



Universidad de Oviedo

FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN FÍSICA

CUARTO CURSO 24/25

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Conectando teoría y experimento:  
estudio de moléculas en superficies  
mediante STM y simulación.**

---

Autor:

**Mateo Rodríguez Suárez**

---

Tutores:

**Jonathan Rodríguez Fernández**

**Amador García Fuente**

---

---

## Resumen

El presente Trabajo de Fin de Grado consiste en una combinación de métodos experimentales y teóricos que se han utilizado para estudiar la síntesis de moléculas en superficies. Iniciaremos nuestro recorrido adquiriendo los conocimientos básicos que fundamentan el Microscopio de Efecto Túnel (STM) para luego considerar el modelo Tight-Binding, o ligaduras fuertes, (TB) aplicado al carbono. Después de aprender en mayor detalle el funcionamiento del STM y sus componentes básicos, estudiaremos el proceso de síntesis del poli(para-fenileno) (PPP). Por último, analizaremos los resultados experimentales y los compararemos con los cálculos teóricos. Antes de comenzar, cabe destacar que los resultados experimentales no se han obtenido durante mi estancia en el laboratorio y las medidas han sido generosamente compartidas por Dimas G. de Oteyza. No obstante, durante mi estancia en el laboratorio he realizado medidas similares de otras moléculas.

# Índice de contenidos

<b>0. Introducción y motivaciones</b>	<b>1</b>
<b>1. Fundamento teórico</b>	<b>4</b>
1.1. Mecánica cuántica: el efecto túnel . . . . .	4
1.2. Teoría de Bardeen de túnel . . . . .	7
1.3. Modelo de Tersoff-Hamann . . . . .	10
<b>2. Modelo Tight-Binding aplicado al carbono</b>	<b>13</b>
2.1. Combinación lineal de orbitales atómicos: nPP . . . . .	13
2.2. Modelo de la cadena de Tight-Binding: PPP . . . . .	17
<b>3. Instrumentación y metodología</b>	<b>20</b>
3.1. Controlador piezoeléctrico . . . . .	20
3.2. Aislamiento de vibraciones . . . . .	21
3.3. Electrónica y circuito de retroalimentación . . . . .	23
3.4. Tecnología de vacío . . . . .	24
3.5. Equipo completo . . . . .	25
3.6. Preparación de la punta . . . . .	27
3.7. Preparación de las muestras . . . . .	27
3.7.1. Limpieza . . . . .	27
3.7.2. Deposición de moléculas . . . . .	28
3.8. Espectroscopía de efecto túnel . . . . .	28
<b>4. Procedimiento experimental y resultados</b>	<b>30</b>
4.1. Deposición y síntesis del PPP . . . . .	30
4.2. Resultado experimental . . . . .	34
4.3. Resultados teóricos . . . . .	35
<b>5. Conclusiones</b>	<b>40</b>

## 0. Introducción y motivaciones

Las técnicas de microscopía surgen históricamente por la necesidad de observar seres vivos u objetos de menor tamaño que los seres humanos. Teniendo en cuenta que nuestros ojos son dispositivos ópticos, no resulta sorprendente que la microscopía apareciera, en el siglo XV, con el invento de las lentes magnificadoras. Pudiendo observar desde pequeños insectos hasta seres unicelulares, los microscopios ópticos han sido los aparatos mayormente utilizados a lo largo de la historia para explorar el mundo microscópico. Sin embargo, la propia longitud de onda de la luz limita su resolución máxima: dado que la menor longitud de onda visible está en torno a  $0.4 \mu\text{m}$ , la máxima resolución es aproximadamente  $0.2 \mu\text{m}$ . [1]

Con el auge de la mecánica cuántica, y después de que en 1927 se confirmara experimentalmente la naturaleza ondulatoria del electrón, en 1931 Ruska y Knoll crearon el primer Microscopio Electrónico (EM). El siguiente progreso tuvo lugar en 1951, al inventar Müller el Microscopio de Iones en Campo (FIM). Fue el primer dispositivo capaz de resolver átomos individuales, pero la necesidad de utilizar campos eléctricos intensos complica su uso. Habría que esperar hasta 1981 para que el equipo de Binnig y Rohrer en el Zürich Research Laboratory de IBM desarrollara el primer Microscopio de Efecto Túnel. Ganaron el Premio Nobel en 1986 gracias a este invento. [1] [2]

La ciencia de superficies ha visto una gran variedad de técnicas de imagen y estudio, tales como el Microscopio de Efecto de Campo (FEM), Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED), Difracción de Rayos-X, aparte de los ya mencionados. Sin embargo, el STM y técnicas relacionadas han revolucionado el campo una vez ha sido posible obtener resolución atómica y estudiar localmente la estructura electrónica de moléculas y superficies. [1]

Se puede observar en la Figura 0.1 un esquema de los componentes fundamentales de un STM. Está formado por una punta (Tip) atómicamente afilada que acercamos a la muestra (Sample) y que movemos gracias al escáner piezoeléctrico (Piezo scanner). Mediante una diferencia de potencial (bias) que se aplica entre la punta y la muestra, se obtiene una corriente de túnel (Tunneling current), que gracias a un amplificador de corriente (Current amplifier) se devuelve a un sistema de retroalimentación (feedback), que controla el movimiento, y se envía al ordenador para su análisis. Además, se necesitan métodos de aislamiento de las vibraciones (Vibration isolation) que minimicen el

efecto de las interacciones con el exterior.

El concepto de funcionamiento del STM es notablemente simple, aunque su implementación requiere tecnología precisa y bien coordinada. La punta metálica, que suele ser, entre otros, de Tungsteno o de Platino-Iridio, es acercada a la muestra a una distancia del orden de ángstroms ( $\text{\AA}$ ). Al aplicar un voltaje entre la punta y la muestra, y gracias al efecto túnel, una intensidad de corriente neta aparecerá. Esta corriente se lleva a un amplificador y se compara con un valor de referencia. La diferencia entre ambas se amplifica y se utiliza, como retroalimentación, para ejercer un voltaje  $V_z$  que dirige el controlador piezoeléctrico. A partir de  $V_z$  y de la sensibilidad del controlador, se puede calcular la distancia  $z(x, y)$  entre la punta y la muestra. [2]

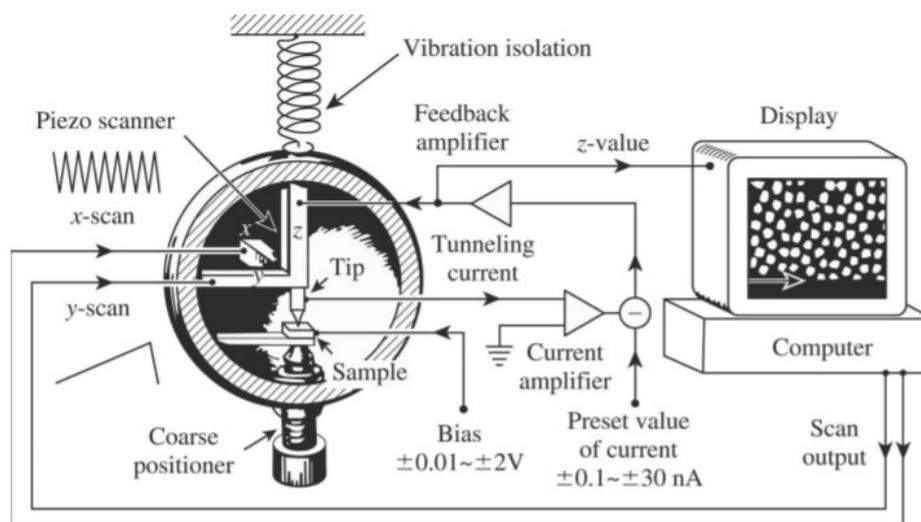


Figura 0.1: Esquema del STM. Obtenido de [2].

Una de las mayores ventajas del STM es su precisión. Si la corriente se mantiene constante dentro de un margen del 2%, entonces la distancia entre la punta y la muestra se mantendrá constante con una incertidumbre de  $0.01 \text{ \AA}$ . Esto permite interpretar las imágenes de STM como una medida de la topología de la superficie. [1]

Existen, fundamentalmente, dos maneras de medir superficies mediante STM, representadas de manera esquemática en la Figura 0.2. En la subfigura a) se representa una medida de STM a corriente constante. En este modo de medida, la posición vertical de la punta se modifica con el sistema de retroalimentación ( $V_z$ ) de manera que la corriente se mantenga constante en un valor predeterminado. Se obtiene, de esta manera, la altura como función de la posición  $z(x, y)$ .

En la subfigura b) se representa una medida a altura constante. Ahora se mantiene constante la altura de la punta y lo que se mide en función de la posición es la intensidad de corriente entre la punta y la muestra.

La medida a altura constante conlleva ventajas como el aumento de la velocidad de escaneado, lo que permite reducir el efecto de fuentes distorsionadoras como son la deriva térmica o la histéresis. Sin embargo, no es un método adecuado para estudiar superficies que no son atómicamente planas. Para ello se utiliza la medida a corriente constante: pese a que el tiempo de respuesta finito del sistema de retroalimentación y del controlador piezoeléctrico imponen límites en la velocidad de medida, permite resolver estructuras con mayor precisión. [1]

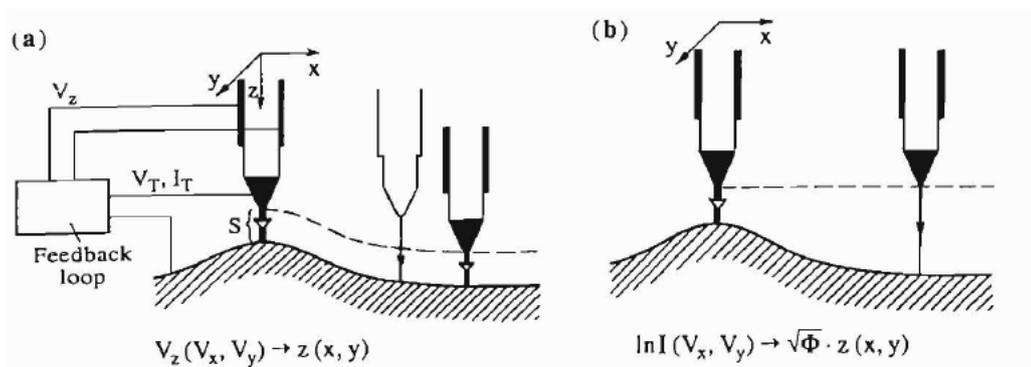


Figura 0.2: Modos de uso del STM. Obtenido de [1].

En este trabajo se han combinado métodos teóricos y experimentales, aplicándolos al estudio de moléculas en superficies. Por un lado, se ha utilizado el modelo Tight-Binding (TB) para calcular las propiedades de un alótropo del carbono como es el poli-para-fenileno (PPP). Para conocer el método experimental, antes ha sido necesario estudiar el efecto túnel, de donde viene el nombre de STM, y la teoría de Bardeen, que es la base teórica de su funcionamiento. Además, el modelo de Tersoff-Hamann permite avanzar en las capacidades del STM al fundamentar la espectroscopía de efecto túnel (STS). Posteriormente, se detallan los componentes más importantes del STM como son los controladores piezoeléctricos, la electrónica o la tecnología de vacío. Por último, se explican las tareas que se deben realizar para llevar a cabo los experimentos y se comparan los resultados teóricos y experimentales.

# 1. Fundamento teórico

## 1.1. Mecánica cuántica: el efecto túnel

La mecánica cuántica supuso una revolución histórica sin precedentes. ¿Cómo estudiar la dinámica de sistemas microscópicos, como son los átomos o las partículas elementales? Resulta que las leyes que explican el comportamiento de estos sistemas no son las mismas que las que permiten estudiar sistemas macroscópicos. Efectos como la superposición cuántica, la naturaleza ondulatoria de las partículas o el efecto túnel se oponen a nuestra intuición, ¿alguien ha visto la superposición de un gato vivo y muerto? En la Figura 1.1 se representa una comparación, de manera caricaturesca, entre las leyes clásicas y las cuánticas. En el mundo clásico, una partícula que quiera superar una barrera de potencial deberá tener una energía superior a esta barrera; de lo contrario, rebotará: nuestro amigo está a salvo del león. Sin embargo y como veremos, según la mecánica cuántica, una partícula con menor energía que una barrera de potencial tiene probabilidad no nula de aparecer al otro lado de la barrera. Si el hombre y el león fueran lo suficientemente pequeños como para tener naturaleza ondulatoria, el efecto túnel podría tener graves consecuencias para nuestro colega microscópico.

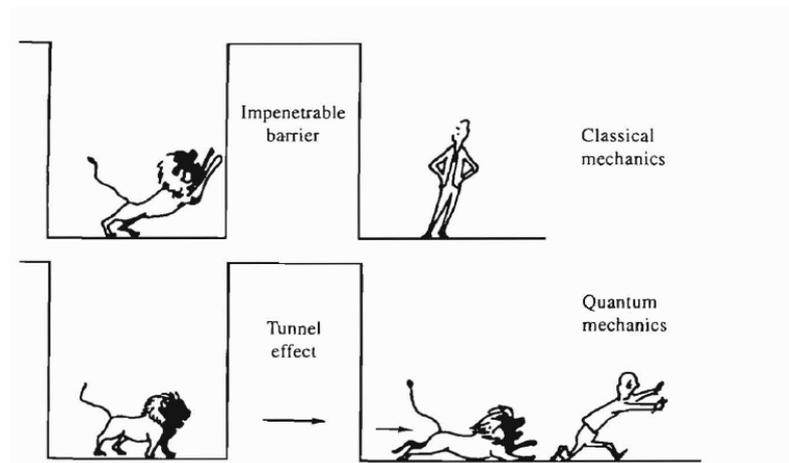


Figura 1.1: Una divertida comparación entre las leyes clásicas y cuánticas. Obtenida de [1].

