proceso de adsorción de azufre sobre la superficie del oro. A partir de las imágenes de STM fue propuesto un modelo para la formación y estructura de la bicapa de azufre, el cual tiene una capa de tetrámeros adsorbidos directamente sobre la superficie de Au(100) y otra de octámeros sobre la capa de tetrámeros. La estructura de formación de la bicapa y sus dimensiones y periodicidad fueron determinadas usando perfiles de altura.

Finalmente, fue propuesto un modelo basado en la DFT que explica las interacciones en las multicapas a partir de la expansión de la superficie de oro. Un aspecto importante fue el diseño y desarrollo de parte de la base instrumental (microscopio electrónico de barrido por efecto túnel) que se utilizó para obtener los resultados aquí presentados.

#### Bibliografía

1. Häkkinen, H. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443.
2. Gobin, A. M.; Watkins, E. M.; Quevedo, E.; Colvin, V. L.; West, J. L. *Small* **2010**, *6* (6), 745–752.
3. Pillet, F.; Sanchez, A.; Formosa, C.; Séverac, M.; Trévisiol, E.; Bouet, J.-Y.; Anton Leberre, V. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *43*, 148–154.
4. Huang, C.; Rudnev, A. V.; Hong, W.; Wandlowski, T. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (4), 889–901.
5. Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avilab, S.; Moth-Poulsen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7378–7411.
6. Demers, L. M.; Ginger, D. S.; Park, S.-J.; Li, Z.; Chung, S.-W.; Mirkin, C. A. *Science* **2002**, *296* (5574), 1836–1838.
7. Barnard, A. S.; Lin, X. M.; Curtiss, L. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (51), 24465–24472.
8. Casillas, G.; Velázquez-Salazar, J. J.; Jose-Yacamán, J. *Phys. Chem. C, Nanomater. interfaces* **2012**, *116* (15), 8844–8848.
9. Fedak, D. G.; Gjostein, N. A. *Surf. Sci.* **1967**, *8* (1-2), 77–97.
10. Hammer, R.; Sander, A.; Förster, S.; Kiel, M.; Meinel, K.; Widdra, W. *Surface. Phys. Rev. B* **2014**, *90* (3), 035446.
11. Magnussen, O. M.; Hotlos, J.; Behm, R. J.; Batina, N.; Kolb, D. M. *Surf. Sci.* **1993**, *296* (3), 310–332.
12. Li, J.; Liang, K. S.; Camillone, N.; Leung, T. Y. B.; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102* (12), 5012.
13. Dakkouri, A. *Solid State Ionics* **1997**, *94* (1-4), 99–114.
14. Schweizer, M.; Hagenström, H.; Kolb, D. M. *Surf. Sci.* **2001**, *490* (3), L627–L636.
15. Grumelli, D.; Cristina, L. J.; Maza, F. L.; Carro, P.; Ferrón, J.; Kern, K.; Salvarezza, R. C. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (25), 14248–14254.
16. Jiang, Y.; Liang, X.; Ren, S.; Chen, C.-L.; Fan, L.-J.; Yang, Y.-W.; Tang, J.-M.; Luh, D.-A. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (6), 064708.
17. Schlaup, C.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **2015**, *631*, 165–172.

18. Kostelitz, M.; Domange, J. L.; Oudar, J. *Surf. Sci.* **1973**, *34* (2), 431–449.
19. Lustemberg, P. G.; Vericat, C.; Benitez, G. A.; Vela, M. E.; Tognalli, N.; Fainstein, A.; Martiarena, M. L.; Salvarezza, R. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (30), 11394–11402.
20. Biener, M. M.; Biener, J.; Friend, C. M. *Langmuir* **2005**, *21* (5), 1668–1671.
21. Biener, M. M.; Biener, J.; Friend, C. M. *Surf. Sci.* **2007**, *601* (7), 1659–1667.
22. Koczkur, K. M.; Hamed, E. M.; Houmam, *Langmuir* **2011**, *27* (20), 12270–12274.
23. Koczkur, K. M.; Hamed, E. M.; Hesp, C. R.; Houmam, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (1), 348–357.
24. Koczkur, K. M.; Houmam, A. *Surf. Sci.* **2014**, *624*, 44–51.
25. Houmam, A.; Muhammad, H.; Koczkur, K. M. *Langmuir* **2012**, *28* (49), 16881–16889.
26. Martínez, J. A.; Valenzuela B., Hernández, M. P., Herrera, J.; *Revista Mexicana de Física* **2016**, *62*, 45–50.
27. Martínez J.A., Valenzuela J., Cao Milán R., Herrera J., Farías M. H. and Hernández M. P.,

