

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Obtención, modificación y caracterización de
películas delgadas de fullereno C₆₀.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES
P R E S E N T A ,
M. en C. EDGAR ALVAREZ ZAUCO**

TUTOR: DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco de manera especial a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por todos los apoyos recibidos mediante la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) y la Dirección General de Apoyo del Personal Académico (DGAPA) por otorgarme un complemento de beca de doctorado, al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el financiamiento brindado a través de los proyectos con número IN100402 (2003-2006) e IN101906 (2007). También agradezco al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, en donde se realizó el presente trabajo de investigación y en especial a todo el personal técnico y administrativo que me ha apoyado durante mi estancia en este centro.

Agradezco al CONACYT por el apoyo recibido mediante el proyecto 40399-Q (2003-2006) para la adquisición de materiales y equipo, así mismo por el otorgamiento de beca de doctorado de tiempo completo con número de registro 173811.

Quiero dar las gracias al Doctores Elena Golovataya Dzhyμβeeva y José Manuel Saniger Blesa, por haberme aceptado en el Laboratorio de Materiales y Sensores del CCADET en donde se desarrollo este trabajo, y que, en conjunto con el Doctor Juan Carlos Alonso Huitron formaron parte de mi comité tutorial.

Hago extensivos mis agradecimientos a los doctores Roberto Escudero Derat, Fernando Magaña Solís, Arturo Robledo Martínez, Marina Elizabeth Rincón González, Elena Golovataya Dzhyμβeeva, José Reyes Gasga y Mayo Villagrán Muniz, miembros del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y sus contribuciones a la misma.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Edgar Álvarez Fúcio

FECHA: 12-Febrero-2007

FIRMA: _____



ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	III
Lista de Publicaciones y congresos	V
Índice	VII
1. Antecedentes	1
1.1 Marco Teórico	2
1.1.1 Nanotubos de Carbono y Fullerenos	2
1.1.2 Síntesis, Extracción y Purificación de fullerenos	4
1.1.3 Estructura de Fullerenos C_{60}	5
1.2 Crecimiento de Películas por evaporación	7
1.3 Antecedentes de Polimerización	10
1.3.1 Polimerización de Fullerenos por presiones elevadas y por radiación de electrones	10
1.3.2 Polimerización por radiación de fotones	12
1.4 Funcionalización de Fullerenos con Amina	14
1.5 Técnicas de Caracterización	15
1.5.1 Espectroscopía Raman e Infrarrojo	15
1.5.2 MALDI-TOF	20
1.5.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	21
1.5.4 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)	22
1.5.5 Fotoconductividad	24
1.6 Ataque Químico Anisotrópico	27
2. Objetivo	30
3. Resultados y discusión	31
3.1 Depósito de películas	32
3.2 Polimerización con Radiación UV	35
3.2.1 Polimerización con Lámpara de Hg	36
3.2.2 Polimerización con Láser de Excímero (UV)	38
3.2.3 Depósito selectivo de películas de fullerenos C_{60}	53
3.3 Polimerización por funcionalización con 1, 8 Octano diamina	63
3.3.1 Funcionalización de Fullerenos C_{60} en Polvo	66
3.3.2 Funcionalización de Películas de Fullerenos C_{60}	68
4. Propiedades Ópticas y Electrónicas	72

5. Conclusiones	78
6. Apéndices	80
7. Referencias	86
8. Publicaciones obtenidas de este trabajo	89

Resumen

El presente trabajo de investigación fue realizado principalmente en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico de la UNAM. El desarrollo experimental del mismo comprende: la instrumentación y diseño de los equipos de evaporación térmica, el control del depósito de películas delgadas de fullereno C_{60} de alta calidad, la modificación (polimerización) de las películas de fullereno por dos mecanismos diferentes y la caracterización de las películas durante el proceso de polimerización, así como el análisis de algunas propiedades ópticas y electrónicas de las películas polimerizadas.

Las películas de fullereno obtenidas presentan una pureza mayor a 99.5%, y un espesor controlado con un error menor a los 3 nm, para superficies depositadas de 1 cm^2 .

La polimerización de las películas se llevó a cabo por dos procesos, el de fotopolimerización, mediante radiación UV y el de funcionalización química realizado por adición térmica de 1,8 octano diamina.

El fenómeno de fotopolimerización ha sido reportado desde hace algunos años por varios grupos de investigación, sin embargo, en este trabajo se reporta por primera vez un análisis completo de dicho proceso. Los resultados obtenidos permiten controlar de manera precisa el grado de polimerización de las películas así como las transformaciones sufridas por el material durante la radiación.

El proceso de fototransformación se llevó a cabo por radiación UV proveniente de un láser de Excímero emitiendo en 248 nm, generando la polimerización de las moléculas de fullereno C_{60} por medio del mecanismo de adición cíclica 2+2. El análisis realizado muestra tres rangos de fluencia. El primero, para fluencias menores a 22 mJ/cm^2 , en donde la película no sufre cambios en su estructura. El segundo, con fluencias entre 22 y 30 mJ/cm^2 , en donde la película es fototransformada a una fase de naturaleza polimérica. Las películas en esta fase se vuelven insolubles en tolueno sin modificar la estructura geométrica del fullereno, debido a que la polimerización de las películas se lleva a cabo por el mecanismo de adición cíclica 2+2. En este mecanismo, dos moléculas de fullereno se enlazan entre sí mediante enlaces covalentes entre dos átomos de carbono de cada molécula, dicho enlace es promovido por un cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 de los átomos involucrados. La generación de los enlaces promueve la formación de anillos de benceno que sirven de puente entre moléculas vecinas. El tercer intervalo comprende fluencias mayores a 30 mJ/cm^2 , en donde las moléculas de fullereno son destruidas generando una película de carbono amorfo. El control de la fluencia de radiación en este intervalo nos permite obtener películas con un porcentaje de carbono con hibridación sp^3 conocido como "tetra amorphous carbon" (ta-C), estableciendo la posibilidad de obtener películas tipo diamante.

El dispositivo experimental establecido en este trabajo permite la polimerización uniforme de películas con áreas desde 2 cm^2 hasta áreas pequeñas limitadas por la capacidad de enfocar el haz y controlar la fluencia del mismo. En el mismo sentido, la técnica permite

realizar una polimerización de regiones específicas de la película, esta facilidad combinada con la generación de estructuras en los sustratos dan como resultado un proceso de generación de patrones controlados de películas de fullereno polimerizado o nanolitografía.

Para el proceso de derivatización se tiene como único antecedente la funcionalización de las moléculas de fullereno con nonilamina, logrando un importante incremento en la solubilidad del fullereno C_{60} en tolueno. En el presente trabajo se generó un proceso de funcionalización de las películas de fullereno basado en la adición de moléculas de 1, 8 octano diamina. Este proceso, permite la insolubilidad de las películas en tolueno. Las películas así tratadas presentan propiedades similares al proceso de polimerización, al generar un mecanismo de entrelazamiento molecular, sin alterar la estructura geométrica de la molécula de C_{60} . La adición de las moléculas de diamina es lograda por la generación de enlaces covalentes entre las terminales de las diaminas y las moléculas del fullereno, dicho enlace es promovido por la generación de un cambio en la hibridación, de sp^2 a sp^3 , de los átomos de carbono que se enlazan con los átomos de nitrógeno de la diamina.

De la misma forma que para el proceso de radiación, el dispositivo experimental desarrollado permite la polimerización de películas de áreas grandes, en donde la única limitante es el volumen del reactor. Así mismo la funcionalización presenta un alto grado de control ya que la reacción se lleva a cabo por activación térmica.

Es importante mencionar que por primera vez, se presentan procesos de polimerización y funcionalización de fullereno basados en el principio de química verde, ya que ambos procesos se encuentran libres de solventes, lo que los hace amigables con el medio ambiente.

Finalmente, una vez que se tiene el control de los procesos de polimerización, el siguiente paso es analizar algunas de las propiedades opto-electrónicas de las películas modificadas. Los resultados obtenidos muestran que la polimerización (por ambos métodos) no provoca cambios en el índice de refracción (n), ni en el coeficiente de extinción (k). Con respecto al análisis de la fotoconductividad de las muestras, se tiene que la generación de fotocorriente, en las películas polimerizadas, se encuentra limitada por los fenómenos radiativos y el aumento en la velocidad de recombinación en las fronteras de separación debida al proceso de polimerización. Los estudios realizados muestran que las propiedades ópticas no sufren cambios significativos debido al tratamiento, únicamente se aumenta la absorción en la región del espectro de longitud de onda corta.

Abstract

The present research work was made principally at the Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico from the Universidad Nacional Autónoma de México. This experimental research covers: design and instrumentation of the thermal evaporation equipment, high quality fullerene thin films growth, fullerene films polymerization by two methods, characterization and control of the polymerization processes and the analysis of some opto-electronic properties of the polymerized films.

The purity of fullerene films was better than 99.5% and a thickness of 100 nm. Films polymerization was made by phototransformation by means of pulsed laser irradiation and by chemical reaction with 1, 8 diaminooctane.

Photopolymerization phenomenon have been reported for many years, however, this work presents for the first time a complete analysis of the process. The results obtained provide a precise control of the films polymerization grade and their different transformations during irradiation. This process, performed by UV irradiation from a (Kr-F) pulsed laser, operated at 248 nm at a frequency of 1 Hz, with a 30-ns FWHM pulse width, induce the 2+2 cycloaddition mechanism to polymerize. The analysis shows three different fluence intervals. In the first one, for fluence values less than 22 mJ/cm^2 , the films do not present structural changes. The second, for fluences between 22 and 30 mJ/cm^2 , where the film is phototransformed to a polymeric nature phase. In this phase, films are insoluble in toluene without change the fullerene geometrical structure, due to the polymerization follows the 2+2 cycloaddition mechanism. Applying the laser energies higher than 30 mJ/cm^2 , produces a new carbon phase with a significant fraction of diamond-like sp^3 bonding (tetra-amorphous carbon).