En mecánica clásica, una partícula que se mueve en presencia de un potencial unidimensional a lo largo de la dirección  $z$ ,  $V(z)$ , está descrita por la conservación de la energía mecánica:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(z) \quad (1.1)$$

donde  $m$  es la masa de la partícula,  $p$  su momento lineal y  $E$  su energía total. El electrón no puede llegar a aquellas regiones en las que  $V(z) > E$ .

Como ya se ha dicho, las partículas presentan fenómenos ondulatorios. Es por ello que, en la mecánica cuántica, se describe el sistema mediante una función de onda  $\psi(z)$ . Su módulo al cuadrado  $|\psi(z)|^2 = \psi^*(z)\psi(z)$  se interpreta como la probabilidad de encontrar a la partícula en la posición  $z$ . La función de onda satisface la Ecuación de Schrödinger, en este caso, independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (1.2)$$

La solución a la ecuación (1.2) depende de la región en la que se considera, aunque las diferentes soluciones siempre deben cumplir condiciones de continuidad. Consideremos el caso de la Figura 1.2, donde se tiene inicialmente en  $z < 0$  una partícula de energía  $E$ , mientras que el potencial será

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \forall z \notin [0, d] \\ \Phi_0 > E & \forall z \in [0, d] \end{cases} \quad (1.3)$$

La solución en las regiones  $z < 0$  y  $z > d$  es

$$\psi(z) \propto e^{\pm ikz} \quad (1.4)$$

siendo, en este caso,  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ .

La solución en la región clásicamente prohibida, entre 0 y  $d$ , es

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z} \quad (1.5)$$

siendo  $\kappa = \frac{\sqrt{2m(\Phi_0 - E)}}{\hbar}$  la constante de decaimiento. En primer lugar, esto significa que existe probabilidad no nula de medir el electrón en una posición  $0 < z < d$  ya que, en esa región, esta será  $P(z) = |\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}$ . Por otro lado, se tiene también una probabilidad no nula de encontrar el electrón en posiciones  $z > d$ , hecho que se concluye a partir de la necesidad de continuidad de la solución 1.4. Además, dada la simetría del problema, un electrón que esté inicialmente en una posición  $z > d$  también será posible encontrarlo en el otro lado de la barrera de potencial, por lo que el efecto túnel

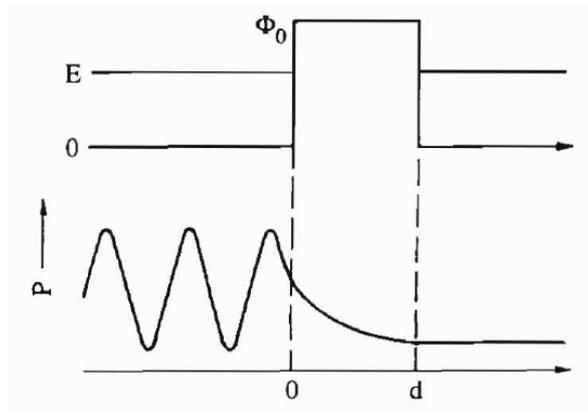


Figura 1.2: Función de onda para una partícula de energía  $E$  y una barrera de potencial  $\Phi_0$  y anchura  $d$ . Obtenida de [1].

es bidireccional. De esta manera, si a ambos lados de la barrera el valor del potencial y el número de partículas es el mismo, se tiene una corriente neta nula.

Una vez conocemos el efecto túnel, podemos aplicarlo a un caso sencillo que explica, a grandes rasgos, el funcionamiento del STM. Tenemos en la Figura 1.3 el diagrama de energías de la punta metálica y de la muestra, separadas por una distancia  $d$ . Para obtener una intensidad de corriente neta entre la punta y la muestra, se debe aplicar un voltaje  $V$ , de manera que los electrones en estados de la punta entre  $E_{F_t}$  y  $E_{F_t} - eV$  pueden penetrar y alcanzar la muestra. Tenemos, por tanto, una corriente que depende del voltaje y la distancia.

Se puede definir un coeficiente de transmisión  $T$ , que no es otra cosa que el ratio entre la corriente de túnel en un punto  $z$  y en  $z = 0$ :

$$T \equiv \frac{I(z)}{I(0)} = e^{-2\kappa z} \quad (1.6)$$

Teniendo en cuenta que la función de trabajo es la energía necesaria para arrancar un electrón de un material, y que la energía de Fermi es la máxima energía a la que se tienen estados ocupados en un metal, si tomamos la energía del vacío como el origen de coordenadas, tenemos que  $E_{F_s} = -\phi$ , asumiendo que las funciones de trabajo de punta y muestra son iguales  $\phi_{tip} = \phi_{sample} = \phi$ . Si asumimos que el voltaje aplicado es mucho menor que la función de trabajo,  $eV \ll \phi$ , entonces los estados que nos interesan son muy cercanos al nivel de Fermi. Con estas asunciones, la constante de decaimiento será  $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$ . [2][3]

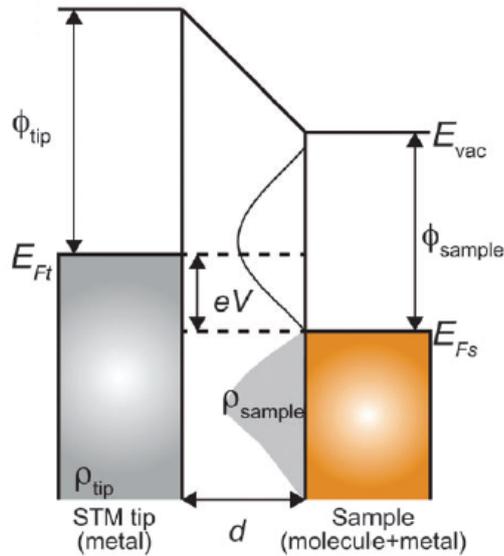


Figura 1.3: Diagrama de energías.  $\rho_{tip}$  y  $\rho_{sample}$  son las densidades de estados,  $E_{Ft}$  y  $E_{Fs}$  son las energías de Fermi,  $\phi_{tip}$  y  $\phi_{sample}$  son las funciones de trabajo, de la punta y la muestra, respectivamente. Están separadas a una distancia  $d$ , se aplica un voltaje  $V$  y la energía de vacío es  $E_{vac}$ . Obtenida de [3].

## 1.2. Teoría de Bardeen de túnel

En esta sección vamos a estudiar el marco teórico que permite comprender y explicar lo que ocurre en el STM: la teoría de Bardeen de túnel. En origen, esta pretendía estudiar un sistema de unión túnel metal-aislante-metal, dispositivo muy importante para la confirmación experimental de la teoría BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) de la superconductividad. El desarrollo de esta sección 1.2 está basado en [2].

Consideramos el siguiente sistema: dos electrodos  $A$  y  $B$ , separados por una distancia  $s$  en la dirección  $z$ . En el vacío, el potencial es  $U = 0$ , mientras que el potencial en cada electrodo es  $U_A$  y  $U_B$ , respectivamente. Como se puede observar en la Figura 1.4, cuando la separación entre los electrodos es suficientemente grande, las funciones de onda de cada uno decaen al vacío sin llegar a solaparse. Sin embargo, al acercar los electrodos entre sí, se superponen las funciones de onda y tiene lugar el efecto túnel.

En el caso (a), la función de onda del electrodo A debe satisfacer la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_A \right] \Psi \equiv H_A \Psi \quad (1.7)$$

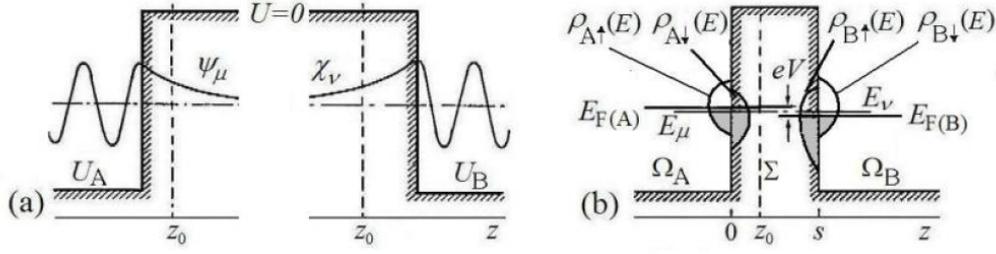


Figura 1.4: (a) Dos electrodos separados a gran distancia: sus funciones de onda decaen. (b) Las funciones de onda se solapan y aparece una corriente de túnel. Obtenida de [2].

donde  $\Psi \equiv \Psi(z, t)$  depende del tiempo y de la coordenada espacial.

Sus estados estacionarios serán  $\Psi = \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar}$ , que satisfacen:

$$H_A \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu \quad (1.8)$$

Equivalentemente, la ecuación de Schrödinger para el electrodo  $B$  es

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_B \right] \Psi \equiv H_B \Psi \quad (1.9)$$

cuyos estados estacionarios son  $\Psi = \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar}$ , satisfaciendo

$$H_B \chi_\nu = E_\nu \chi_\nu \quad (1.10)$$

Ahora bien, si acercamos los dos electrodos, la ecuación de Schrödinger del sistema completo será

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U_A + U_B \right] \Psi \equiv H_{AB} \Psi \quad (1.11)$$

Ahora, los estados del electrodo  $A$  no evolucionarán según la ecuación 1.7, ya que tienen probabilidad no nula de trasladarse a estados del electrodo  $B$ . Se puede asumir la siguiente relación, donde se considera un coeficiente dependiente del tiempo que representa la probabilidad de transición a los estados del electrodo opuesto:

$$\Psi = \psi_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} + \sum_{\nu=1}^{\infty} c_\nu(t) \chi_\nu e^{-iE_\nu t/\hbar} \quad (1.12)$$

La siguiente asunción fundamental será considerar que los dos conjuntos de funciones de onda son aproximadamente ortogonales  $\int \psi_\mu^* \chi_\nu d^3\mathbf{r} \cong 0$ . Esto es necesario para que el *ansatz* de 1.12 esté normalizado, al menos hasta segundo orden.

Insertando 1.12 en 1.11 y despreciando elementos de segundo orden, se puede llegar a definir el elemento de matriz de túnel como

$$M_{\mu\nu} = \int_{z>z_0} \psi_\mu U_B \chi_\nu^* d^3\mathbf{r} \quad (1.13)$$

Además, se puede obtener la probabilidad de transición desde un estado  $\mu$  en  $A$  a un estado  $\nu$  de  $B$  en función del tiempo

$$p_{\mu\nu}(t) = |M_{\mu\nu}|^2 \frac{4\sin^2[(E_\mu - E_\nu)t/2\hbar]}{(E_\mu - E_\nu)^2} \quad (1.14)$$

Cabe destacar que el término  $f(t) \equiv \frac{4\sin^2[(E_\mu - E_\nu)t/2\hbar]}{(E_\mu - E_\nu)^2}$  alcanza su máximo cuando ambas energías coinciden, y se acerca rápidamente a 0 para valores tales que  $E_\mu \neq E_\nu$ .

Podemos asociar este resultado con la densidad de estados (DOS) del electrodo  $B$   $\rho_B(E)$ :

$$p_{\mu\nu}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho_B(E_\mu) t \quad (1.15)$$

Tenemos, en este caso, condición de túnel elástico:  $E_\mu = E_\nu$ . Esto quiere decir que electrones en un estado de un electrodo solo pueden transferirse a estados del otro electrodo con la misma energía. Asumiendo que la densidad de estados se mantiene aproximadamente constante en torno al nivel de Fermi,  $eV \ll E_F$ , y que el nivel de Fermi de ambos electrodos es el mismo, se puede obtener la corriente de túnel:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) V \quad (1.16)$$

que es proporcional al voltaje aplicado  $V$ . Podemos definir la conductancia de túnel  $G = \frac{I}{V}$ :

$$G = 2\pi^2 G_0 |M_{\mu\nu}|^2 \rho_B(E_F) \rho_A(E_F) \quad (1.17)$$

siendo  $G_0 \equiv \frac{e^2}{\pi\hbar}$  el cuanto de conductancia.

Por último, se puede llegar a una fórmula del elemento de matriz de túnel que solo depende de las funciones de onda originales en la superficie de separación:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{z=z_0} \left[ \psi_\mu \frac{\partial \chi_\nu^*}{\partial z} - \chi_\nu^* \frac{\partial \psi_\mu}{\partial z} \right] dx dy \quad (1.18)$$

En particular, es destacable que es una relación simétrica con respecto a ambos electrodos. Este fenómeno de reciprocidad es fundamental al analizar los resultados de STM, y lo estudiaremos en mayor detalle: nuestro experimento no ‘distingue’ entre la punta y la muestra.

### 1.3. Modelo de Tersoff-Hamann

El propósito del STM es estudiar los estados electrónicos de la muestra. Sin embargo, las medidas experimentales son una convolución de los estados electrónicos de la punta y la muestra. Dada la imposibilidad de conocer los estados de la punta, Tersoff y Hamann propusieron un modelo en el que la punta es un punto geométrico, y sus funciones de onda y potencial están arbitrariamente localizados. Por tanto, la imagen será solo consecuencia de las propiedades de la superficie a estudiar, pudiendo despreciar los efectos de la punta. Esto no deja de ser una aproximación, aunque una muy útil, que no permite explicar todos los fenómenos que tienen lugar en los experimentos. Esta sección 1.3 está basada en [2] y [4].