- Appl. Surf. Sci.*, 2014, **320**, 287–293.
28. Hernandez-Tamargo, C. E.; Montero-Alejo, A. L.; Pujals, D. C.; Mikosch, H.; Hernández, M. P. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (4), 044713.
29. Martínez, J. A.; Valenzuela, J.; Hernandez-Tamargo, C. E.; Cao-Milán, R.; Herrera, J. A.; Díaz, J. A.; Farías, M. H.; Mikosch, H.; Hernández, M. P. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *345*, 394–399.
30. Carlos E. Hernández-Tamargo, Ransel Barzaga, Hans Mikosch, Javier A. Martínez, José A. Herrera, M. H. Farías, and Mayra P. Hernández. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, DOI: 10.1039/C6CP04736J.

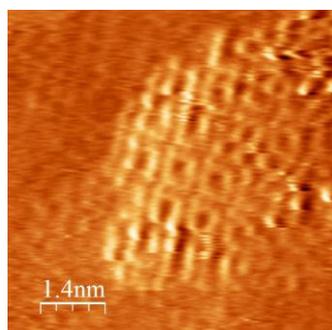


Figura 1a. Imágenes por STM de octámeros sobre la superficie de Au(111) formados a partir de soluciones de  $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ :  $I = 1 \text{ nA}$ ;  $V = 7.793 \text{ mV}$ ;  $f = 7.181 \text{ Hz}$

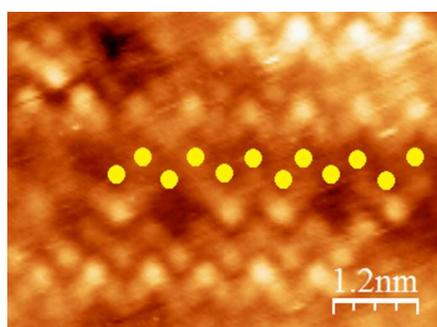


Figura 1b. Imágenes por STM de cadena de zigzag sobre superficie de Au(111) formados a partir de soluciones de  $\text{Na}_2(\text{DTC}_2\text{-pz})$ :  $I = 3.202 \text{ nA}$ ;  $V = 7.793 \text{ mV}$ ;  $f = 8.719 \text{ Hz}$ .

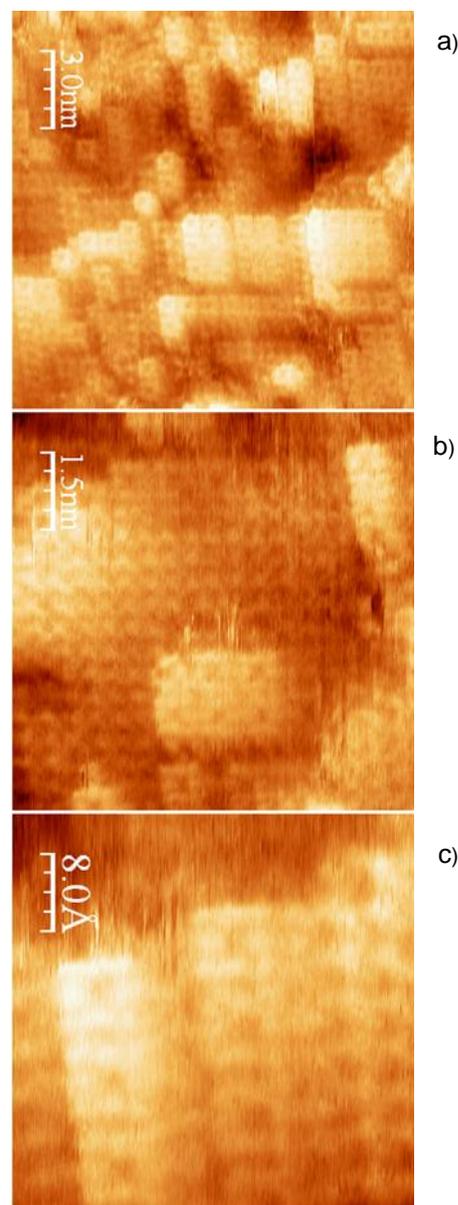


Figura 2. Imágenes de STM de: a) multicapas de azufre sobre Au(100). b) tetrámeros. c) octámeros