The experimental setup used in this work provide a uniform film polymerization on areas up to 2 cm^2 and a precise control of small regions on the films. This viability mixed with controlled structures on the substrates give bases for Nanolithography with fullerene.

This functionalization process has as only antecedent the fullerene derivatization with nonilamina, achieving an important increment in fullerene solubility in toluene. In this work the process based on the addiction of 1, 8 diaminooctane molecules to fullerene films has been developed. The functionalization, contrary to its previous reference, makes the films insoluble in toluene. After treatment, films present similar properties than the polymerization process due to the involved mechanism is the molecular cross-linking. This process neither changes the geometrical structure of the fullerene molecules. In the same way than the irradiation process, the experimental setup let us functionalize large areas; it also has a high control grade since it is activated by heat.

It is important to remark for the first time it have been developed two different polymerization processes based on "green chemistry", since both are solvent free.

Finally, the analysis of the opto-electronic properties shows that both polymerization processes do not change the refraction index (n) neither the extinction coefficient (k). Photoconductivity analysis present that the photocurrent generation on the polymerized films is limited by an increment in the recombination speed due to the polymerization process, for irradiative phenomena and for an absorption increment in the short wavelength spectrum.

Los resultados principales de este trabajo se han presentado en:

1. N.L. Dmitruk, O. Yu. Borkovskaya, I.B. Mamontova, O.S. Kondratenko, D.O. Naumenko, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), **E. Alvarez-Zauco**, Optical and electrical characterization of chemically and photopolymerized C₆₀ thin films on silicon substrates, *Thin Solid Films*, Accepted.
2. **E. Alvarez-Zauco**, et al. "Phototransformation of C₆₀ Thin Films by UV Pulsed Laser Irradiation: Comparative Photoacoustic, AFM, and Raman Studies", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, 7 (1-5).
3. **E. Alvarez-Zauco**, et al. Polymerization of C₆₀ Fullerene Thin Films by UV Pulsed Laser Irradiation, *Applied Surface Science*, **2005**, 248 (1-4), 243.
4. E.V. Basiuk (Golovataya Dzhymbeeva), **E. Alvarez-Zauco** and V.A. Basiuk. "Chemical cross-linking in C₆₀ thin films, *Micromanufacturing and Nanotechnology*." N. P. Mahalik (Ed.), Springer-Verlag publisher, Germany. **2005**, ISBN 3-540-25377-7, 453-461.

Presentación en congresos:

1. N. L. Dmitruk, O. Yu. Borkovskaya, I. B. Mamontova, O. S. Kondratenko, D. O. Naumenko, E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, N. I. Berezovska, I. M. Dmitruk. Optical properties of chemically and photopolymerized C₆₀ thin films on silicon substrates.. *IV International symposium "Fullerenes and Fullerene-like Structures in Condensed Matter"*. **2006**
2. N. L. Dmitruk, O. Yu. Borkovskaya, I. B. Mamontova, D. O. Naumenko, E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco. Photoelectric properties of diode structures based on Si with chemically and photopolymerized C₆₀ films. *IV International symposium "Fullerenes and Fullerene-like Structures in Condensed Matter"*. **2006**.
3. E. Alvarez-Zauco, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), R. Castañeda-Guzmán, R. Y. Sato-Berrú, J.M. Saniger-Blesa, M. Villagrán-Muniz. Phototransformation of C₆₀ thin films by UV pulsed laser irradiation: Comparative Photoacoustic, AFM, and Raman studies. *Trends in Nanotechnology*. Grenoble, Francia, **2006**.
4. E. Alvarez-Zauco, R. Castañeda-Guzman, Taras Yu. Gromovoy, Sergey V. Snegir, Valeriy A. Pokrovskiy and E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), Preparation and properties of photopolymerized C₆₀ thin films, *Euromat*, Praga, República Checa, **2005**.

-
-
5. E. Alvarez-Zauco, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), Comparative Study between Chemical and Physical Polymerization on Fullerene Thin Films, *40th IUPAC Congress 'Innovation in Chemistry'* Beijing, China, **2005**.
 6. E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), V.A. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, J.M. Saniger, A.F. Shevchuk, A.V.Koval'chuk, and N.M. Golovataya. Chemical polymerization of C₆₀ fullerene films with vaporous 1, 8-octanediamine, their spectral and photoconductivity properties, *1st Vienna International Conference Micro-and Nanotechnology*, **2005**, OSTERREICHISCHE TRIBOLOGISCHE GESELLSCHAFT, Proceedings, 415-419.
 7. E. Alvarez-Zauco, Polymerization of C₆₀ Fullerene Thin Films by UV Pulsed Laser Irradiation, *The 4th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications*, Lecce, Italia, **2004**.
 8. E. Alvarez-Zauco, Growth of C₆₀ Fullerene Films on Semiconductor Surfaces with Controlled Microrelief, *XXI Congreso Nacional de Ciencia de Superficies y Vacío*, Huatulco, Oaxaca México **2003**.

1 Antecedentes

En la actualidad la combinación de materiales semiconductores con compuestos orgánicos tiene un creciente interés por la variedad de sus aplicaciones. En este sentido la investigación de arreglos de moléculas orgánicas sobre superficies semiconductoras, así como la química de grupos funcionales y la electrónica de los materiales semiconductores ha adquirido gran importancia. En estos momentos la investigación está encaminada hacia el desarrollo de dispositivos que usan la interfase “carbono–semiconductor” utilizando superficies de silicio, germanio, diamante, arsenuro de galio, con depósitos de diferentes especies orgánicas, estudiando paralelamente la estructura, las propiedades fisicoquímicas y los procesos de adsorción molecular que modifican las propiedades de la superficie del sustrato así como las del absorbante. En este mismo contexto los fullerenos se perfilan como los candidatos ideales para el desarrollo de dichos dispositivos debido a sus propiedades físicas y químicas. Por lo tanto es indispensable que se tenga un conocimiento completo acerca de los fullerenos, sus propiedades y sus diferentes estados, como por ejemplo la polimerización de los mismos, ya sea en polvo o en película.

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 NANOTUBOS DE CARBONO Y FULLERENOS

Estas moléculas fueron descubiertas en 1985 por Kroto Curl, y Smalley [1.1] siendo acreedores a un premio Nobel por su descubrimiento. Al realizar experimentos para lograr partículas muy pequeñas de los elementos por medio de un láser, se observó que para el carbono existía una molécula de peso molecular 720 (C_{60}), el fullereno más representativo de esta nueva clase de moléculas de carbono, llamado *buckminster fullerene* o también *buckyball* o *futboleno* (por su semejanza con un balón de fútbol) C_{60} .

Existen además del C_{60} otras estructuras del carbono con pesos moleculares mayores: C_{70} , C_{80} , C_{140} por mencionar algunos. Existen variantes de fullerenos con pesos moleculares sumamente altos, llamados nanotubos Smalley [1.2] C_{100000} .

Nanotubos de Carbono.

Los nanotubos de carbono son fullerenos de forma tubular con diámetros típicos de entre 2 y 25 nm y varias micras de longitud. La pared del tubo es una hoja de grafeno (arreglo hexagonal) que se enrolla formando un cilindro. Los nanotubos pueden ser de una sola capa en su pared, monopared (SWNT por sus siglas en inglés) o varias capas, multipared o MWNT (por sus siglas en inglés). Estos últimos son en realidad muchos tubos monopared concéntricos. Los extremos de la mayoría de los nanotubos de carbono se encuentran cerrados por medias esferas con estructura similar al C_{60} , aunque no siempre son regulares, figura 1.1.

Aunque en su forma se parecen a las fibras de carbono, los nanotubos difieren de éstas esencialmente en su tamaño y estructura. En las fibras la estructura es principalmente amorfa, esto se aprecia en que las fibras son rígidas y tienden a romperse cuando se les trata de doblar, mientras que los nanotubos son flexibles y permiten dobleces.

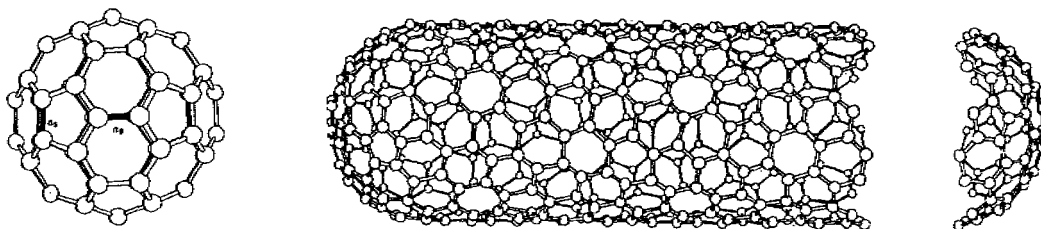


Figura 1.1. Fullereno C_{60} y nanotubo de carbono

Un pentágono en la superficie de hexágonos provoca que se mantenga una superficie curva pero con tensión o bien que se genere una curva de cierre o positiva. Doce pentágonos es la cantidad precisa para que obtengamos la estructura cerrada del C_{60} . Para un tubo monopared las tapas serían esféricas como la mitad de un fullereno.

También existen otros tipos de defectos que son los heptagonales. Estos provocan también una curvatura pero en sentido contrario a los pentágonos (curvatura negativa). Si los pentágonos cierran el nanotubo, los heptágonos logran abrirlo en forma de embudo. Se puede decir que con la combinación de ambos defectos podemos crear casi cualquier estructura en 3D.

Fullereno C_{60} .