Como se puede observar en la Figura 1.5, la punta del STM se modeliza como un pozo de potencial esférico, centrado en  $\mathbf{r}_0$ , con radio  $R$ . La superficie está en el plano  $z = 0$ .

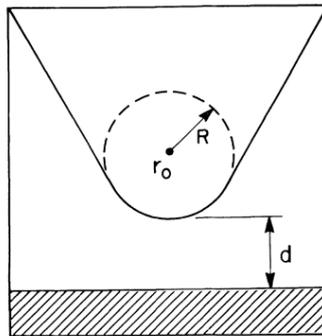


Figura 1.5: Modelización de la punta como un pozo esférico de potencial centrado en  $\mathbf{r}_0$ . Obtenida de [4].

En la región entre la punta y la superficie, las funciones de onda de los estados cercanos al nivel de Fermi satisfacen la ecuación de Schrödinger

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = \kappa^2\psi(\mathbf{r}) \tag{1.19}$$

siendo  $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$  y  $\phi$  la función de trabajo.

Se puede realizar ahora una transformada de Fourier para la función de onda de la muestra

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^2\mathbf{q} f(\mathbf{q}, z) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (1.20)$$

siendo  $\mathbf{x} = (x, y)$  y  $\mathbf{q} = (k_x, k_y)$ .

Insertando la ecuación 1.20 en 1.19, se puede obtener la siguiente solución para la función de onda de la muestra:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^2\mathbf{q} a(\mathbf{q}) e^{-\sqrt{\mathbf{q}^2 + \kappa^2} z + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (1.21)$$

donde el coeficiente  $a(\mathbf{q})$  contiene toda la información de la estructura electrónica de la superficie. Para la función de onda de la punta, Tersoff y Hamann la consideraron esféricamente simétrica con respecto al centro de curvatura  $\mathbf{r}_0$ . Resolviendo la ecuación 1.19 en coordenadas esféricas, la solución es de tipo

$$\chi(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa r} \quad (1.22)$$

Tomando las funciones de onda 1.22 y 1.21, y evaluando la ecuación 1.18 de Bardeen en  $z = 0$ , se obtiene que el elemento de matriz de túnel es proporcional a

$$M \propto \int d^2\mathbf{q} a(\mathbf{q}) e^{-\sqrt{\mathbf{q}^2 + \kappa^2} z_0} \quad (1.23)$$

Comparando la ecuación 1.23 con la función de onda de la muestra 1.21, podemos ver que el elemento de matriz de túnel es proporcional al valor de la función de onda en el centro de la punta:

$$M \propto \psi(\mathbf{r}_0) \quad (1.24)$$

Recordando el resultado de la corriente de túnel de Bardeen 1.16, obtenemos una nueva fórmula para la corriente de túnel (y, por supuesto, para la conductancia):

$$G = \frac{I}{V} \propto |\psi(\mathbf{r}_0)|^2 \rho_S(E_F) \quad (1.25)$$

Además, el lado derecho de 1.25 es la definición de la densidad de estados local (LDOS) de la muestra en el nivel de Fermi y en el centro de la punta:

$$G = \frac{I}{V} \propto \rho_S(E_F, \mathbf{r}_0) \quad (1.26)$$

Este resultado tiene profundas implicaciones en el uso e interpretación del STM. El hecho más relevante es que una punta esféricamente simétrica es equivalente a un punto geométrico en el centro de la misma. Esto ha sido lo que nos ha permitido obtener una ecuación para la corriente túnel que no depende de la punta. A este modelo se le llama habitualmente *s-wave tip model*, por el hecho de que el orbital *s*, correspondiente con  $l = 0$ , es esféricamente simétrico. Por tanto, estamos implícitamente despreciando los efectos de todas las demás funciones de onda de la punta.

Por último, se puede extender el modelo de Tersoff-Hamann a voltajes finitos. Se llega a un concepto de *conductancia diferencial* que depende del voltaje de bias  $V$  y es proporcional a la densidad local de estados, ahora para una energía  $E_F + eV$ , y en el centro de la punta:

$$dG \equiv G(V) \equiv \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=V} \propto \rho_S(E_F + eV, \mathbf{r}_0) \quad (1.27)$$

El resultado 1.27 es la base teórica de la espectroscopía de efecto túnel (STS). Como veremos, nos permitirá estudiar la LDOS en función de la energía y así obtener información de los estados electrónicos de interés. Cabe destacar que, en un abuso de lenguaje, se suele hablar de *mapas de conductancia* refiriéndose a esta conductancia diferencial.

## 2. Modelo Tight-Binding aplicado al carbono

Habitualmente se utiliza el método Tight-Binding (TB) para calcular la estructura electrónica de bandas de un cristal, es decir, de un sistema con estructura periódica. En nuestro caso, tan solo será necesario utilizar el modelo TB en una dimensión: modelo de la cadena de TB. El objetivo final de este trabajo es obtener la estructura de bandas y las funciones de onda del poli(para-fenileno) (PPP), cuya celda unidad se puede ver en la Figura 2.1.

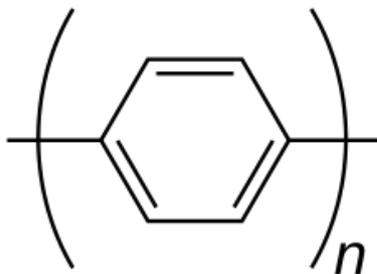


Figura 2.1: Celda unidad del PPP.

La hoja de ruta que seguiremos será la siguiente. En primer lugar, consideraremos una molécula finita, el nPP (n p-fenileno), formada por  $n$  anillos bencénicos enlazados. Sería repetir la celda unidad de la Figura 2.1  $n$  veces. Hay dos motivos por los que comenzar con este sistema más simple: por un lado, nos permite presentar las aproximaciones y conceptos necesarios para la cadena de TB; por el otro, los resultados nos serán útiles para comparar con los del PPP. En segundo lugar, pasaremos a la cadena TB para resolver el PPP, que es una cadena de tipo nPP infinitamente larga ( $n \rightarrow \infty$ ). El desarrollo teórico de esta sección 2 está basado en [5].

### 2.1. Combinación lineal de orbitales atómicos: nPP

En general, queremos resolver el Hamiltoniano de nuestro problema:

$$H |\varphi_n\rangle = \varepsilon_n |\varphi_n\rangle \quad (2.1)$$

siendo  $|\varphi_n\rangle$  y  $\varepsilon_n$  los autoestados y autoenergías, respectivamente.

Vamos a escribir la función de onda como la combinación lineal de la base de estados

$$|\varphi_n\rangle = \sum_{\alpha} c_n^{\alpha} |\alpha\rangle \quad (2.2)$$

Elegimos que  $|\alpha\rangle$  sean las funciones de onda atómicas: a esto se le llama aproximación de ligaduras fuertes (Tight-Binding).

Se define la energía on-site como el valor esperado de la energía del electrón cuando está en el orbital  $|\alpha\rangle$ :

$$H_{\alpha\alpha} = \langle\alpha|H|\alpha\rangle \equiv \varepsilon_0 \quad (2.3)$$

Y definimos la integral de salto como la probabilidad de que un electrón en un estado  $|\alpha\rangle$  evolucione a  $|\alpha'\rangle$  por el efecto de  $H$ :

$$H_{\alpha'\alpha} = \langle\alpha'|H|\alpha\rangle \equiv -t_{\alpha'\alpha} \quad (2.4)$$

Además, podemos definir la integral de solape, que nos indica cuánto se solapan dos funciones de onda:

$$\langle\alpha'|\alpha\rangle \equiv S_{\alpha'\alpha} \quad (2.5)$$

Definiendo el vector de coeficientes  $\vec{c}_n = (c_n^1, c_n^2, \dots)^T$ , podemos reescribir la energía en forma matricial:

$$\varepsilon_n = \frac{\vec{c}_n^{\dagger} H \vec{c}_n}{\vec{c}_n^{\dagger} S \vec{c}_n} \quad (2.6)$$

Para obtener la solución, aplicamos el principio variacional, buscando un mínimo de energía:  $\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{c}_n^{\dagger}} = 0$ . Se llega a un problema de autovalores generalizado:

$$(H - \varepsilon_n S) \vec{c}_n = 0 \quad (2.7)$$

donde en el caso de que la base sea ortonormal,  $S_{\alpha'\alpha} = \delta_{\alpha'\alpha}$ , se recupera un problema de autovalores estándar. Debemos destacar que hemos utilizado la ecuación de Schrödinger sobre un espacio de Hilbert incompleto (y, en general, no ortonormal), motivo por el cual el número de soluciones que obtenemos =  $\dim(H)$  no es el número de soluciones existentes.

Para nuestro problema, vamos a asumir que los orbitales son ortogonales  $S = I$ . Además, si consideramos un electrón que sufre un potencial  $V = \sum_{\beta} V_{\beta}$  a causa del resto de átomos, tendremos que su energía on-site será:

$$\varepsilon_0 = \langle \alpha | (T + V) | \alpha \rangle = \varepsilon_{atom} + \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \alpha | V_{\beta} | \alpha \rangle = \varepsilon_{atom} + \Delta\varepsilon \approx \varepsilon_{atom} \quad (2.8)$$

De todas maneras, la energía on-site no afectará al gap de energía, por lo que no es extremadamente relevante.

Las integrales de salto serán

$$-t_{\alpha'\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \alpha' | V_{\beta} | \alpha \rangle \quad (2.9)$$

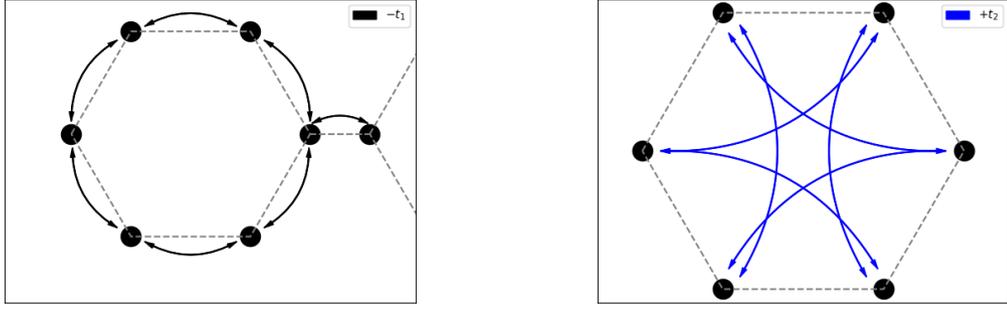
Tomaremos los valores de 2.9 como parámetros, dependiendo de si estamos considerando primer, segundo o tercer vecino.  $-t_1$  se corresponde con la integral de salto a primeros vecinos,  $+t_2$  a segundos, y  $-t_3$  a terceros.

Las integrales de salto están tomadas del grafeno, se espera que sean lo suficientemente cercanas a las de nuestro sistema como para que los resultados sean válidos. Por último, nos olvidaremos de la influencia de los hidrógenos y solo tendremos en cuenta los átomos de carbono. Consideraremos un orbital  $p_z$  (y, por tanto, un electrón) por átomo.

En la Figura 2.2 se representa lo que estamos considerando como primeros (2.2a), segundos (2.2b) y terceros (2.2c) vecinos. Como se puede ver en el caso de primeros vecinos, se consideran todas las combinaciones posibles, incluso entre anillos diferentes. En los dos casos sucesivos tan solo se representa un anillo para facilitar la visualización. Cada punto representa un orbital del carbono.

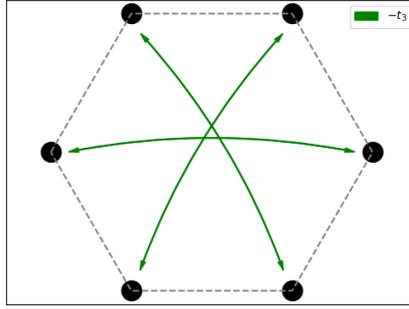
Los valores de las integrales de salto están tomados de [6] y son los siguientes:

$t$	$eV$
$-t_1$	-2.7
$+t_2$	+0.3
$-t_3$	-0.2



(a) Primeros vecinos.

(b) Segundos vecinos.



(c) Terceros vecinos.

Figura 2.2: Interacciones entre carbonos.

La matriz hamiltoniana que queremos resolver será:

$$H = \begin{bmatrix} H_0 & H_{-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ H_1 & H_0 & H_{-1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H_1 & H_0 & H_{-1} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & H_1 & H_0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & H_{-1} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & H_1 & H_0 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

donde  $H_0$  representa la interacción entre carbonos que pertenecen al mismo anillo:

$$H_0 = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & -t_1 & +t_2 & -t_3 & +t_2 & -t_1 \\ -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 & +t_2 & -t_3 & +t_2 \\ +t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 & +t_2 & -t_3 \\ -t_3 & +t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 & +t_2 \\ +t_2 & -t_3 & +t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 & -t_1 \\ -t_1 & +t_2 & -t_3 & +t_2 & -t_1 & \varepsilon_0 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

y  $H_1 \equiv H_{-1}^T$  representa la interacción entre carbonos de diferentes anillos:

$$H_1 = \begin{bmatrix} 0 & -t_3 & +t_2 & -t_1 & +t_2 & -t_3 \\ 0 & 0 & -t_3 & +t_2 & -t_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_3 & +t_2 & -t_3 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

La dimensión de  $H$  será igual a  $6 \cdot n$ , siendo  $n$  el número de anillos que tiene nuestra molécula. Lo próximo sería diagonalizar  $H$  para así obtener sus autovalores y sus autovectores, que en este caso son el vector de coeficientes. En particular, nos interesará conocer la dependencia del gap de energía en función de la longitud de la molécula.