Las primeras síntesis de fullerenos fueron hechas con ablación láser, usando un Nd: YAG en un rango de energía de 10-100 mJ sobre blancos de carbono en una atmósfera de helio, obteniendo fullerenos en fase de gas [1.1]. De hecho la técnica de ablación láser desprende varias especies de moléculas de carbono a partir del blanco. Estas moléculas fueron detectadas con un espectrómetro de masas y clasificadas por unidades de átomos de carbono. Los espectros de estos experimentos muestran dos grupos principales de agregados (*clusters*) de carbono, el primero con una masa menor a 30 unidades y el segundo con una masa mayor a 36 átomos, como se puede ver en la figura 1.2. Muchos años antes Pitzer y Clementi habían predicho estos clusters de carbono formados a partir de la fase de vapor [1.3]. Estudios experimentales y teóricos mostraron que la configuración más estable para moléculas de carbono, alrededor de los 10 átomos, eran las cadenas lineales [1.4]. Para aquellas con un rango entre 10 y 30 átomos su configuración más estable es la de anillos [1.5]. En cuanto a los grupos de moléculas que se detectaron en el segundo grupo, se observó un pico con una mayor intensidad en los 60 átomos de carbono. Para esta molécula de 60 átomos Kroto et al. [1.1] propusieron una estructura cerrada, formada por hexágonos y pentágonos con átomos en cada uno de los vértices de un icosaedro truncado. En dicha estructura los átomos de carbono no tienen enlaces salientes, además de que los pentágonos pueden ser aislados entre si creando una gran estabilidad química y eléctrica.

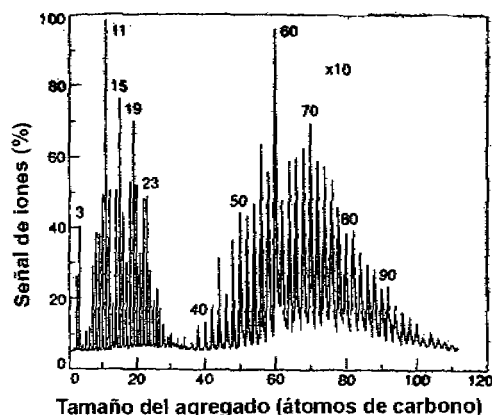


Figura 1.2. Gráfica de espectrometría de masas de clusters de carbono [1.1]

1.1.2 SÍNTESIS, EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE FULLERENOS

Síntesis.

Las moléculas de fullereno son formadas a partir de vapores ricos en carbono en presencia de helio. Estos son obtenidos por una gran variedad de formas como pueden ser: al calentar resistencias de carbono en vacío, descarga en plasma de AC. o DC. entre dos electrodos de carbono, ablación láser de electrodos de carbono o combustión de oxidante de mezcla de gas de benceno/argón, en todos los métodos anteriores se encuentra presente el gas de helio. Todos los métodos de síntesis arriba mencionados producen una mezcla de C_{60} y C_{70} principalmente (predominando la proporción de C_{60}). De los anteriores, el método más eficiente es el de descarga entre electrodos de grafito en una atmósfera de gas de He a una presión aproximada de 200 Torr. Se reporta que para presiones superiores del gas de He se mejora la producción de fullerenos tubulares de mayor masa como son C_{80} , C_{140} , C_{260} , etc. [1.6]. La vaporización láser también es utilizada en la producción de fullerenos con una fuente de láser pulsado Nd: YAG operado a 532nm con una energía de 250 mJ incidiendo sobre un blanco de grafito a 1200 °C.

Extracción.

En el proceso de formación de los fullerenos a partir de los vapores de carbono se generan junto con los fullerenos varios materiales o formas de carbono consideradas como impurezas. Para extraer el fullereno de estos materiales se pueden utilizar dos métodos distintos. El más común es el llamado método de solventes, para el cual es usado el tolueno disolver los fullerenos. Estos serán separados por filtración o simplemente por decantación de la mezcla original, sin olvidar que incluso el solvente puede traer algunas impurezas de carbono que fueron solubles al solvente. En el segundo método o de sublimación, el producto de la síntesis que contiene a los fullerenos es calentado en un tubo de cuarzo en una atmósfera de He o en vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr). Los fullerenos evaporados se condensan en una sección fría del tubo, dejando las impurezas y otras partículas no volátiles en la sección caliente del tubo. Sin embargo ambos métodos dejan pasar un cierto grado de impurezas.

Purificación.

En la purificación de fullerenos se utilizan dos métodos, el de solventes basado en la cromatografía de líquidos y el de sublimación basado en un gradiente de temperatura.

Cromatografía de líquidos (CL).

Es la principal técnica utilizada en la purificación de fullerenos. CL es una técnica química en la cual una solución (fase móvil) que contiene la mezcla molecular es forzada a pasar a través de una columna con un área sólida grande (fase estacionaria) [1.7]. La identidad de las fracciones separadas por la columna de la CL se comprueba cualitativamente por el color (magenta o púrpura para C_{60} en tolueno y rojizo-naranja para C_{70} en tolueno) y cuantitativamente por la comparación de los espectros de vibración de IR. La cromatografía de líquidos nos permite la separación de fullerenos por sus pesos moleculares. Este método también puede ser usado para aislar un tipo de alótropo, como puede ser el C_{76} , o para separar

isómeros del mismo peso molecular pero de diferente forma molecular, como puede ser separar C_{78} con simetría C_{2v} de C_{78} con simetría D_3 . Históricamente, las primeras purificaciones de fullerenos se llevaban a cabo con una cromatografía rápida para el fullereno extraído de la columna con alúmina neutral (fase estacionaria) y usando hexano/tolueno (95/5%) como la fase móvil [1.8], sin embargo, este método utiliza grandes cantidades de solventes, los cuales son difíciles de reciclar.

Purificación por sublimación en un gradiente de temperatura (STG).

Este método no involucra solventes y evita una posible contaminación por el uso de los mismos. En este método el “hollín”, que contiene el fullereno, es tomado directamente de la fuente de arco en donde fue producido. Luego es colocado en un extremo del tubo de cuarzo al cual se le hace vacío y es sellado (figura 1.3). Este mismo extremo del tubo se coloca en un horno a una temperatura entre 900 y 1000 °C (en el centro del horno), mientras que el otro extremo se encuentra en condiciones ambientales. El gradiente de temperatura natural de este arreglo permite que el fullereno que es evaporado del hollín se condense en las paredes de la parte fría del tubo. Este mismo arreglo nos permite separar a los fullerenos incluso por su tamaño ya que la temperatura de evaporación no es igual para C_{60} que para C_{70} .

1.1.3 ESTRUCTURA DEL FULLERENO C_{60}

Los 60 átomos de carbono del fullereno se localizan en los vértices de un icosaedro truncado. Un icosaedro regular truncado tiene 90 aristas de igual longitud, 20 caras hexagonales y 12 caras adicionales pentagonales para formar una estructura cerrada.

Dos enlaces simples C-C están localizados sobre la cara de pentágono en la unión con un hexágono. En la molécula de C_{60} la longitud de enlace para un enlace simple a_1 es de 1.46 Å medido por NMR [1.8] y de 1.455 Å medido por dispersión de neutrones [1.9]. El tercer enlace es localizado en la unión de dos hexágonos el cual es un enlace doble con una longitud de enlace a_2 de 1.40 Å medido por NMR y de 1.391 Å por difracción de neutrones.

Ya que los requerimientos de enlace de todos los electrones de valencia en la molécula de C_{60} están satisfechos, se espera que el fullereno tenga todos los niveles moleculares llenos. Debido a la estructura cerrada del C_{60} los enlaces sp^2 entre átomos de carbono adyacentes se presenta en una superficie curva. Esta curvatura de los enlaces trigonales del C_{60} permiten una mezcla de comportamiento de enlaces tipo sp^3 , característica del enlace tetragonal del diamante pero ausente en grafito.

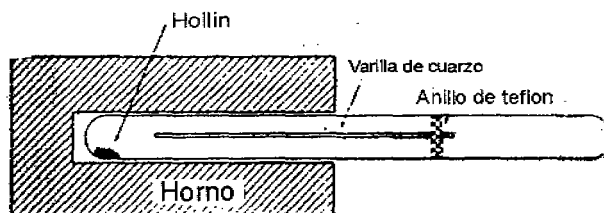


Figura 1.3 Purificación por STG

El diámetro de 7.09 Å es calculado para la molécula de C₆₀ por medio de consideraciones geométricas tratando a los átomos de carbono como puntos y tomando a_{c-c}=1.40 Å para los enlaces sobre los hexágonos y de 1.46 Å para la longitud de los enlaces de pentágono. Experimentalmente, el diámetro para la molécula de C₆₀ es determinado por medidas de NMR obteniéndose un valor de 7.10±0.07 Å [1.10]. Si se toma en cuenta el tamaño de la nube de electrones π asociada a los átomos de carbono, el diámetro exterior de la molécula de C₆₀ puede ser estimado en 7.09+3.35=10.44 Å. Esta es una estimación del espesor de la nube de electrones π rodeando los átomos de carbono sobre la superficie de C₆₀. La energía de enlace por átomo de carbono en grafeno es de 7.4 eV, la energía correspondiente para C₆₀ ha sido medida por varios autores mostrando que la energía de enlace en C₆₀ por átomo de carbono es menor que para el grafito, varía entre 6.7 y 7.1 eV

1.2 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS POR EVAPORACIÓN

La elaboración de películas delgadas de C_{60} se realiza principalmente a través de 2 métodos: depósito a partir de soluciones saturadas y por deposición física de vapor (PVD). Las películas obtenidas a través de soluciones saturadas tienen el inconveniente de que pueden retener una cantidad de solvente en su interior, aunado a que la forma del depósito genera una formación de agregados no uniformes, por lo que sus propiedades pueden variar dependiendo de las condiciones de eliminación del solvente.

Por otra parte, la deposición física presenta diversas ventajas: presenta muy baja contaminación al realizarse en vacío y al ser un método de deposición atómico provee un control estructural por lo que los materiales así depositados son en alto grado conformados por monocristales.

Las técnicas involucradas en el depósito de películas de fullereno por PVD son la ablación láser y la evaporación térmica. No obstante la ablación láser presenta un buen control del depósito, la fluencia del láser puede ser suficiente para generar daño en la molécula de C_{60} y fracturarla. Es por esto que la técnica de depósito de películas seleccionada en este trabajo de investigación es la técnica de evaporación térmica, la cual presenta la característica de ser simple, produciendo películas libres de solventes y sin modificar la estructura de los fullerenos.

NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

Adsorción

Una vez que se tiene una nube de evaporación, los átomos del vapor inciden sobre el sustrato con una energía promedio de $3kT_{fuente} / 2$. Esta energía es disipada por la superficie en un tiempo aproximado de entre 1 y 2 periodos de las vibraciones de red (10^{14} Hz para la mayoría de ellas); por lo que quedan atrapadas en el potencial de la superficie. La probabilidad de obtener suficiente energía térmica para vencer la adsorción es: $e^{\frac{-E_{des}}{kT}}$ (figura 1.5). La fracción de los átomos desorbidos por unidad de tiempo es:

$$\frac{n_{des}}{n_{ads}} = \nu e^{\frac{-E_{des}}{kT}} \dots\dots\dots(1)$$

En donde ν es la frecuencia de escape, normalmente considerada como la frecuencia de vibración de la red. Una vez que se llega al equilibrio entre los átomos incidentes y los desorbidos se puede tener una cierta cantidad de átomos en movimiento sobre la superficie, por lo que cada átomo puede encontrarse con otro con el que puede reaccionar y formar un agregado de dímero. Debido a la reacción de agregados de diferente tamaño, más átomos adsorbidos pueden ser incorporados reversiblemente si el cluster es menor de un tamaño crítico.

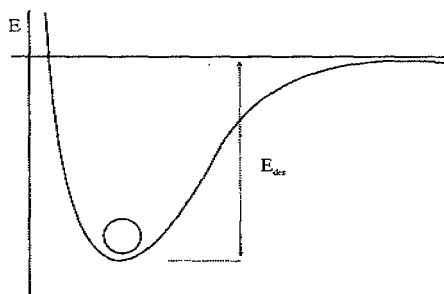


Figura 1.5. Barrera de potencial para la desorción.

En el modelo de capilaridad de nucleación se espera que los agregados presenten propiedades de grupo, es decir, una tensión superficial y calor de evaporación de la fase macroscópica. La reacción de los átomos adsorbidos con ellos mismos y con agregados de radio r finalmente nos lleva a un equilibrio de la población superficial, en donde los agregados de radio r están presentes con una densidad dada por la ley de acción de masas: $\frac{n(r)}{n_{abs}} = e^{-\frac{\Delta G(r)}{kT}}$

en donde $\Delta G(r)$ es la energía libre de Gibbs de formación de un cluster de radio r ; en donde r no debe estar por debajo de un radio crítico r^* . Al ser $\Delta G = G_{condensación} - G_{vapor}$, se tiene que la energía libre de condensación por unidad de volumen es dependiente de la supersaturación de la fase de gas en donde V_{atm} es el volumen atómico.

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{V_{atom}} \ln \frac{P}{P^*} \dots \dots \dots (2)$$

Se puede expresar P como el número R y R_{ev} de átomos incidentes y re-evaporados respectivamente:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{V_{atom}} \ln \frac{R}{R_{ev}} \dots \dots \dots (3)$$

A partir de la energía libre de Gibbs planteada anteriormente se puede explicar el proceso de nucleación y crecimiento de la película delgada por tres modelos [1.13]:

- Modelo tridimensional de crecimiento de islas (Volmer-Weber).
- Modelo de dos dimensiones de monocapas llenas (Frank-van der Merwe).
- Modelo en dos dimensiones de monocapas llenas seguido de nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (Stranski-Krastinov).

Modelo de Volmer-Weber.

La formación (nucleación) de películas delgadas por agregados de átomos involucra varios procesos. La tasa de átomos que llegan al sustrato depende de los parámetros en que se realiza el depósito, las áreas descubiertas y los agregados de átomos ya existentes en el sustrato. Los átomos que arriban a la superficie del sustrato o sobre un agregado de átomos, pueden sufrir un proceso de difusión, pueden encontrar otros átomos móviles o pueden ser re-

evaporados. El balance entre el crecimiento y los procesos de disolución para un agregado dado será gobernado por la energía total libre del agregado, relativa a la energía total de los átomos individuales. Para un agregado de átomos suficientemente grande, éste puede ser tratado como un sólido continuo. En este caso, la energía libre del agregado puede ser escrita como:

$$\Delta G = a_1 r^2 \Gamma_{c-v} + a_2 r^2 \Gamma_{s-c} - a_2 r^2 \Gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots(4)$$

En esta ecuación, r es el radio del agregado, Γ 's son las energías de interfaces, ΔG_v es el cambio en la energía libre debido a la diferencia en el volumen en la condensación del agregado (ecuación 2), y los coeficientes a_i son constantes que dependen de la forma del núcleo. Los subíndices c, s y v se refieren al agregado (*cluster*), substrato y vapor, respectivamente. Si para un agregado de tamaño dado. El cambio de la energía libre respecto a los átomos individuales es positivo, el agregado no será estable y se contraerá. Si el cambio en la energía es negativo, el agregado será estable y crecerá. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que hay un intercambio de átomos entre el agregado y la superficie del substrato. Dado este fenómeno, la siguiente condición es necesaria y suficiente para que se favorezca el crecimiento en tres dimensiones:

$$a_1 \Gamma_{c-v} + a_2 \Gamma_{s-c} > a_2 \Gamma_{s-v} \dots\dots\dots(5)$$

Si la condición anterior no se satisface, será energéticamente favorable el crecimiento en monocapas llenas.

Modelo de Frank-van der Merwe.

Si la desigualdad (5) no se cumple, el crecimiento de la película será en monocapas. En un modelo simplificado de agregados formados por esferas, la condición para el crecimiento de monocapas llenas puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\frac{\Gamma_{s-v} - \Gamma_{c-s}}{\Gamma_{c-v} - \Gamma_{c-s}} \geq 1 \dots\dots\dots(6)$$

en el caso de una película depositada sobre una superficie limpia del mismo material, $\Gamma_{c-s}=0$ y $\Gamma_{c-v} = \Gamma_{s-v}$ de modo que la condición (6) se satisface. Para depósitos en substratos de otro material, el crecimiento de monocapas será promovido por enlaces fuertes entre el substrato y la película, baja energía de superficie de la película y alta energía de superficie del substrato.

Modelo de Stranski-Krastinov.

Este modo de formación ha sido observado en una gran diversidad de sistemas. Básicamente, los átomos de la película inicialmente forman monocapas completas, y subsecuentemente crecen agregados en tres dimensiones sobre las mismas, típicamente después de que han crecido de 1 a 5 monocapas. La característica más obvia que puede causar el crecimiento de agregados sobre las monocapas es un incremento en los esfuerzos en la red, esfuerzos inducidos por el aumento en el ancho de la capa superficial.

1.3 ANTECEDENTES DE POLIMERIZACIÓN DE C₆₀

Un importante campo de investigación de la química surgió después del descubrimiento y producción de los fullerenos, una nueva forma alotrópica del carbono después del diamante y del grafito, por lo que el avance de la química del carbono debida a la exploración de las transformaciones orgánicas del fullereno se incrementó rápidamente. Hasta estos días la funcionalización exohédrica del fullereno C₆₀ sigue en constante avance. La principal ventaja de dicha funcionalización es el aumento de la solubilidad de los derivados (organo-fullerene) obtenidos. La dificultad de los procesos dada su poca solubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos fue vencida gracias a la adición de compuestos orgánicos a los fullerenos generando nuevos materiales. Por lo tanto la funcionalización orgánica de los fullerenos los ha colocado en una posición privilegiada en el desarrollo y aplicación de la química de materiales.

1.3.1 POLIMERIZACIÓN DE FULLERENO INDUCIDA POR PRESIONES ELEVADAS Y POR RADIACIÓN DE ELECTRONES

Las dos formas alotrópicas clásicas del carbono, grafito y diamante, han sido conocidas por miles de años, pero es hasta hace unas pocas décadas que el grafito fue convertido en diamante utilizando un proceso que requiere temperaturas elevadas como catalizador y, lo mas importante, “presiones elevadas”. No obstante las hojas de grafeno en el grafito son extremadamente fuertes e incompresibles; pequeñas aplicaciones de presiones pueden causar grandes cambios en la estructura del grafito así como en sus compuestos intercalados debido a sus débiles enlaces en la dirección perpendicular de las hojas.

Las diferentes formas del carbono molecular, tales como fullerenos y nanotubos de carbono, combinan una estructura molecular similar. Dichas moléculas son por si mismas incompresibles pero las interacciones intermoleculares son débiles y similares a aquellas en el grafito. A temperatura ambiente la línea de equilibrio de fases entre grafito y diamante se sitúa cerca de 2 GPa [1.14] y en principio un diamante se puede transformar en grafito si se mantiene dicha presión por un tiempo infinito. Aplicando presiones similares a un manojo de nanotubos de carbono se logran deformaciones radiales (poligonización) [1.15, 1.16] e incluso que los nanotubos se colapsen, sin embargo, han sido observadas muy bajas deformaciones en las moléculas de fullereno, contrario a esto, en sólidos de fullereno sí se presentan grandes cambios. Esto fue observado primero por Auki [1.17] quien estudio los espectros Raman e IR de un sólido de fullereno C₆₀ bajo la influencia de grandes presiones a temperatura ambiente; los espectros de dichas muestras tomados a presiones de 5 GPa muestran nuevas líneas interpretado como el decremento de la simetría de las moléculas. Iwasa [1.18] muestra que el tratamiento a temperaturas elevadas y presiones permite la formación de al menos dos nuevas fases estructurales las cuales están formadas por moléculas de fullerenos en las que se han generado enlaces covalentes entre ellas, suponiendo un enlace de adición cíclica 2+2, figura 1.6.