Por último, recordar que el gap de energía  $\Delta E \equiv E_g$  para una molécula se define como la diferencia de energía entre el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Como sus nombres indican, el HOMO es el último estado ocupado de la molécula, mientras que el LUMO es el primer estado desocupado.

## 2.2. Modelo de la cadena de Tight-Binding: PPP

En el sistema anterior hemos considerado condiciones de contorno abiertas (OBC): una molécula finita. Ahora vamos a considerar condiciones de contorno periódicas (PBC), tomando una celda unidad y utilizando el teorema de Bloch para obtener la solución de una cadena indefinida. Experimentalmente, las cadenas consideradas son lo suficientemente largas como para hablar de PPP.

Consideremos un sistema periódico, de constante de red  $a$ , tal que  $V(x + a) = V(x)$ . La función de onda no tiene por qué ser periódica  $\varphi(x + a) \neq \varphi(x)$ , pero sí la probabilidad  $|\varphi(x + a)|^2 = |\varphi(x)|^2$ . Esto significa que ambas funciones de onda difieren en una fase. Tomando la fase como  $ka$ , se puede obtener la siguiente expresión para la función de onda:

$$\varphi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.13)$$

siendo  $u_k(x) = u_k(x + a)$  una función periódica llamada función de Bloch. Si queremos obtener  $\varphi_k(x + a)$ :

$$\varphi_k(x + a) = e^{ik(x+a)}u_k(x + a) = e^{ika}e^{ikx}u_k(x) = e^{ika}\varphi_k(x) \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 es el teorema de Bloch: para un sistema periódico, se puede expresar la función de onda del sistema como una onda plana modulada por una función periódica con el mismo periodo de la red. Si expresamos nuestra función de onda como una combinación lineal de elementos de la base, siendo  $\phi_l$  el orbital del átomo en la posición  $x_l = l \cdot a$ :

$$\varphi_k(x) = \sum_l c_k^l \phi_l(k) \quad (2.15)$$

utilizando el teorema de Bloch 2.14, se puede llegar a la siguiente ligadura para los coeficientes:

$$c_k^{l+1} = e^{ika}c_k^l \quad (2.16)$$

por lo que podemos conocer todos los coeficientes a partir de uno dado. Además, si consideramos PBC,  $\varphi_k(x + L) = \varphi_k(x)$  siendo  $L = M \cdot a$  obtenemos

$$k = \frac{2\pi}{L}n \quad (2.17)$$

que es la misma cuantización que se tiene en el modelo de Sommerfeld.

En la Figura 2.3 tenemos la celda de referencia de nuestra cadena. Como hay 6 orbitales por celda (un orbital por átomo), tendremos un Hamiltoniano  $6 \times 6$ . La constante de red es  $a$ . De nuevo, consideraremos interacciones a primeros, segundos y terceros vecinos. Ahora, conociendo el teorema de Bloch, debemos recordar que las interacciones se multiplican por  $e^{\pm ika}$ , dependiendo de si la interacción tiene lugar con una celda que no es la de referencia. Para las interacciones que tienen lugar entre orbitales de la celda de referencia, la integral de salto no se ve multiplicada.

Ahora, nuestro Hamiltoniano depende de  $k$ , y podemos expresarlo de la siguiente manera:

$$H(k) = H_0 + e^{ika}H_+ + e^{-ika}H_- \quad (2.18)$$

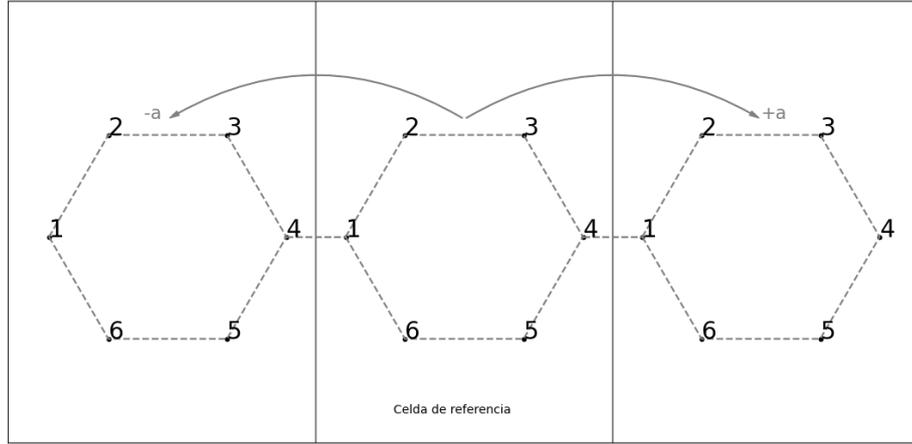


Figura 2.3: Celda de referencia de nuestra cadena.

En 2.18,  $H_0$  contiene las interacciones entre vecinos de la celda de referencia,  $H_+$  contiene las interacciones entre vecinos de la celda de referencia con los de la celda  $+a$ , y  $H_-$  con los de la celda  $-a$ . Nuestro nuevo Hamiltoniano queda:

$$H(k) = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 & -t_1 - t_3 e^{-ika} & +t_2 + t_2 e^{-ika} & -t_1 e^{-ika} - t_3 & +t_2 + t_2 e^{-ika} & -t_1 - t_3 e^{-ika} \\ -t_1 - t_3 e^{ika} & \varepsilon_0 & -t_1 - t_3 e^{-ika} & +t_2 + t_2 e^{-ika} & -t_3 - t_3 e^{-ika} & t_2 \\ t_2 + t_2 e^{ika} & -t_1 - t_3 e^{ika} & \varepsilon_0 & -t_1 - t_3 e^{-ika} & t_2 & -t_3 - t_3 e^{ika} \\ -t_1 e^{ika} - t_3 & t_2 + t_2 e^{ika} & -t_1 - t_3 e^{ika} & \varepsilon_0 & -t_1 - t_3 e^{ika} & t_2 + t_2 e^{ika} \\ t_2 + t_2 e^{ika} & -t_3 - t_3 e^{ika} & +t_2 & -t_1 - t_3 e^{-ika} & \varepsilon_0 & -t_1 - t_3 e^{ika} \\ -t_1 - t_3 e^{ika} & +t_2 & -t_3 - t_3 e^{-ika} & +t_2 + t_2 e^{-ika} & -t_1 - t_3 e^{-ika} & \varepsilon_0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Resolviendo computacionalmente el Hamiltoniano 2.19, obtenemos los coeficientes y las energías, que dependerán de  $k$ . Representando  $\varepsilon(k)$ , obtendremos la estructura de bandas. Para una cadena, el gap de energía (band gap) se define como la diferencia entre el mínimo de la banda de valencia (VB) y el máximo de la banda de conducción (CB). Dichas bandas son los equivalentes al HOMO y al LUMO, respectivamente.

Por último, es posible recuperar el resultado de la molécula finita aplicando OBC al resultado de 2.19. Esto se implementa sustituyendo el vector de onda  $k = \frac{\pi}{(M+1)a}$ , lo que nos devuelve de manera aproximada los resultados de las energías para una molécula de  $M$  anillos.

### 3. Instrumentación y metodología

En esta sección se comentarán algunos de los aspectos esenciales de todo equipo STM. En particular, el escáner o controlador piezoeléctrico, el sistema de aislamiento, la electrónica y automatización y la tecnología de vacío. Posteriormente, observaremos el equipo completo con el que se ha trabajado e introduciremos la metodología utilizada en los experimentos. Por último, hablaremos de la espectroscopía de efecto túnel (STS).

#### 3.1. Controlador piezoeléctrico

El efecto piezoeléctrico fue descubierto por los hermanos Curie en el año 1880. Este efecto consiste en la aparición de carga eléctrica en un material al serle aplicada una tensión o fuerza. También existe el efecto piezoeléctrico inverso, que es el que realmente se utiliza para el STM: una diferencia de potencial produce una deformación en el material. En particular, el cuarzo (mineral compuesto de sílice,  $\text{SiO}_2$ ) es el más conocido que presenta este fenómeno, aunque materiales cerámicos como el  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  (PZT) son ampliamente utilizados. [1] [2]

Si tenemos una muestra de material piezoeléctrico al que aplicamos un voltaje  $V$  en la dirección  $z$ , se generará un campo eléctrico  $E_3 = \frac{V}{z}$ . Se utiliza la convención tal que las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  se etiquetan como 1, 2 y 3, respectivamente. Este campo eléctrico produce una tensión en el material  $\delta z$ . Se puede definir la constante piezoeléctrica como el ratio entre la tensión y el campo eléctrico aplicado:

$$d_{33} \equiv \frac{S_3}{E_3} \quad (3.1)$$

siendo  $S_3$  la componente  $zz$  del tensor de esfuerzo. Cabe destacar que la constante piezoeléctrica depende considerablemente de la temperatura, por lo que la respuesta del material al voltaje aplicado varía de manera no despreciable. [2]

En la Figura 0.1 de la sección 0 se puede ver que el escáner piezoeléctrico (que en adelante llamaremos simplemente *piezo*) tiene forma de trípode: tres brazos independientes y perpendiculares entre sí, cada uno de los cuales coordina el movimiento de la punta en su respectiva dirección. Su uso para escanear una muestra es muy simple: aplicando un voltaje tipo diente de sierra en la dirección  $x$  y un voltaje tipo rampa en la dirección  $y$ , podemos escanear el plano  $xy$ . [2]

Otro ejemplo de piezo es el que tenemos en la Figura 3.1: en este caso, consiste en un tubo sobre una cruz. También se puede tener solo el tubo, sin necesidad de la cruz, ya que el tubo tiene capacidad para deformarse en las tres direcciones. Este tipo de piezo es muy popular: sus constantes piezoeléctricas son altas, tiene un diseño muy simple y, lo más importante, posee una rigidez estructural mucho mayor que otros dispositivos. No obstante, coordinar su deformación no es tan sencillo como en otros casos, y se debe aplicar una combinación de voltajes en diferentes secciones del tubo. [1] [2]

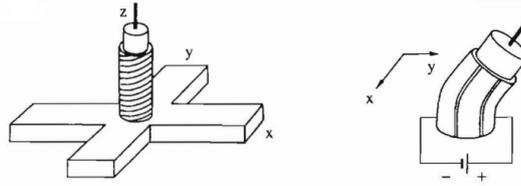


Figura 3.1: Escáner tridimensional: cruz combinada con un tubo. Obtenida de [1].

### 3.2. Aislamiento de vibraciones

Un dispositivo eficaz para aislar la punta y la muestra de las vibraciones externas es fundamental para el correcto funcionamiento del STM. En condiciones óptimas, se requiere un control de la posición relativa entre la punta y la muestra con una precisión de  $10^{-12}$  m. Las variaciones en la distancia punta-muestra causadas por las vibraciones deben estar por debajo de los 0.001 nm. [1]

Existen numerosas perturbaciones alrededor de un laboratorio: máquinas, las propias tensiones de las paredes del edificio, conductos de ventilación y motores, las propias personas que trabajan... En general, las frecuencias de estas vibraciones están entre 1 y 100 Hz, por lo que se debe tener particular cuidado con este rango. [1]

Podemos modelizar el STM y su sistema de aislamiento como un sistema vibrante unidimensional como el que se representa en la Figura 3.2. El STM sería la masa  $M$ , sujeta por un muelle de constante  $k$  y con una constante de amortiguamiento  $\gamma$ . El desplazamiento del marco al que está anclado el STM sería  $X(t)$ , mientras que el desplazamiento del STM sería  $x(t)$ . Si  $\omega_0$  es la frecuencia (angular) natural de oscilación de la masa, tenemos la siguiente ecuación de Newton [2]:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (3.2)$$

cuya solución es:

$$x(t) = Ae^{-\gamma t} \cos(\omega_d t + \alpha) \quad (3.3)$$

siendo  $\omega_d = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ . La solución 3.3 representa una oscilación amortiguada. Si  $\omega_0 = \gamma$ , el sistema estará en amortiguamiento crítico, por lo que no habrá oscilaciones.

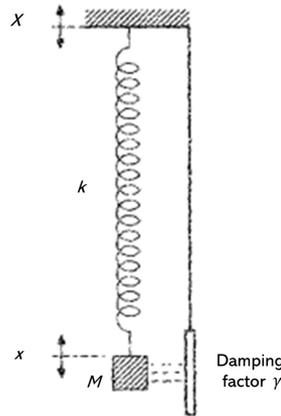


Figura 3.2: Sistema vibrante en una dimensión: masa  $M$  suspendida por un muelle de constante  $K$  y con un factor de amortiguamiento  $\gamma$ . Obtenida, y modificada, de [7].

Se puede definir el factor  $Q$ :

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{2\gamma} \quad (3.4)$$

que caracteriza el número de oscilaciones después de un empuje. Cuanto mayor es el amortiguamiento, menor es  $Q$ .

Además, se puede demostrar que cuando la frecuencia de la perturbación se acerca a la frecuencia de oscilación natural del sistema, la vibración se acentúa. En este caso, si  $Q$  es demasiado grande, tendrá lugar un fenómeno de resonancia y la vibración será amplificada. Es por ello necesario un adecuado sistema de amortiguamiento. Sin embargo, a frecuencias altas el amortiguamiento empeora el aislamiento de vibraciones. Se suele utilizar un valor de  $Q$  entre 3 y 10. [2]

Es evidente que el sistema de aislamiento de vibraciones será mejor cuanto menor sea la frecuencia natural de oscilación  $\omega_0$ . No obstante, la rigidez del STM es el factor más importante a la hora de reducir los efectos externos en la distancia punta-muestra: se necesita una frecuencia de oscilación natural del STM alta, del orden de kHz. [2]

Como se puede prever, se suelen utilizar sistemas de suspensión por muelles, junto con amortiguamiento magnético, para aislar el STM de las vibraciones. Por otro lado,

es importante que el marco del STM esté aislado del resto del laboratorio, lo que se consigue mediante la construcción de cimientos separados al suelo del edificio.