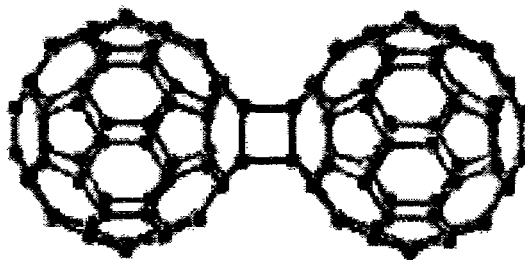


Figura 1.6. Modelo del mecanismo de enlace de polimerización de dos moléculas de fullereno por adición cíclica 2+2.

Estructura de las fases del fullereno C_{60}

A bajas presiones, incluyendo la presión atmosférica, el fullereno C_{60} presenta 3 diferentes fases estructurales [1.19]. Alrededor de $T_0=260$ K, las moléculas forman una estructura rotacional cúbica centrada en las caras (*fcc*) desordenada con grupo de simetría $Fm\bar{3}m$. A temperaturas mayores las moléculas rotan libremente, pero con el decremento de la temperatura se presenta una correlación entre la rotación de las moléculas con sus vecinos. Enfriando a partir de T_0 una fase cúbica simple (*sc*) primitiva es obtenida (con grupo de simetría $Pa\bar{3}$) acompañada de una disminución en el volumen del 1% [1.19-1.22]. No obstante si la rotación casi libre de las moléculas se detiene en esta fase, las moléculas pueden mantenerse frenadas en un pequeño número de estados orientados permitiendo que el orden de orientación cambie con la temperatura. Al seguir enfriando el movimiento de las moléculas se vuelve más lento, y, debajo de la transición cristalina a $T_g=90$ K, el desorden de orientación se vuelve constante. Cuando T_0 y T_g se incrementan debido a presión hasta una temperatura de 290 K la transición rotacional de *fcc-sc* se observa para una presión de 0.19 GPa. En la fase *sc* existen dos posibles orientaciones moleculares la denotada como P (pentágono) y H (hexágono), debido las orientaciones de los enlaces dobles de una molécula al orientarse con un pentágono o un hexágono de la molécula vecina.

Polimerización de películas delgadas de fullerenos

Al someter las películas a presiones elevadas en el rango de 3.5 GPa hasta 8.1 GPa [1.23], se presenta, en un análisis Raman de la banda $A_g(2)$ alrededor de 1460 cm^{-1} , una reducción de la intensidad de absorción de la banda al incrementarse la presión, aunado a un corrimiento de la línea. También se han realizado estudios a una presión de 31.1 GPa por Rhee et al. [1.24] obteniendo, que después del tratamiento se observan distintas fases de cristalización en la película; de las cuales son identificables la cúbica centrada en el cuerpo y ortorrómbica. Cabe mencionar que previo a estos trabajos también se había realizado la polimerización de C_{60} en polvo a grandes presiones como lo realizó Talyzin et al. [1.25], En este trabajo se utilizó fullereno en polvo y presiones de 5.5 GPa y 7.5 GPa variando la temperatura hasta 780 K. Se reporta una polimerización de una y dos dimensiones basados en un análisis de espectroscopía Raman, observándose la aparición de nuevas bandas del espectro y un corrimiento de la banda característica en 1469 cm^{-1} .

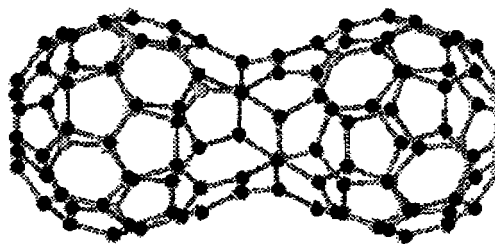


Figura 1.7. Modelo del mecanismo de enlace de polimerización de dos moléculas de fullereno debida a radiación de electrones.

POLIMERIZACIÓN INDUCIDA POR RADLACIÓN DE ELECTRONES

La polimerización por medio de un haz de electrones [1.26] maneja rangos de energía entorno a ~ 3 eV provenientes de la punta del microscopio de barrido por tunelaje, y de 1500 eV de una fuente de electrones, con una fluencia $\sim 1 \times 10^8$ electrones por segundo por cada molécula de fullereno. Reportando que en el área modificada, por STM, se observan varios tamaños y formas moleculares además de contrastes intermoleculares en tonalidades. En las superficies bombardeadas con electrones de 1500 eV, se obtienen modificaciones sobre áreas más grandes; sugiriendo un modo de crecimiento de polimerización. Sin embargo, esta transformación es reversible calentando la muestra a 470 K. Posteriormente se utilizaron iones mas energéticos que los electrones arriba mencionados, en el rango de 0.75 a 6 MeV [1.27], obteniendo, no solo polimerización sino además un daño de la película observable por un corte transversal y los espectros Raman enfocados al modo $A_g(2)$, además de suponer un mecanismo de enlace entre moléculas de fullereno en donde las moléculas se unen como se muestra en la figura 1.7.

1.3.2 POLIMERIZACIÓN INDUCIDA POR RADLACIÓN DE FOTONES

Para generar un estado polimérico uno o mas enlaces dobles de la molécula deben de ser abiertos y cerrados con un átomo de carbono de la molécula vecina. Esto significa que en todas estas fases poliméricas los átomos de enlace se encuentran en estados híbridos tipo sp^3 mas que en la usual hibridación sp^2 aunado a que el traslape de los electrones π es sólo posible entre átomos de carbono contiguos a los átomos de enlace pertenecientes a ambas moléculas. Dicha distancia es comparable en magnitud que la distancia de traslape de los orbitales perpendiculares a los enlaces poliméricos, como consecuencia los polímeros son siempre tridimensionales con respecto a su estructura electrónica Sin embargo, química o mecánicamente dicha estructura puede ser unidimensional o bidimensional.

La reacción clásica involucrada en el estado polimérico es la adición cíclica 2+2 entre dos moléculas vecinas (figura 1.6) en donde se establece un anillo ciclo-butano entre las moléculas. Para lograr esta reacción las dos moléculas deben de estar sincronizadas al menos estáticamente en tiempo de tal forma que ambos enlaces dobles deben de estar paralelos a una distancia menor que la distancia crítica d_b , el valor de d_c depende del proceso de la reacción. Ya que en la molécula de fullereno los átomos de carbono se encuentran en su forma híbrida sp^2 y la adición cíclica 2+2 es prohibida por simetría, la reacción puede ser llevada a cabo si uno de los electrones π es excitado a un estado de mayor energía. Cuando el electrón es excitado por

luz el proceso se le conoce como **fotopolimerización**. En este proceso una carga es llevada al menor orbital molecular triplemente degenerado desocupado. En este caso la distancia crítica es mayor que la distancia entre carbonos de moléculas contiguas en una red fcc por lo que la reacción se produce casi espontáneamente, siendo d_c de aproximadamente 4.2 Å.

Esta transformación fotoquímica presenta las mismas observaciones reportadas para la polimerización inducida por presiones elevadas, como pueden ser la insolubilidad en tolueno o las diferencias en los espectros Raman y FTIR. En 1993 Rao et al. [1.28] reporta que debido a irradiación durante los estudios Raman, las muestras sufren una transformación aparentemente irreversible de una estructura *fcc* a una fase sólida diferente con un espectro Raman con mas bandas. En particular, se toma interés en el corrimiento de la banda en 1469 a 1460 cm^{-1} . Esta transformación se da cuando la radiación de excitación del láser de Ar con longitud de onda 514.5 y 488 nm excede los 50 mW/mm^2 . En el mismo sentido se reporta comportamiento Raman similar para las muestras expuestas a lámparas de arco de Hg de 300 W por aproximadamente 12 horas. Con este precedente Karachevtsev [1.29] en 2002 deposita películas polimerizadas de C_{60} . El método que se siguió fue el de irradiar la nube de evaporación de C_{60} durante el depósito con una lámpara de Hg, enfocada con lentes de cuarzo y manteniendo la temperatura del sustrato a 80 °C. Rao reporta también un corrimiento de la banda de 1469 cm^{-1} para diferentes tiempos de irradiación con un máximo de 10 h. En 1996 Käsmaier utilizó luz de un láser UV para fabricar una estructura periódica en películas de C_{60} , transformándolo en una fase diferente de carbono. Utilizando un láser Nd: YAG (266 nm) a 10 Hz variando la energía entre 1 y 20 mJ y tiempos de radiación de 15 segundos a 15 minutos. Los resultados que se reportaron confirman los encontrados con anterioridad, pero en esta ocasión se realizan análisis Raman con diferentes energías para la longitud de onda de excitación (632 nm de un láser HeNe) obteniendo un corrimiento de la banda de 1469 cm^{-1} a 1458 cm^{-1} , a una potencia de 5 W/cm^2 , en la película no irradiada, mientras que para la película irradiada se obtiene la aparición de dos nuevas bandas anchas (1329 y 1603 cm^{-1}). Dichas bandas aparecen normalmente en espectros de carbono amorfo como banda-G y banda-D, por lo que indican que se está llevando a cabo una transformación a una fase de carbono diferente debido a la radiación UV del láser pulsado.