### 3.3. Electrónica y circuito de retroalimentación

La electrónica es una parte fundamental del STM, ya que es necesaria para medir la corriente túnel y controlar el piezo y, por tanto, la punta. La corriente túnel que se tiene habitualmente está en el orden de los  $\text{nA} \equiv 10^{-9} \text{ A}$ , por lo que se necesita un amplificador de corriente, que además de amplificar la señal la convierte a un voltaje (estrictamente, sería un amplificador de transimpedancia). [2]

En la Figura 3.3 tenemos un esquema del circuito de retroalimentación, el sistema que regula la distancia vertical de la punta en función de la corriente túnel. En particular, su mayor utilidad es la de medir una muestra a corriente constante. La corriente túnel  $I_T$  se lleva a un amplificador de corriente, del que sale un voltaje túnel  $V_T$ , para posteriormente llevarlo a un amplificador logarítmico, del que sale un voltaje  $V_L$ . El motivo por el que se tiene un amplificador logarítmico es la intención de que la respuesta eléctrica del circuito sea lineal con respecto a la distancia entre la punta y la muestra: recordando la ecuación 1.6, la corriente túnel depende exponencialmente de la separación. El voltaje  $V_L$  se compara con un voltaje de referencia  $V_P$ , y se envía una señal error proporcional a la diferencia entre el voltaje medido y el de referencia. La señal error  $\varepsilon$  se lleva al circuito de retroalimentación que, por un lado, amplifica la señal y, por el otro, calcula la distancia entre la punta y la muestra y la lleva al software de análisis. El circuito de retroalimentación está diseñado para emitir una respuesta negativa: si la corriente túnel es mayor que el valor de referencia, el voltaje que se aplica al z-piezo tiende a alejar la punta de la superficie, y al revés. Este circuito de retroalimentación permite realizar una medida a lo largo de la superficie a corriente constante, devolviendo un mapa topográfico de la muestra. [2]

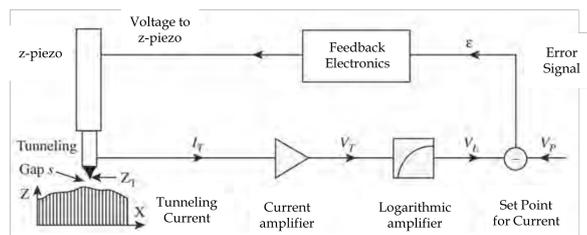


Figura 3.3: Esquema del circuito de retroalimentación del STM. Obtenida de [2].

### 3.4. Tecnología de vacío

El máximo rendimiento del STM se consigue en condiciones de ultra-alto-vacío (UHV); idealmente, se opera a  $10^{-10} - 10^{-11}$  mbar. La idea es muy simple: que haya menos presión significa que hay menos moléculas en estado gas en el recipiente. La intención es minimizar el efecto que tienen estas moléculas a la hora de medir ya que se pueden depositar sobre la superficie y por tanto ensuciarla, o interactuar con la punta y perturbar las medidas. Para tener una muestra limpia es fundamental trabajar en UHV. Para conseguirlo, se utiliza una serie de bombas de vacío que obtienen en su conjunto presiones hasta 14 órdenes de magnitud menores que la atmosférica. Como es de esperar, no existe una sola bomba capaz de trabajar en un rango tan extenso de presiones, por lo que se deben combinar bombas de diferentes mecanismos. [8] [9]

- *Bomba scroll/rotatoria*. Este tipo de bombas sirve para crear un vacío inicial, necesario para que las bombas más potentes puedan funcionar. Llegan hasta los  $10^{-2} - 10^{-3}$  mbar y las hay de varios tipos, como las *rotatory-vane pumps* o las *scroll pumps*. No obstante, su mecanismo es siempre el mismo: se introduce el aire y se lleva por un conducto en el que, gracias a un motor que gira, lo comprime y lo extrae a la atmósfera.
- *Bombas turbomoleculares*. Operan en el rango de  $10^{-2} - 10^{-11}$  mbar, por lo que requieren un vacío previo. Su mecanismo se asemeja al motor de un avión: una serie de rotores con múltiples hojas inclinadas que giran a muy alta velocidad. A grandes rasgos, el aire entra y las moléculas son empujadas por las hojas de manera que salen por el escape. Son eficaces, aunque tienen dos inconvenientes: gases ligeros como el  $H_2$  no son bien evacuados, y el movimiento de la bomba produce vibraciones que pueden perturbar las medidas experimentales.
- *Bombas iónicas*. Necesitan un vacío previo de  $10^{-5}$  mbar y llegan hasta los  $10^{-11}$  mbar, y son las más utilizadas para llegar a condiciones de UHV. Se emiten electrones que, mediante un fuerte campo magnético, se aceleran y realizan trayectorias helicoidales y, al chocar con las moléculas de gas, las ionizarán. Un campo eléctrico acelera las moléculas ionizadas y estas son efectivamente eliminadas del gas al adsorberse a una placa de titanio.

### 3.5. Equipo completo

El equipo completo consta de muchísimas más partes de las que hemos hablado. En esta sección, mostraremos imágenes del equipo que hay en la Escuela Politécnica de Mieres, perteneciente al grupo de investigación SumoLab. En la Figura 3.4 tenemos diferentes perspectivas del dispositivo experimental:

- La cámara del STM es donde se deposita la muestra y se toman las medidas, tiene una bóveda interna que protege y aísla.
- El criostato se usa para bajar la temperatura. En particular, este STM está capacitado para llegar a los 4 K. Tiene dos criostatos independientes: el interno se llena de helio líquido (4 K), mientras que el externo se llena de nitrógeno líquido (77 K). Los criostatos se llenan así a fin de reducir el contraste térmico. Si el exterior se llenara también de helio, se evaporaría rápidamente, lo que supondría un aumento considerable del coste. El STM cuenta con un mecanismo de recuperación, de tal manera que el helio que se va evaporando se lleva a un licuefactor para poder reutilizarlo.
- El evaporador consiste en un crisol cerámico, donde se colocan las moléculas, rodeado de un filamento por el que se hace pasar una corriente. Así, el filamento calienta el crisol, produciendo la evaporación de las moléculas y su deposición sobre el sustrato.
- La balanza de cuarzo mide tanto el espesor como la velocidad de deposición.
- El load lock permite introducir las muestras a la cámara de preparación, donde se limpian y depositan los precursores de interés.
- El manipulador permite mover la muestra entre la cámara de preparación y la cámara del STM; además, existe una válvula que aísla ambas cámaras.
- El cañón de iones se utiliza para lanzar iones a la muestra para limpiarla.
- La botella de hidrógeno sirve para liberar de manera controlada hidrógeno molecular en la cámara de preparación, a fin de ejecutar un proceso llamado hidrogenación. Si se quiere liberar hidrógeno atómico, se utiliza un dispositivo llamado *cracker*.
- El *wobble stick* (palo de balanceo) sirve para introducir y extraer las muestras de la bóveda interior del STM, ya que dentro de la cámara del STM hay un lugar donde colocarlas cuando no se estén midiendo.

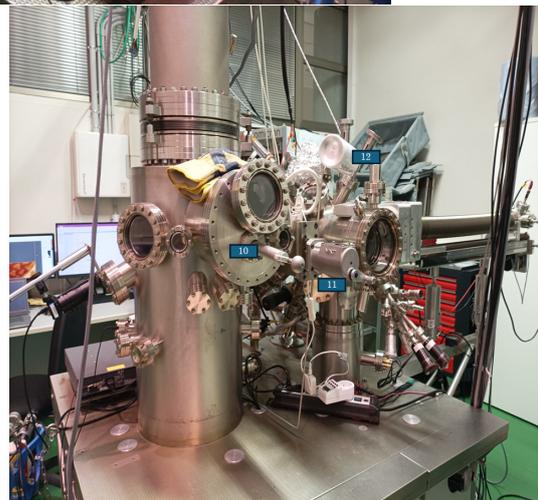
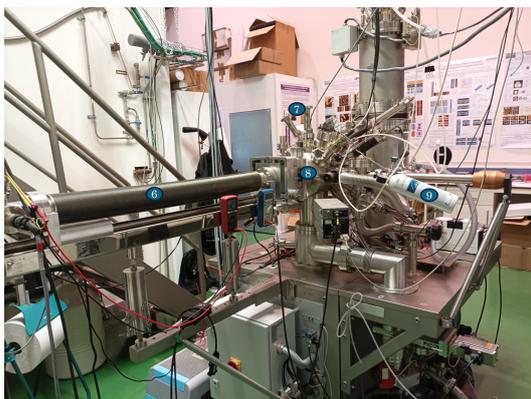
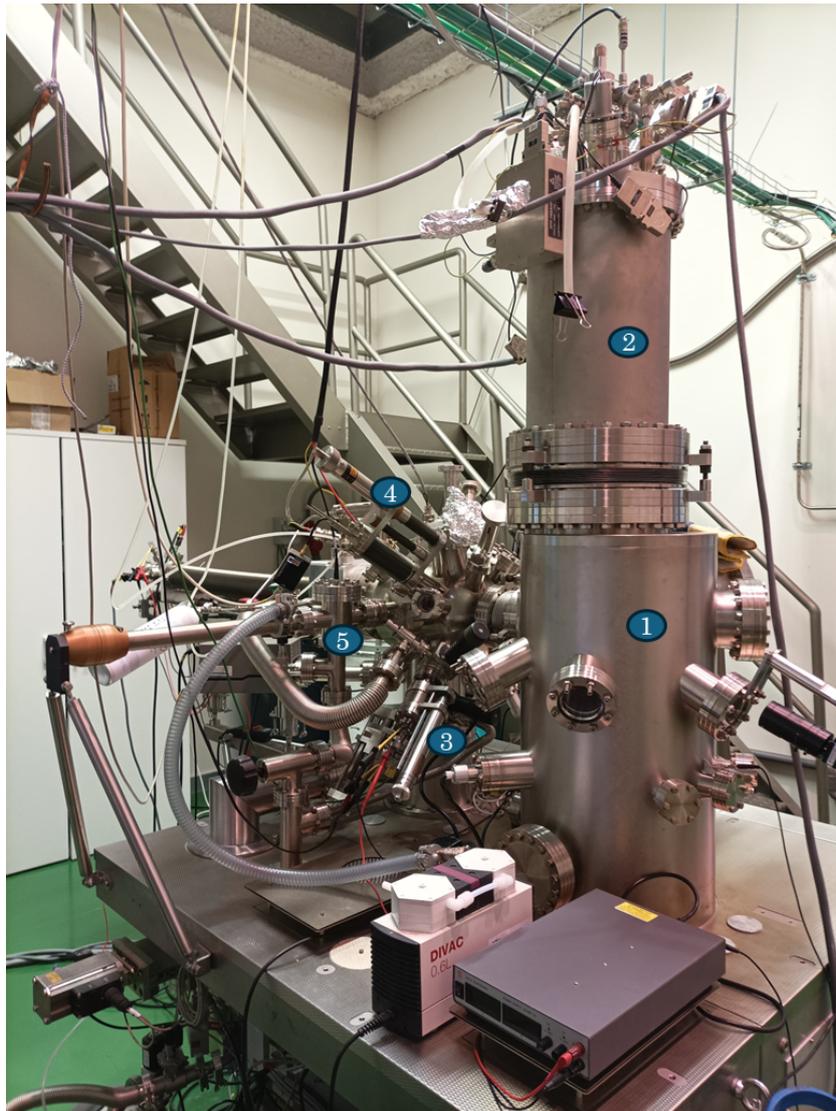


Figura 3.4: Diferentes perspectivas del STM. (1) Cámara del STM (2) Criostato (3) Evaporador (4) Balanza de cuarzo (5) Load lock (6) Manipulador (7) Pistola de iones (8) Cámara de preparación (9) Botella de  $H_2$  (10) Wobble stick (11) Válvula

## 3.6. Preparación de la punta

En la sección 1.3 vimos la teoría de Tersoff-Hamann, que modeliza la interacción entre la punta y la muestra considerando la punta como un pozo esférico de potencial. Pese al gran poder de explicación que tiene su teoría, no es infalible. Dado que la corriente túnel es producto de la convolución de estados de la punta y de la muestra, no siempre se puede despreciar o modelizar la punta de manera simple. En general, no sabemos la estructura de nuestra punta. Por todo ello, debemos tener una forma de manipular la punta y tener mayor control sobre lo que medimos. Se podría decir que es un arte; también, que es cuestión de suerte: probablemente sea una mezcla de ambos.

En concreto, se suelen utilizar dos métodos *in-situ* para conseguir imágenes con resolución atómica: afilado mediante campos eléctricos o choque con la muestra [1] [2]:

- El voltaje de bias aplicado habitualmente está entre los 100 y los 500 mV. Si se aumenta considerablemente este voltaje, por ejemplo hasta los 6 – 10 V, se puede afilar la punta y aumentar la resolución. Gracias al campo eléctrico aplicado se produce una reestructuración en la punta y se limpia la misma. Se puede aplicar mediante un pulso instantáneo o mediante un aumento continuado mientras se mide. En ambos casos, la zona de la muestra en la que se ha realizado se ensucia a causa de los grupos de átomos que se han desprendido de la punta.
- Se puede ejecutar una colisión controlada, introduciendo la punta alrededor de 1 – 3 nm en un lapso de tiempo corto. La interpretación de que con ello se consiga resolución atómica es que un pequeño grupo de átomos de la superficie, por ejemplo de oro, se pegan en el extremo de la punta y se consigue una estructura más afilada. Después de realizar la colisión, un cráter se podrá ver en la superficie.

## 3.7. Preparación de las muestras

### 3.7.1. Limpieza

Es necesario que antes de depositar precursores en nuestra muestra tengamos una superficie lo más limpia posible. Esto es importante por dos razones. En primer lugar, una muestra sucia no se puede medir. Por otro lado, estandarizamos el experimento y lo hacemos replicable ya que la superficie en la que se realiza la deposición influye en las reacciones físico-químicas que se llevarán a cabo.

La limpieza de las muestras, por lo general, consta de dos pasos: *annealing* (recocido) y *sputtering* (pulverización catódica). El *annealing* consiste en calentar la muestra para ayudar a reconstruir el sustrato y facilitar así la deposición de moléculas; es conveniente añadir un flujo pequeño de aire que ayude a que la temperatura sea estable. En el proceso de *sputtering*, la muestra se bombardea con iones de gases nobles que mediante colisiones separan de la superficie la suciedad que pueda tener, produciéndose en el proceso cráteres. Estos dos métodos se utilizan en serie: primero se realiza el *sputtering* y posteriormente el *annealing*. Se suele repetir el proceso entre dos y tres veces. En particular, el proceso de *sputtering* aumenta la presión en la cámara de preparación hasta los  $10^{-5}$  mbar, por lo que se deben tomar medidas preventivas como cerrar la válvula de la bomba iónica para evitar que se averíe. No solo el aumento de presión es peligroso: dado que el argón es inerte, no se pegaría a las paredes de titanio y al chocar con las moléculas adsorbidas se liberaría la suciedad. Por supuesto, también se debe cerrar la válvula entre la cámara de preparación y la del STM.

#### 3.7.2. Deposición de moléculas

Una vez tengamos la muestra limpia, depositamos las moléculas o precursores. Para ello se utiliza el evaporador que, como ya vimos, consta de un filamento que, al ser atravesado por una corriente eléctrica, se calienta y así evapora las moléculas.

No obstante, la síntesis de moléculas en superficies requiere habitualmente más pasos que la simple deposición. Dependiendo del experimento que se esté realizando, esta se puede llevar a cabo en diferentes condiciones (por ejemplo, teniendo la muestra a temperatura ambiente). En la mayor parte de los casos la molécula que se deposita es un precursor: no es la molécula final de interés. Por tanto, una vez depositada, habrá que catalizar reacciones físico-químicas para sintetizar las moléculas que realmente nos interesan. Como es de esperar, la forma más habitual de catalizar estas reacciones es aumentando la temperatura (mediante un proceso de *annealing*).

### 3.8. Espectroscopía de efecto túnel

Se entiende por espectroscopía como el estudio de los estados electrónicos en función del voltaje de bias. El fundamento de la espectroscopía de efecto túnel (STS) es la ecuación 1.27, que nos indica que la conductancia diferencial es proporcional a la

densidad local de estados de la muestra a una energía dada. Hay dos maneras de hacer espectroscopía. La espectroscopía de túnel (TS) se basa en obtener imágenes a voltaje constante de la superficie y representar la conductancia diferencial  $dG$  en función de  $(x, y)$ . Esto nos permite obtener la información de los estados electrónicos de, por ejemplo, las bandas de valencia y de conducción, si conocemos a qué energía están esos estados. A estas imágenes se las llama *mapas de conductancia*. También está la espectroscopía de efecto túnel (STS), que se realiza localmente en una posición fija  $(x_0, y_0)$  de la muestra y se mide la conductancia diferencial en función del voltaje aplicado. Con esa información podemos representar  $dI/dV$  frente a  $V$  y mediante la localización de resonancias se pueden identificar estados electrónicos. [2] [10]

Se puede medir  $dI/dV$  midiendo  $I(V)$ , y luego diferenciando numéricamente. No obstante, se suelen obtener directamente las curvas de  $dI/dV$  en función de  $V$ . El dispositivo que controla este proceso es el *lock-in*: para cada voltaje  $V$ , se superpone un voltaje de modulación sinusoidal de alta frecuencia de manera que esta sea mayor que la frecuencia de corte del sistema de retroalimentación, y por tanto la corriente media se mantiene constante. Midiendo así la modulación de la corriente túnel dependiendo del voltaje se obtiene la conductancia diferencial. Hay dos maneras de realizar STS, a corriente constante y a altura constante [10]:

- STS a corriente constante: para mantener la corriente constante, al variar el voltaje de bias, el sistema de retroalimentación debe cambiar la altura. Con este método no se puede medir a voltajes indefinidamente pequeños ya que, para mantener la corriente constante, la punta deberá acercarse y se corre el riesgo de chocar con la superficie. Por tanto, los espectros a corriente constante están fragmentados ya que no se pueden obtener datos para voltajes cercanos a 0 V.
- STS a altura constante: se debe desactivar el sistema de retroalimentación y se modifica el voltaje de bias, midiendo la corriente túnel y su derivada. Con este método la corriente túnel se puede hacer indefinidamente pequeña

Como es de esperar, STS a corriente constante es óptima para estudiar estados a energías altas, ya que no tenemos acceso a aquellos con energías cercanas a 0. Por el contrario, STS a altura constante es necesario para obtener información de estados a bajas energías.

## 4. Procedimiento experimental y resultados

### 4.1. Deposición y síntesis del PPP

Como ya hemos comentado previamente, se requieren varios pasos a la hora de sintetizar moléculas en superficies. Nuestro objetivo es el PPP y, para ello, el precursor utilizado ha sido el 4,4''-dibromo-p-terfenilo (DBTP), que es una cadena de tres anillos bencénicos con átomos de bromo en los extremos. En la Figura 4.1 se puede observar su estructura.

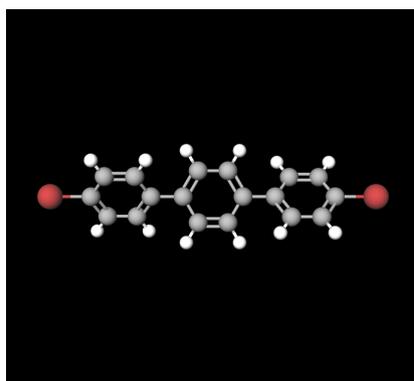


Figura 4.1: Precursor: DBTP. Los átomos de color gris son carbonos; los de blanco, hidrógenos; los de rojo, bromos.

El primer paso ha sido depositar el precursor 4.1 sobre una superficie de Au(111). En la Figura 4.2 se pueden observar los resultados de la deposición. En la imagen 4.2a se observan las moléculas de DBTP sin ordenar, mientras que en la imagen 4.2b podemos ver el resultado de un proceso llamado auto-ensamblaje, en el que las moléculas se alinean formando una estructura ordenada [11]. Como vemos en la subfigura 4.2c, la muestra está cubierta por ambas subestructuras. No obstante, aún no han tenido lugar reacciones químicas y por tanto seguimos teniendo monómeros.

Tenemos en la Figura 4.3 el resultado de calentar la muestra a 87 °C. En la imagen superior izquierda podemos observar cómo se han ordenado los monómeros, aún sin formar cadenas más largas. Sin embargo, la imagen superior derecha muestra cadenas relativamente largas que podríamos llamar oligómeros. En las imágenes inferiores se pueden observar las diferentes regiones que se han formado a partir del proceso de annealing. Es evidente que la temperatura a la que se ha realizado no es suficiente para obtener el PPP, pero supone un primer paso.

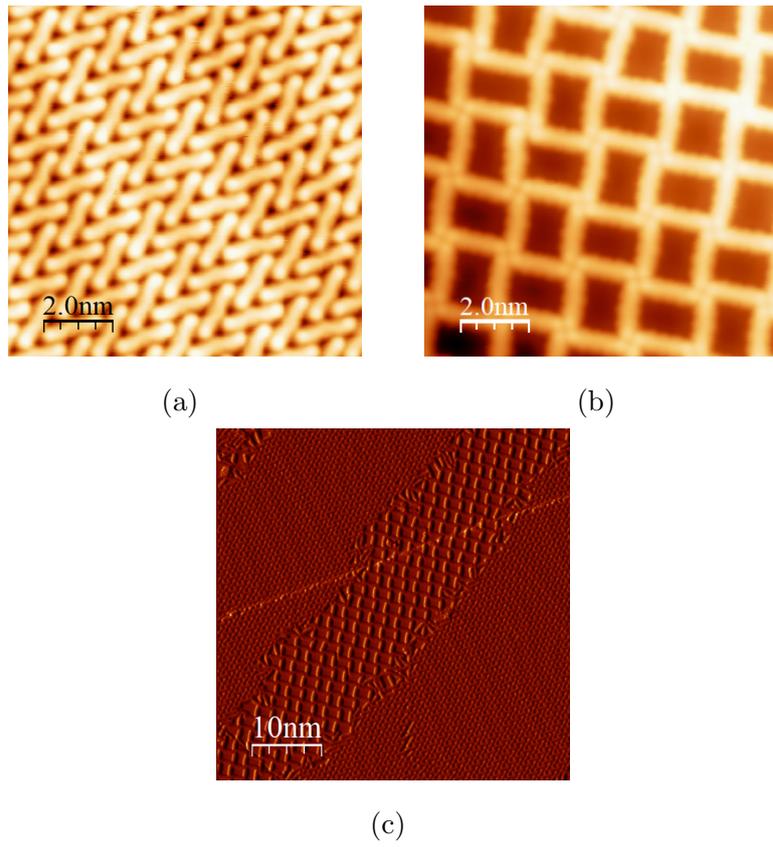


Figura 4.2: Deposición del precursor sobre Au(111).

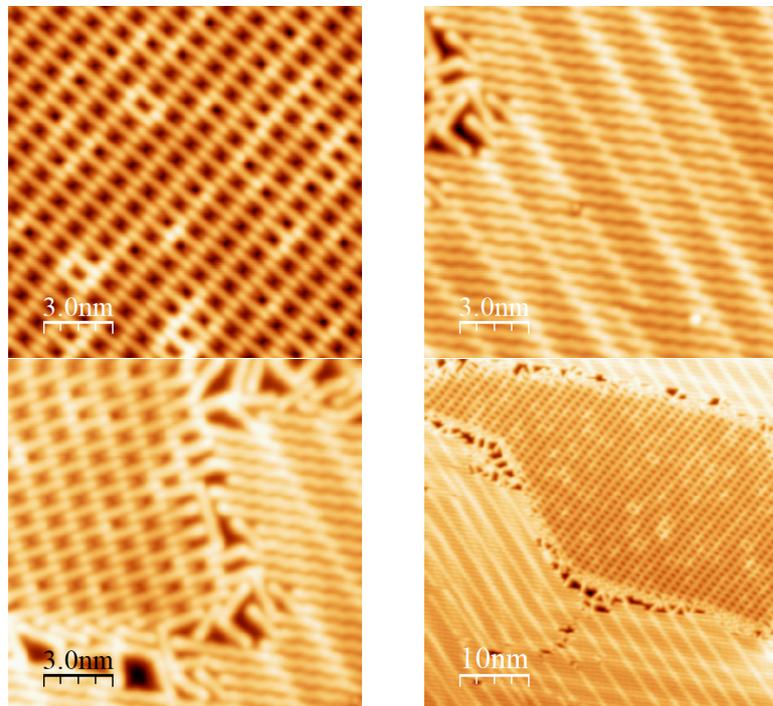


Figura 4.3: Annealing de 87 °C sobre Au(111).

La siguiente etapa del experimento se ha llevado a cabo en una superficie distinta, Au(332), y la deposición se ha realizado a temperatura ambiente (RT). Se pueden observar en la Figura 4.4 diferentes sustratos a partir de oro. La superficie del Au(332) 4.4b, contiene terrazas alargadas paralelas entre sí, lo que favorece la síntesis de largas cadenas de PPP. Lo mismo ocurre, por ejemplo, con el Au(887) [12] [13]. Por el contrario, la característica estructura de zigzag del Au(111) 4.4a no es óptima para este propósito.

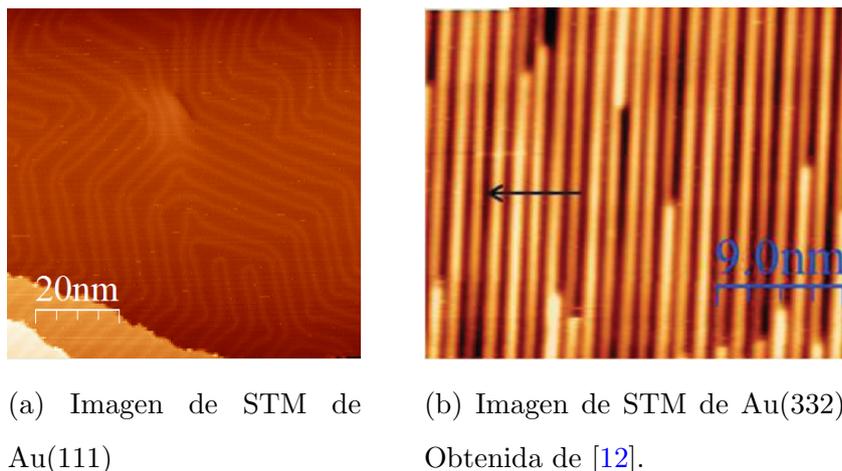


Figura 4.4: Diferentes superficies de oro.