1.4 FUNCIONALIZACIÓN DE FULLERENO EN POLVO CON NONILAMINA

Uno de los principales objetivos de la funcionalización de las moléculas de fullereno es aumentar su solubilidad en algunos solventes, como puede ser el tolueno, con el fin de tener una mayor cantidad de fullerenos aislados en solución para sus posibles aplicaciones o tratamientos. El principal antecedente de estas funcionalizaciones es la reacción del fullereno C_{60} en polvo con nonilamina [1.30]. En dicho trabajo la reacción del fullereno (soportado en silica-gel) con nonilamina en fase de gas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, produce un producto de adición en el cual se adicionan de 3 a 6 moléculas de amina por cada molécula de fullereno, en la figura 1.8 se presenta el esquema de adición para una sola molécula de amina. Aunado a esto, se reporta que la reacción es reversible al calentar el producto alrededor de los $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ por lo que se puede regenerar el fullereno por pirolisis. Las principales ventajas de dicha funcionalización son que la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa sin el uso de solventes y la solubilidad del fullereno es aumentada drásticamente, permaneciendo el producto soluble por varios meses.

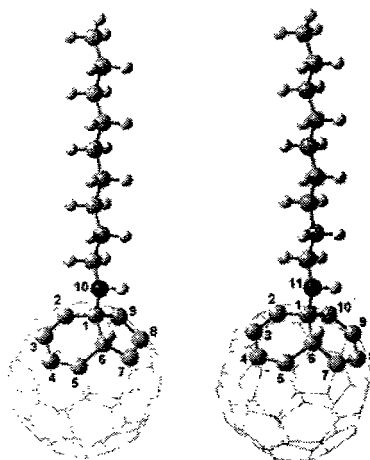


Figura 1.8. Mecanismo de adición de la molécula de nonilamina con fullereno C_{60} .

1.5 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.5.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN E INFRAROJO.

Si suponemos la colisión de un fotón y una molécula en el estado a y la energía del fotón corresponde a la diferencia de energías entre el estado a y un nivel superior, el fotón puede ser absorbido, produciéndose en la molécula una transición a un nivel más alto. Cualquiera que sea la energía del fotón, la colisión fotón-molécula puede dispersar el fotón. A pesar de que la mayoría de los fotones dispersados no originan ningún cambio en la frecuencia y en la energía (dispersión Rayleigh), una pequeña fracción de los fotones dispersados intercambia energía con la molécula durante la colisión. El resultado del aumento o disminución de la energía de los fotones dispersados se denomina *efecto Raman*.

Dados ν_0 y ν_{disp} las frecuencias del fotón incidente y del fotón *Raman* dispersado respectivamente, y sean E_a y E_b las energías de las moléculas antes y después de que disperse el fotón. La conservación de la energía implica:

$$h\nu_0 + E_a = h\nu_{disp} + E_b$$

ó

$$\Delta E = E_b - E_a = h(\nu_0 - \nu_{disp}) = h\Delta\nu \dots\dots\dots(7)$$

La diferencia de energía ΔE es la diferencia de las energías de los estados estacionarios de la molécula; por lo tanto, la medida del cambio del desplazamiento *Raman* $\Delta\nu \equiv h(\nu_0 - \nu_{disp})$ da la diferencia de los espaciados de los niveles energéticos moleculares. En espectroscopía Raman se expone la muestra a radiación monocromática de cualquier frecuencia adecuada ν_0 , que a diferencia de la espectroscopía por absorción no tiene que estar relacionada con la diferencia de energía entre los niveles de las moléculas de la muestra. Las reglas de selección de *Raman* muestran que las moléculas esféricas no presentan espectro de rotación Raman, pero todas las moléculas simétricas y antisimétricas si. Se encuentra que para moléculas diatómicas las frecuencias *Raman* de rotación pura corresponden a $\Delta J = \pm 2$. Las reglas de selección para moléculas no lineales en rotación *Raman* son más complicadas, el espectro *Raman* de rotación pura puede darnos la estructura de moléculas no polares. Para las moléculas poliatómicas, el espectro *Raman* muestra varias bandas fundamentales $\Delta\nu_j = 1$, correspondientes a las vibraciones activas en *Raman*. El modo normal k es activo en *Raman* si $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_e \neq 0$, en donde α es la polarizabilidad molecular, Q_k es la coordenada normal del modo vibracional k y la derivada está evaluada para la configuración molecular de equilibrio.

Los espectros observados en la región del infrarrojo (*IR*) incluyen transiciones vibracionales junto con transiciones rotacionales. De la misma forma que en análisis de energía para Raman, podemos suponer un tipo de potencial parabólico en donde la energía está dada por $E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu_0$ con $\nu = 0,1,2,\dots$, en donde ν es el número cuántico

vibracional y ν_0 se relaciona con la constante de fuerza del modelo vibracional de la molécula. Para interpretar los efectos vibracionales y rotacionales se hace la suposición (aproximación de Born-Oppenheimer) de que las energías vibracionales y rotacionales pueden separarse y de que la energía se puede expresar como la suma de ellas, por lo que se obtiene:

$$E_{\nu,J} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + BJ(J+1)h \dots\dots\dots (8)$$

si $\Delta\nu = 0$, se obtiene un espectro rotacional puro; de lo contrario se obtiene un espectro vibracional con cambios vibracionales superpuestos. Para el movimiento armónico estricto, las reglas de selección de transiciones vibracionales y rotacionales son generalmente: $\Delta J = \pm 1$

Dado que las reglas de selección en Raman difieren de las de IR, se considera a la espectroscopía Raman e IR técnicas complementarias, por lo que han sido técnicas experimentales muy importantes para el análisis de fullerenos debido a su fuerte respuesta a los modos de resonancia de dicha molécula y a la simplicidad del análisis por la alta simetría de los fullerenos.

Fullereno C₆₀

Su espectro IR presenta sólo 4 modos activos (F_{1u}) mientras que el espectro Raman muestra sólo ocho líneas fuertes; la más intensa es la llamada **“pentagonal pinch mode” (PPM)** o modo $A_g(2)$ que es a menudo la referencia analítica sobre las propiedades estructurales y electrónicas del C_{60} . Aparte del C_{60} también existen otros fullerenos estables con más de 60 átomos de carbono como pueden ser C_{70} , C_{80} o C_{84} por mencionar algunos los cuales son sintetizados junto con el C_{60} pero en una menor medida, además de tener algunos isómeros con diferentes simetrías. Durante la formación del fullereno, átomos o moléculas pueden ser atrapados dentro de la cavidad del fullereno, generando los llamados fullerenos endohedrales. Esto fue encontrado primero para $La@C_{60}$ y La_2C_{60} [1.31]

Debido a que este fullereno es el más abundante también ha sido el más investigado, lo que lo destaca es su alta simetría I_h , la cual le permite tener 46 modos de vibración distribuidos sobre 174 grados vibracionales de libertad. Un análisis de teoría de grupos nos da una representación total de los modos de vibración como

$$\Gamma_{C_{60}}^{vib} = 2A_g(Ra) \oplus 3F_{1g} \oplus 4F_{2g} \oplus 6G_g \oplus 8H_g(Ra) \oplus A_u \oplus 4F_{1u}(IR) \oplus 5F_{2u} \oplus 6G_u \oplus 7H_u \dots (9)$$

Sólo ocho modos directos degenerados de simetría H_g y dos de los directos no degenerados A_g son modos Raman activos. Todos los modos no directos o silenciosos son IR activos. Si la molécula es acomodada dentro de un cristal, la simetría I_h no puede ser conservada, esta es entonces reducida a T_h y las moléculas ocupan un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC) con un grupo de espacio $T_h^3(Fm\bar{3})$.

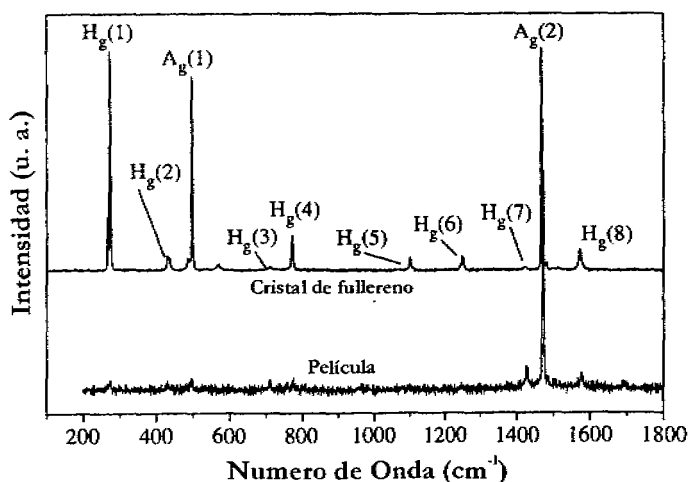
Modo activo Raman	Molécula I_h	Fullereno Fase de rotación	Fullereno Fase congelada
Interno	$2A_g$	$2A_g$	$2(A_g+F_g)$
	$3F_{1g}$	$3F_g$	$3(A_g+E_g+3F_g)$
	$4F_{2g}$	$4F_g$	$4(A_g+E_g+3F_g)$
	$6G_g$	$6(A_g+F_g)$	$6(2A_g+E_g+4F_g)$
	$8H_g$	$8(E_g+F_g)$	$8(A_g+2E_g+5F_g)$
Externos	-	F_g	$A_g+E_g+3F_g$

Tabla 1.1 Modos internos y externos para la molécula de Fullereno C_{60}

En la tabla 1.1 se enlistan los modos directos para la fase cristalina del C_{60} . Como una consecuencia de la reducción de la simetría quedan sólo 37 modos activos simétricos Raman en la fase de temperaturas elevadas ($T > 260K$). Debido a que en esta fase las moléculas de C_{60} se encuentran rotando sólo los modos degenerados traslacionales de tercer orden (F_g) tienen una frecuencia finita. Debajo de 260 K el cristal experimenta una transición de fase en donde las rotaciones se detienen y la estructura cambia a cúbica simple con 4 moléculas por celda unitaria. Dado lo anterior, los espectros Raman de una película cristalina de C_{60} y de una policristalina presentan los 8 modos H_g y los 2 modos A_g , los cuales se muestran en la figura 1.9.

Analizando el espectro se puede ver el corrimiento de los modos Raman permitidos fundamentales y la aparición de líneas adicionales prohibidas para la molécula libre debido al rompimiento de la simetría. Dicho rompimiento es también relacionado con los efectos de los isótopos de carbono. En este caso la molécula pierde su centro de inversión, lo cual convierte eventualmente a todos los grados de libertad vibracionales Raman e IR en activos. Incluso los modos directos e indirectos activos comienzan a aparecer débilmente en los espectros de Raman e IR. Dichos modos han sido reportados en diversos artículos [1.32-1.34].

El espectro IR del sólido de C_{60} , al presentar sólo 4 modos característicos, provee un buen método para caracterizar la pureza de las muestras de fullereno. Dicho espectro presenta cambios poco susceptibles con respecto al de la molécula aislada; los cambios que puede presentar se deben a la disminución de la simetría de la molécula debida a polimerización o dopaje del mismo.

Figura 1.9. Modos activos Raman para un cristal de C_{60} y una película policristalina.

Fullereno C₆₀ polimerizado.

Durante la polimerización del fullereno se establecen enlaces covalentes entre las moléculas de C₆₀ dentro del cristal, ya sea que la polimerización se provoque por dopaje, por presiones hidrostáticas elevadas o por radiación. En general en estas reacciones se presenta el mecanismo de adición cíclica (cycloaddition), para lo cual es necesario que los dobles enlaces de moléculas vecinas se encuentren paralelos; dicha orientación la provee la rotación casi libre de las moléculas dentro del sistema cristalino. En el caso del dopaje se pueden presentar varias formas. Por ejemplo, la fase AC₆₀ en donde A puede ser K, Rb o Cs, en temperaturas elevadas este compuesto presenta una estructura FCC además de que el PPM presenta un corrimiento de 1468 cm⁻¹ a 1461 cm⁻¹, la forma final de dicha banda es alcanzada a 380 K y presenta una estructura de doble pico, lo cual es típico de fases polimerizadas. Resulta interesante comparar la fase polimérica ortorrómbica generada debida al dopaje con la ortorrómbica generada por presiones elevadas. La equivalencia de ambas fases se confirma en la inspección de los modos internos vibracionales. La relación entre los espectros y su correlación con la fase de alta temperatura AC₆₀ se muestra en la figura 1.10. El espectro 1 de la figura 1.10 es la respuesta a elevadas temperaturas de la fase FCC de RbC₆₀, los espectros 2 y 3 son las fases ortorrómbicas de Rb-C₆₀, y K-C₆₀. En comparación con el espectro 1, los modos H_g de ambos espectros son muy definidos mostrando una mayor aparición de los componentes, lo cual es esperado debido a una reducción de la simetría, probablemente de I_h a D_{2h}. El cambio en la agudeza de los picos puede ser de hasta 90 cm⁻¹ como, por ejemplo, en el modo H_g(1), lo cual también es evidencia de la dramática distorsión del empaquetamiento debida a la generación de enlaces covalentes entre las moléculas. Además del adelgazamiento y corrimiento del PPM, se encuentran otras dos líneas Raman las cuales son características de la fase polimérica; dichas líneas se encuentran localizadas a 350 cm⁻¹ y a 620 cm⁻¹ y pueden ser usadas como bandas características de la fase polimerizada.

La disminución de la simetría en la fase polimérica presenta un comportamiento similar en el espectro de infrarrojo: los modos activos T_{1u} en IR del material sin modificaciones se desdoblan y nuevas bandas aparecen como se muestra en la figura 1.11.

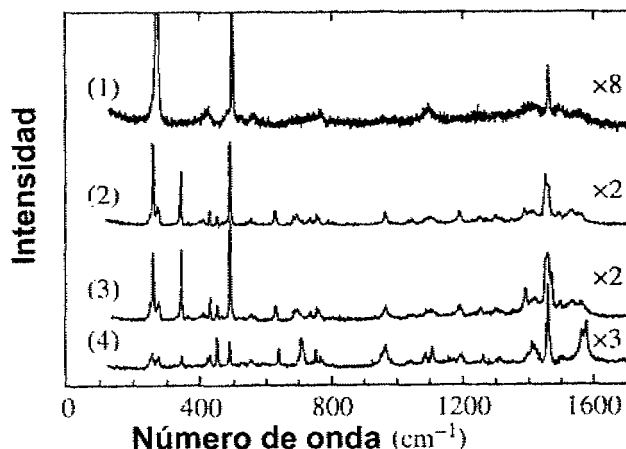


Figura 1.10. Espectro Raman para diferentes fases de fullereno C₆₀. (1) FCC-RbC₆₀, temperaturas elevadas; (2) ortorrómbica Rb-C₆₀, (3) ortorrómbica K-C₆₀, (4) ortorrómbica debida a presiones elevadas.

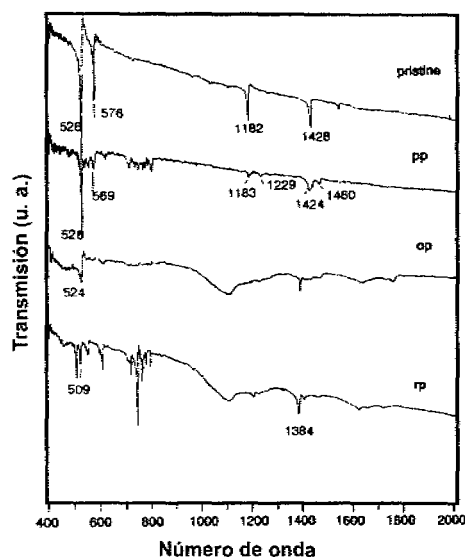


Figura 1.11. Espectro IR de C_{60} para, fullereno sin modificar (pristine); para fullereno polimerizado en fase: rombohedral (rp), ortorrómbico (op) y el espectro de la fase fotopolimerizada (pp)

Fotopolimerización

De la misma forma que las arriba mencionadas, la fotopolimerización es otro camino de unir las moléculas por medio de enlaces covalentes. El proceso se lleva a cabo por la excitación de una molécula a un estado en el cual el electrón excitado se encuentra en un estado como puede ser el t_{1g} , de este estado la molécula se relaja por medio de un proceso intercalado a través de tres estados de menor energía, en donde se vuelve muy reactivo. Aunado a esto, a temperaturas superiores de 260 K la rotación libre de la molécula permite la reacción por adición cíclica la cual establece los enlaces covalentes de la fase polimérica. El fotopolímero así generado también presenta una línea Raman alrededor de 350 cm^{-1} y 620 cm^{-1} pero sus intensidades son menores. De la misma forma, el desplazamiento de 6 cm^{-1} y la disminución del PPM son sellos de la fotopolimerización. El proceso de fotopolimerización permite realizar espectros Raman con un láser azul o verde a temperatura ambiente, pero si la muestra ha sido expuesta a aire las moléculas pueden atrapar oxígeno eliminando enlaces triples y causando una disminución del grado de polimerización de la muestra. Por otro lado, al calentar cualquiera de las fases poliméricas a temperaturas mayores a 450 K se pueden romper los anillos de enlace entre las moléculas generados por la polimerización y el sistema regresa a su forma monomérica.

El espectro de IR para material fotopolimerizado es sólo conocido para el material transformado a temperatura ambiente. Como se puede ver en la figura 1.11 en comparación con el del fullereno sin modificar y el polimerizado por presiones elevadas, los cuatro modos principales de simetría T_{1u} sufren una disminución de su intensidad. El modo $T_{1u}(1)$ a 526 cm^{-1} se convierte en el más representativo mientras que el $T_{1u}(2)$ a 576 cm^{-1} desaparece completamente. El modo $T_{1u}(4)$ a 1428 cm^{-1} sufre un corrimiento de 4 cm^{-1} situándose a 1424 cm^{-1} . Debido a la pérdida de simetría muchas nuevas líneas aparecen en el espectro, la mayoría en la región entre 500 y 800 cm^{-1} .

1.5.2 MALDI-TOF

La espectroscopía de masas por desorción láser (MALDI por sus siglas en inglés) desarrollada en 1987, ha incrementado el límite superior de masa detectable para moléculas de masa mayor a 300,000 u.m.a. Una ventaja del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF) es su sencillo arreglo experimental (figura 1.12). Dichos espectrómetros operan bajo el principio de un retraso temporal y espacial definido entre grupos de iones de diferente razón

masa/carga (m/z) al ser sujetos a un campo eléctrico ($K = \frac{mv^2}{2} = zeEs$ en donde K es la

energía cinética; m es la masa del ion; v su velocidad; z su número de cargas; e la carga de un electrón en coulombs; E es el gradiente del campo eléctrico y s la distancia desde la fuente de iones) y permitiendo el desplazamiento a una región de campo eléctrico constante, esta es atravesada por cada ion a una velocidad que depende de su razón m/z .