En las Figuras 4.5 y 4.6 tenemos el resultado de la deposición y el posterior annealing a 87 °C y 150 °C, respectivamente. En primer lugar, se puede distinguir la superficie caracterizada por terrazas alargadas del Au(332), como ya se ha mencionado. Comparando ambas figuras, es evidente que a 87 °C (4.5) aún hay una proporción excesiva de defectos en las cadenas, lo cual se soluciona aumentando la temperatura hasta los 150 °C (4.6). En la imagen derecha de 4.6 se rodean los átomos de bromo y se superpone la estructura de la cadena de PPP. Para ajustar el tamaño de la cadena a la imagen se ha tomado como referencia el valor de  $a_y = 1.23 \text{ \AA}$  del grafeno [6]. Para los átomos de bromo, se ha tomado el radio de Van der Waals  $r = 1.86 \text{ \AA}$  [14].

La Figura 4.6 muestra con claridad la estructura característica que se obtiene al sintetizar el PPP a partir de DBTP: cadenas de PPP paralelas entre sí, separadas por los átomos de bromo procedentes del reactivo inicial.

La realidad es que el PPP no existe: es una aproximación. No obstante, las cadenas obtenidas son lo suficientemente largas como para ser consideradas polímeros infinitamente largos. Se ha estudiado y justificado que una molécula de 18 anillos (que se

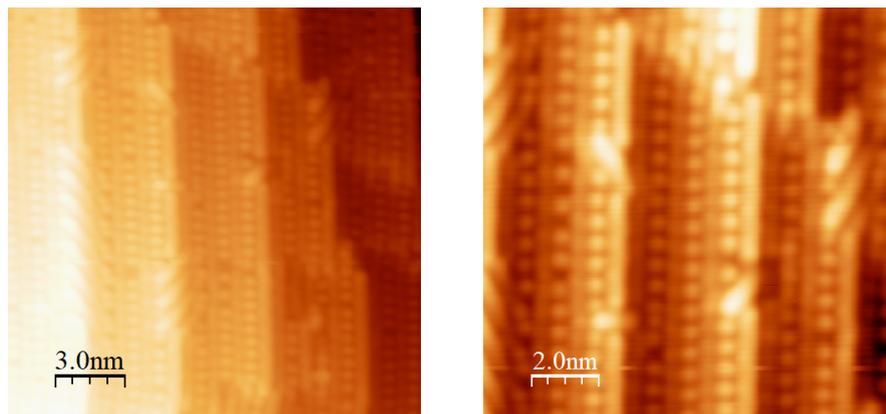


Figura 4.5: Annealing de 87 °C sobre Au(332), tras deposición en condiciones de RT.

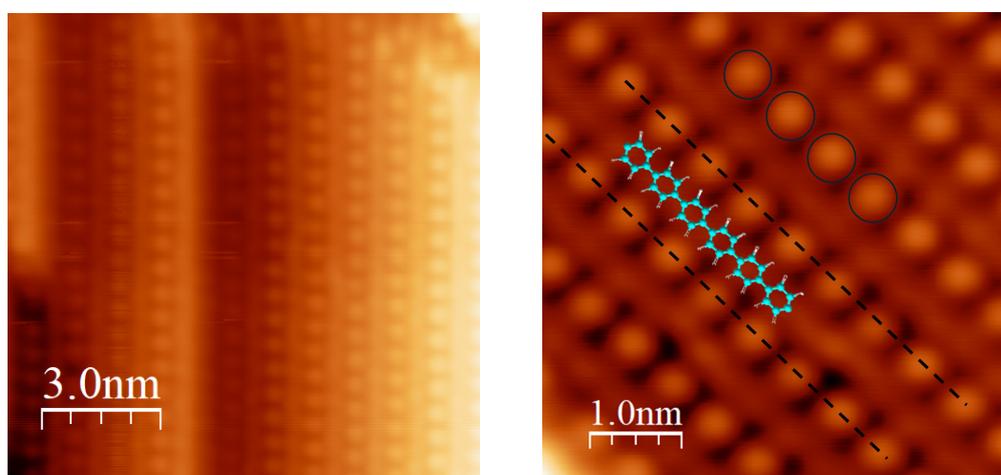


Figura 4.6: Annealing de 150 °C sobre Au(332), tras deposición en condiciones de RT.

corresponde con una longitud de unos 8 nm) presenta una estructura electrónica que se puede considerar equivalente a la de una banda continua procedente de la cadena periódica: se tiene una estructura de bandas cuasi-continuas que experimentalmente no se pueden distinguir de bandas reales correspondientes a un sistema periódico infinito [15]. Como se puede observar en la Figura 4.7, la longitud media de las cadenas es considerablemente superior a los mencionados 8 nm, de tal manera que la aproximación está justificada.

Una vez se ha realizado la síntesis de manera satisfactoria, podemos estudiar las propiedades de la molécula. Primero, se ha utilizado STS para obtener el gap de energía y reconocer las energías a las que están la banda de valencia y la de conducción. Esas energías se utilizan posteriormente para realizar mapas de conductancia sobre las moléculas para obtener información de las funciones de onda de las bandas. Además, veremos la estructura de bandas y las funciones de onda que hemos obtenido a partir

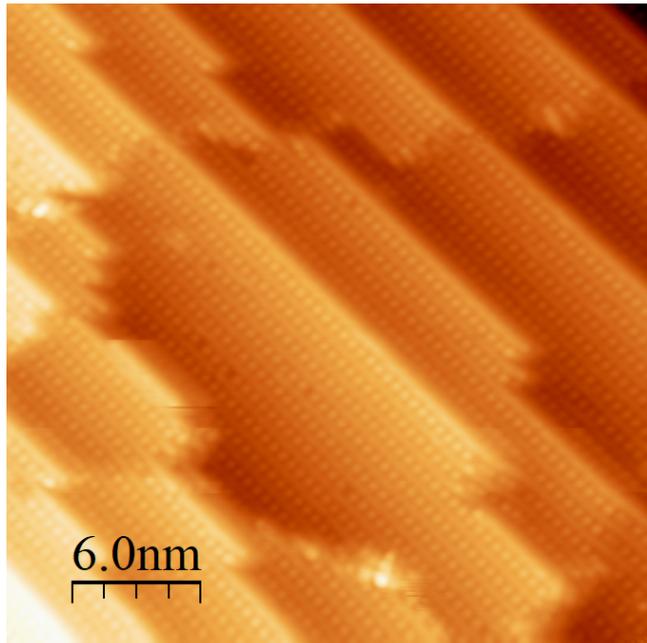


Figura 4.7: Annealing de 150 °C sobre Au(332), tras deposición en condiciones de RT.

del cálculo TB y analizaremos los resultados, comparándolos con estudios de Density Functional Theory (DFT) y con los datos experimentales.

## 4.2. Resultado experimental

La Figura 4.8 representa la conductancia diferencial  $dI/dV$  (en unidades arbitrarias) en función del voltaje. La curva en rojo se corresponde con el PPP, mientras que la curva en azul, que se corresponde con el 6a-GNR (nanocinta de grafeno), se toma como referencia. Este espectro ha sido tomado a corriente constante, por lo que no se han tomado datos a voltajes bajos (véase 3.8). En particular, nos centramos en las resonancias (que se identifican como picos) del PPP, siempre comparando con las del 6a-GNR. Por ejemplo, las elevaciones que tienen lugar para voltajes cercanos al origen son producto del método experimental: midiendo a corriente constante, se tiene un fondo (*background*) que provoca que la conductividad diferencial diverja como  $1/V$  cuando  $V \rightarrow 0$  debido a que la unión túnel exhibe comportamiento Óhmico [10]. Ambas curvas exhiben ese mismo comportamiento, y por tanto no aportan información de las moléculas. Para voltajes positivos, el PPP tiene una resonancia para un bias de 1.7 V, lo que nos permite identificar el límite de la banda de conducción (CB). En los voltajes negativos, encontramos el límite de la banda de valencia en un bias de  $-1.35$  V.

Tenemos, por tanto, un gap experimental de  $3.05\text{ eV}$ .

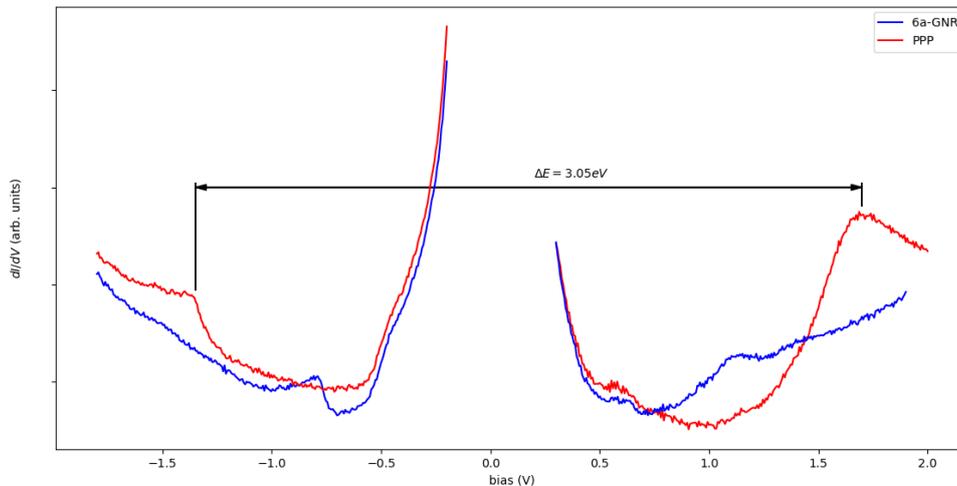


Figura 4.8: Espectro a corriente constante del PPP. Como referencia, el espectro de otra molécula (6a-GNR).

### 4.3. Resultados teóricos

El primer resultado teórico que vamos a estudiar es la estructura de bandas. Resolviendo el Hamiltoniano 2.19, podemos representar sus soluciones en función del vector de onda  $k$ . A esto se le llaman las bandas, y representan las energías de los estados electrónicos. Se ha tomado  $\varepsilon_0 = 0$  ya que no modifica el band gap, tan solo se produce un desplazamiento global de las bandas. En la Figura 4.9a se observa la estructura de bandas del PPP, donde la zona sombreada representa el band gap  $E_g = 2.015\text{ eV}$ , y las curvas que la delimitan son la banda de valencia (inferior) y la banda de conducción (superior). La forma cualitativa de VB, CB, VB-2 y CB+2 es correcta, pero no lo es la de VB-1 y CB+1, que son las bandas constantes. Se puede observar en las Figuras 4.9b y 4.11b diferentes cálculos hechos con DFT para la estructura de bandas [16] [17]. Mientras que el band gap se acerca bastante al obtenido por TB, no hay bandas 'planas'. Por tanto, nuestra consideración hasta terceros vecinos y despreciando el solape no captura toda la física de la cadena.

Debemos destacar la desviación existente entre el gap teórico y el experimental. Por un lado, era previsible que el gap de TB se acerque al de DFT, ya que los parámetros de TB proceden de DFT [6]. Los cálculos de DFT, en general, suelen dar un gap menor

al experimental [16] [17]. Por ejemplo, al depositar el polímero sobre la superficie, se produce una interacción que permite que las moléculas se adhieran al sustrato, lo cual no estamos teniendo en cuenta en nuestros cálculos (aunque en [16] sí).

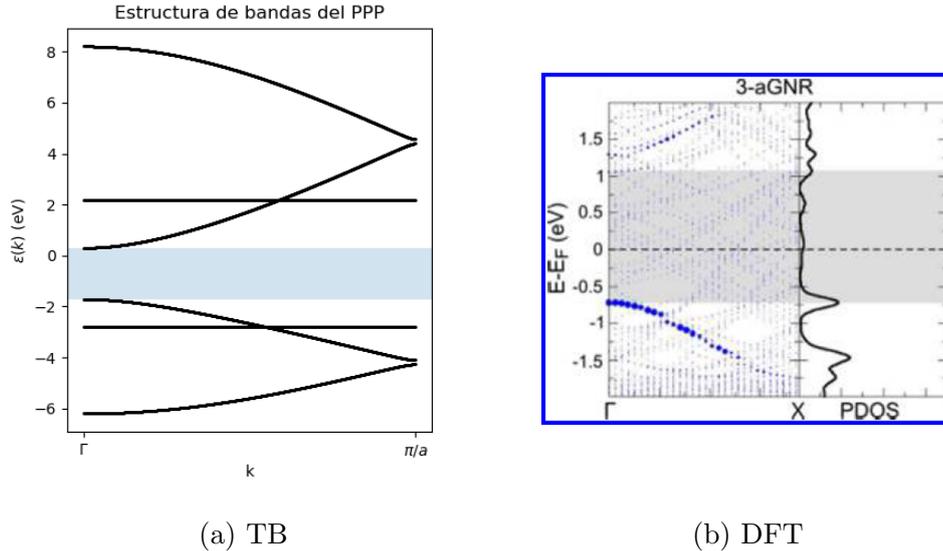


Figura 4.9: a) Estructura de bandas del PPP con TB. b) Estructura de bandas del PPP sobre Au(111) con DFT [16]. Las zonas sombreadas se corresponden con el band gap.

Lo siguiente que es interesante estudiar son los resultados de las funciones de onda. Debemos recordar que en TB cuando hablamos de funciones de onda nos estamos refiriendo a los coeficientes que multiplican a los orbitales atómicos (véase 2.2). De esta manera, en la Figura 4.10 representamos las funciones de onda de CB y VB para  $k = 0$ .

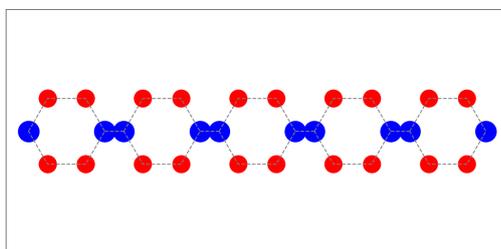
La LDOS (1.25) es proporcional al módulo cuadrado de la función de onda. El motivo por el que se representan los coeficientes, y no sus cuadrados, es que nos dan información de los lugares en los que la función de onda se anula (y, por tanto, la LDOS también) y aquellos en los que se acumula densidad electrónica. Entre dos carbonos que tengan coeficientes de signo opuesto, necesariamente la función de onda debe pasar por 0, de manera que ahí no mediremos 'nada'. Diremos que hay un nodo.

En primer lugar, podemos comparar nuestras funciones de onda con las calculadas por DFT en la Figura 4.11b [17] y ver que coinciden. Además, debemos comprobar que efectivamente ambas coinciden con las medidas experimentales. En la Figura 4.11a [16] se observan mapas de conductancia a diferentes bias. En particular, a nosotros nos

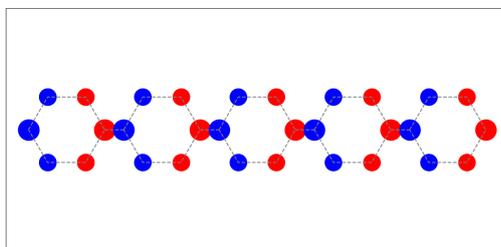
interesan los mapas A (CB) y B (VB).

Si nos centramos en las funciones de onda calculadas para la CB 4.10a, vemos que hay nodos entre los carbonos (6,1,2) y (3,4,5) (véase 2.3 para las posiciones de los carbonos). Esperamos, por tanto, que en la zona central del PPP (carbonos 1,4) tengamos un mínimo de intensidad en el mapa de conductancia. Tendremos un máximo entre los carbonos (2,3) y (5,6). Sin embargo, en el mapa A de la Figura 4.11a [16] se observan máximos de intensidad en pares (2,3) y (5,6) de anillos sucesivos, lo que nos está indicando una estructura no planarizada: el PPP, sobre una superficie de oro, no se dispone en un plano. Esto es causado por los enlaces simples por los que se unen carbonos de diferentes anillos, los cuales permiten la rotación alrededor de su eje. Cálculos de DFT confirman este fenómeno [16].

Con respecto a las funciones de onda de la VB 4.10b, vemos agrupaciones paralelas de coeficientes del mismo signo, y nodos entre las mismas. En efecto, en el mapa B de la Figura 4.11a se ve precisamente cómo tenemos máximos de intensidad paralelos entre sí en dirección perpendicular al eje de la cadena.

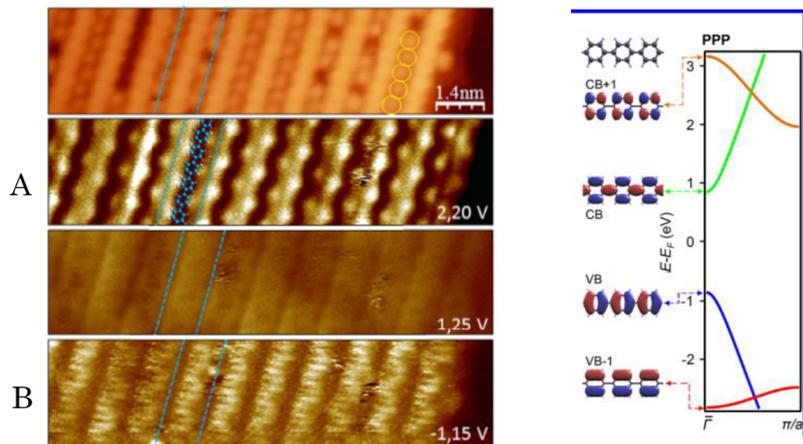


(a) CB



(b) VB

Figura 4.10: Funciones de onda (coeficientes) de la banda de conducción y de la banda de valencia del PPP para  $k = 0$ . Los coeficientes negativos se representan en rojo; los positivos, en azul. El tamaño es proporcional al valor absoluto del coeficiente.



(a) A: Banda de conducción. B: Banda de valencia. SI de [16]. (b) Cálculos con DFT del PPP [17].

Figura 4.11: a) Mapas de conductancia. b) Bandas y funciones de onda a partir de cálculos con DFT.

En la Figura 4.12 se representa la dependencia del gap de energía entre HOMO y LUMO del nPP con el número de anillos de la molécula. La curva azul se calcula de manera exacta, y se observa que  $E_g \propto 1/N$  para valores de  $N$  bajos.

A medida que  $N$  aumenta,  $E_g$  se acerca asintóticamente al band gap del PPP. Como ya se ha mencionado, una cadena de  $N = 18$  anillos exhibe propiedades electrónicas similares a las del PPP. Con nuestros cálculos de TB, el error cometido en el gap es del 2%, lo cual vuelve a justificar que tratemos las cadenas obtenidas experimentalmente como PPP.

Además, es interesante comparar este resultado exacto del gap de la molécula con el que se obtiene aplicando OBC a la cadena de PPP. La diferencia para  $N = 1$  es notable, y se reduce considerablemente a medida que  $N$  aumenta.

Podemos comparar nuestros cálculos con los resultados de una cadena zigzag modificada a partir de una cadena de PPP [17]. En la Figura 4.13 se puede observar que, en los vértices de esta cadena, los anillos están unidos por los carbonos 2 y 4 (frente a la unión entre carbonos 1 y 4 del PPP, véase 2.3). El band gap del PPP no coincide con el de la cadena zigzag. No obstante, podemos comparar la dependencia del gap en función de la longitud de la cadena. En el estudio afirman una clara dependencia  $1/N$  del gap de energía, pero tan solo consideran una longitud máxima de la celda unidad de

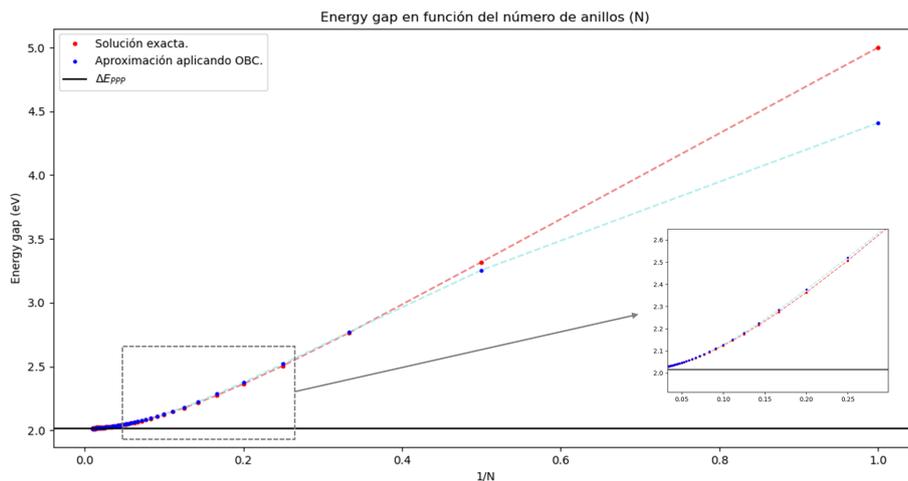


Figura 4.12: Dependencia del gap de energía con el número de anillos. Solución exacta con el método 2.1. Solución aproximada aplicando OBC al método 2.2.

10 anillos. Si realizaran un ajuste lineal y extrapolaran para  $N \rightarrow \infty$ , el gap obtenido estaría subestimado. Esto mismo nos habría ocurrido a nosotros si tan solo hubiéramos calculado  $E_g$  hasta  $N = 10$ . Por todo ello, podemos concluir que las cadenas zigzag exhiben el mismo comportamiento del PPP: la dependencia de  $E_g$  con  $1/N$  es lineal para cadenas cortas y se acerca asintóticamente al gap de la cadena periódica a medida que  $1/N \rightarrow 0$ .

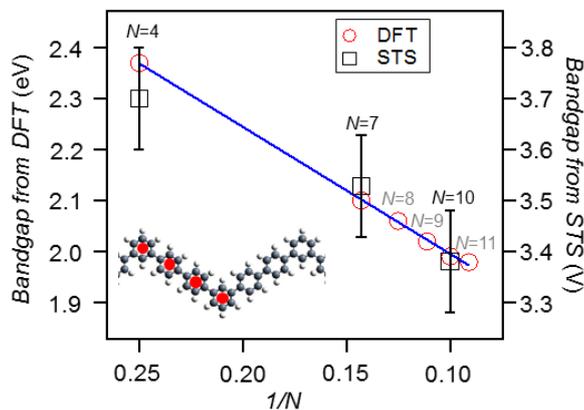


Figura 4.13: Dependencia del gap de energía con el número de anillos para las cadenas zigzag. SI de [17]

## 5. Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado ha sido el estudio de moléculas en superficies. Se ha utilizado un enfoque mixto, teniendo en cuenta tanto la metodología experimental necesaria para la obtención de medidas como los modelos teóricos que permiten predecir las propiedades de interés.

La estancia en el laboratorio me ha permitido obtener los conocimientos y habilidades básicas que se requieren para realizar experimentos con STM. Las tareas más relevantes realizadas en este trabajo son:

- Hemos detallado el fundamento teórico del STM, clave para la interpretación de las medidas. Desde el efecto túnel, de donde proviene el nombre de STM, hasta el modelo de Tersoff-Hamann que permite explicar la espectroscopía de efecto túnel, pasando por la teoría de Bardeen que justifica la interacción entre la punta y la muestra.
- Hemos utilizado el modelo TB, aplicándolo al carbono para estudiar las propiedades electrónicas del PPP. Combinando el modelo de la cadena TB y el estudio de moléculas finitas, hemos justificado la caracterización del PPP experimental como polímero.
- Hemos estudiado los elementos más importantes que permiten el adecuado funcionamiento del STM como son el piezo, el sistema de aislamiento y la electrónica. Además, hemos caracterizado las tareas a realizar durante el proceso de preparación y deposición de las muestras.
- Finalmente, hemos detallado el proceso de síntesis del PPP y comparado nuestros cálculos teóricos de TB tanto con cálculos de DFT como con los resultados experimentales.

La principal motivación del presente trabajo ha sido la de combinar técnicas experimentales y teóricas, a fin de obtener una perspectiva razonable de ambos aspectos en toda línea investigación, necesarios y complementarios. A lo largo del mismo se han utilizado conceptos fundamentales de diversas asignaturas del grado: Física Cuántica, Mecánica Cuántica, Física Atómica y Molecular, Métodos Numéricos Aplicados a la Física, Física del Estado Sólido.

## Referencias

- [1] Chunli Bai. *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application*. Springer Berlin, Heidelberg, 08 2010.
- [2] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 09 2007.
- [3] Shinya Kano, Tsukasa Tada, and Yutaka Majima. Nanoparticle characterization based on stm and sts. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 10 2014.
- [4] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998–2001, Jun 1983.
- [5] Amador García Fuente. Apuntes de la asignatura Física del Estado Sólido. *Universidad de Oviedo*, 2025.
- [6] A. García-Fuente, D. Carrascal, G. Ross, and J. Ferrer. Full analytical solution of finite-length armchair/zigzag nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 107:115403, Mar 2023.
- [7] Sang-il Park and C. F. Quate. Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*, 58(11):2004–2009, 11 1987.
- [8] A. Roth. *Vacuum Technology*. Elsevier Science B.V., 1990.
- [9] A. V. Zotov V. G. Lifshits A. A. Saranin K. Oura, M. Katayama. *Surface Science. An Introduction*. Springer Berlin, Heidelberg, 05 2003.
- [10] Roland Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [11] Hui Lu, Wenlong E, Liangliang Cai, Zhibo Ma, Wei Xu, and Xueming Yang. Dissymmetric on-surface dehalogenation reaction steered by preformed self-assembled structure. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(5):1867–1872, 2020.
- [12] Mauricio J. Prieto, Emilia A. Carbonio, Shadi Fatayer, Richard Landers, and Abner de Siervo. Electronic and structural study of pt-modified au vicinal surfaces: a model system for pt–au catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:13329–13339, 2014.
- [13] Andrea Basagni, Guillaume Vasseur, Carlo A. Pignedoli, Manuel Vilas-Varela, Diego Peña, Louis Nicolas, Lucia Vitali, Jorge Lobo-Checa, Dimas G. de Oteyza, Francesco Sedona, Maurizio Casarin, J. Enrique Ortega, and Mauro Sambi. Tunable band alignment with unperturbed carrier mobility of on-surface synthesized organic semiconducting wires. *ACS Nano*, 10(2):2644–2651, 2016.
- [14] WebElements, <https://www.webelements.com>, accessed May 2025.
- [15] E. Zojer, Z. Shuai, G. Leising, and J. L. Brédas. From molecular states to band structure: Theoretical investigation of momentum dependent excitations in phenylene based organic materials. *The Journal of Chemical Physics*, 111(4):1668–1675, 07 1999.
- [16] Néstor Merino-Díez, Aran Garcia-Lekue, Eduard Carbonell-Sanromà, Jingcheng Li, Martina Corso, Luciano Colazzo, Francesco Sedona, Daniel Sánchez-Portal, Jose I. Pascual, and Dimas G. de Oteyza. Width-dependent band gap in armchair graphene nanoribbons reveals fermi level pinning on au(111). *ACS Nano*, 11(11):11661–11668, 2017.
- [17] Ignacio Piquero-Zulaica, Aran Garcia-Lekue, Luciano Colazzo, Claudio K. Krug, Mohammed S. G. Mohammed, Zakaria M. Abd El-Fattah, J. Michael Gottfried, Dimas G. de Oteyza, J. Enrique Ortega, and Jorge Lobo-Checa. Electronic structure tunability by periodic meta-ligand spacing in one-dimensional organic semiconductors. *ACS Nano*, 12(10):10537–10544, 2018.