Reflexión TOF-MS, esta técnica ha mejorado la resolución de masa de MALDI-TOF, obtenida por el uso de una reflexión de una fase o de dos fases (RETOF-MS). La reflexión localizada al final del tubo de vuelo es usada para compensar la diferencia de tiempos de vuelo de iones con la misma razón m/z (figura 1.12), lo que resulta en una mayor resolución en la detección de paquetes de iones en espacio y tiempo por el detector. La principal contribución en la pérdida de resolución en un espectrómetro de masas lineal es atribuida al rango de tiempo de vuelo de iones con la misma m/z dada la diferencia en sus velocidades iniciales. Una fracción de la velocidad final que es alcanzada por las moléculas, de una razón particular m/z al ser estas aceleradas desde la fuente de iones, incluye una componente de la velocidad inicial, la cual puede ser diferente para los iones de la misma razón. Un espectrómetro lineal no presenta ninguna compensación de estas velocidades lineales por lo que su resolución de ve afectada, para mejorar la resolución se utiliza un retraso en la extracción de electrones por un láser pulsado. Esto puede mejorar la resolución al compensar las velocidades iniciales en cada paquete de iones generados por los pulsos. El ensanchamiento de la distribución de velocidades de los iones debida a procesos de colisiones en la fuente de iones puede ser minimizado también al dejar que la pluma generada por iones y neutros se disipe antes del siguiente pulso.

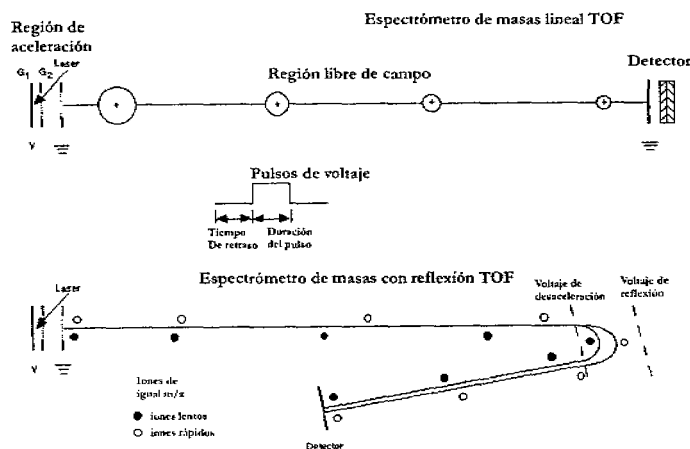


Figura 1.12. Componentes básicos de un espectrómetro de masas lineal y de reflexión.

1.5.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Los microscopios de fuerza atómica analizan la superficie de la muestra con una punta aguda, de un par de micras de largo y menor a 10 nm de diámetro. Esta punta está localizada en el extremo de un soporte (cantilever) de 100 a 200 micras de largo. Las fuerzas entre la superficie de la muestra y la punta ocasionan que el cantilever se doble o deflecte. Un detector mide esta deflexión a medida que la punta barre la muestra, generando un mapa de la topografía superficial (figura 1.13).

En la operación del AFM intervienen diversas fuerzas en la deflexión del cantilever, como la fuerza de Van Der Waals. La dependencia de ésta con la distancia entre la punta y la muestra se muestra en la figura 1.14, en la cual pueden apreciarse dos modos de operación, en el modo contacto, también conocido como modo repulsivo, la punta del AFM hace un contacto físico suave con la muestra. La punta está ensamblada al extremo de un cantilever con una constante de resorte pequeña, más baja que la constante de resorte efectiva que sujeta a los átomos de la muestra. A medida que el porta muestras (scanner) mueve a la punta sobre la muestra (o a la muestra con respecto a la punta), la fuerza de contacto ocasiona que el cantilever se deflecte debido a los cambios de la topografía.

Además de la fuerza repulsiva de Van Der Waals, existen generalmente otras dos fuerzas durante la operación del modo de contacto del AFM; una fuerza del tipo capilar ejercida por una capa delgada de agua usualmente presente en el medio ambiente y la fuerza ejercida por el cantilever mismo. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la fuerza capilar y la del cantilever y deben de ser balanceadas por la fuerza repulsiva de Van Der Waals. La magnitud de la fuerza total ejercida sobre la muestra varía de 10^{-8} N al rango de operación típico de $10^{-7} - 10^{-6}$ N. La resolución lateral de una imagen de AFM está determinada por dos factores: el tamaño del escalón de la imagen y el mínimo radio de curvatura de la punta, de modo que en un barrido de una micra por una micra se tendrá un tamaño de escalón y resolución lateral aproximadamente de 2nm. Las puntas más agudas con las que se dispone comercialmente están especificadas con un radio de curvatura mínimo de alrededor de 5nm. Debido a que el área de interacción entre la punta y la muestra es una fracción del radio de la punta, estas puntas proporcionan normalmente una resolución lateral de 1 a 2 nm.

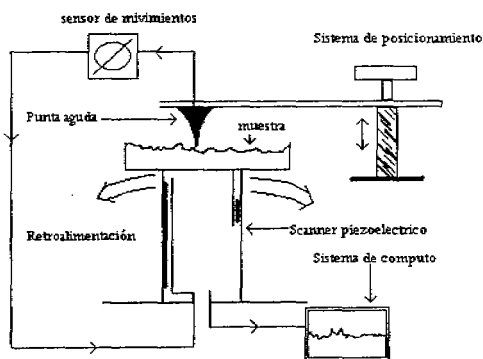


Figura 1.13. Esquema del microscopio de prueba SPM

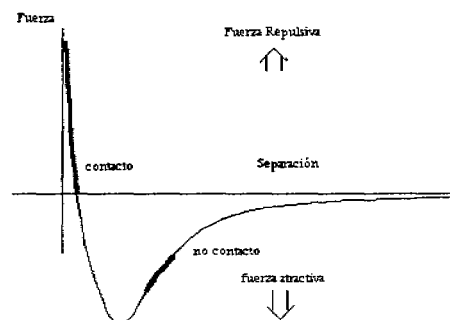


Figura 1.14. Dependencia de la fuerza con respecto a la distancia

El cálculo de la rugosidad (raíz cuadrática media) R_{rms} , se calcula a través de la desviación estándar de todos los valores de las alturas en el área barrida en la imagen y se determina usando la definición convencional.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \dots\dots\dots(10)$$

En donde Z es la altura media Z_n es la altura en el n -ésimo punto y N es el número de datos puntuales incluidos en el área barrida.

Las imágenes por esta técnica se pueden realizar bajo etanol lo cual disminuye la fuerza de contacto, previniendo la deformación o destrucción de la superficie cristalina de C_{60} . En estas condiciones se presentan tres beneficios: la interacción punta-fullereno es muy débil (menor a la fuerza van der Waals), el ruido del cantilever del microscopio es menor, y la superficie esta limpia de contaminantes. Las puntas de AFM son usadas para determinar la estructura cristalina local de una película de C_{60} incluyendo los cambios de estructuras entre fcc y hcp, además de los defectos de la red. Sin embargo, por esta técnica se tiene una ausencia de estructura interna debido principalmente a la carencia de detalles topográficos que pueden ser sensados por las pruebas de AFM, una reducción en la resolución en AFM debido a la suavidad del fullereno y a la rápida rotación de los fullerenos. Aunado a los estudios por AFM, cabe mencionar que resultados obtenidos por microscopía de barrido por tunelaje muestran que las interacciones de C_{60} con superficies metálicas como Al, Cu (111), Ag(111), Au(111) y Au(001) son fuertes, mientras que para sus óxidos son débiles. Para superficies semiconductoras la interacción puede ser muy fuerte como es el caso del Si (111) [1.35], la fuerza de la interacción C_{60} -Si es atribuida a la alta concentración de enlaces de ligadura con la superficie, comparada con la fuerza de interacción de C_{60} con GaAs [1.36, 1.37] que presenta una interacción débil Van der Waals.

1.5.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado principalmente para estudiar la superficie de los sólidos sobre grandes ampliaciones. La resolución con una muestra ideal es a lo más igual al diámetro del haz electrónico que en el mejor de los casos puede ser de 5 μm . Sin embargo, la resolución en el SEM depende en mucho de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento por lo que normalmente se tiene una resolución de 15 μm aproximadamente.

El contraste de las imágenes obtenidas en el SEM puede ser explicado por medio de la emisión de electrones fotones debido al bombardeo electrónico. La dispersión del haz electrónico dentro de la muestra es causada por las colisiones sufridas por el haz de electrones primario mientras pierde su energía. Cada colisión de suficiente energía puede en principio, resultar en la emisión de un electrón de la muestra. La mayoría de las colisiones son inelásticas por lo cual existe un pico pronunciado en la distribución de electrones emitidos a energías entre 0 y 50 eV. La forma del espectro de electrones secundarios varía poco de material a

material, el pico se corre a energías más altas con funciones de trabajo más bajas. Sin embargo, la emisión secundaria total es mayor para materiales con funciones de trabajo más altas. La cantidad de emisión en la región de los 100 eV a la energía primaria se incrementa linealmente y de manera muy rápida con el número atómico hasta un valor alrededor de $Z=45$, después más lentamente para los elementos de número atómico más alto. Si los electrones secundarios son excluidos polarizando la rejilla del colector negativamente se puede obtener suficiente contraste debido a variaciones en el número atómico incluso para muestras muy planas. Gracias a este contraste y en condiciones óptimas se pueden distinguir elementos con números atómicos adyacentes de hasta $Z \approx 20$.

Si la superficie de la muestra no es muy suave, el contraste debido al relieve superficial (contraste topográfico) es probable que sobrepase al contraste por número atómico. Esto es debido a que la eficiencia de electrones primarios y secundarios es dependiente tanto del ángulo de incidencia del haz electrónico como del ángulo de colección de los electrones emitidos.

Cuando un electrón en una capa interna de un átomo en la muestra es expulsado por un electrón de alta energía (proveniente del haz primario), el átomo puede regresar a su estado base o a algún estado de menor energía de dos maneras. En cada caso un electrón de una capa externa cae hacia la vacancia de la capa interna y se libera energía lo que trae como consecuencia la emisión de un fotón y en otro caso la expulsión de otro electrón de capa externa. La emisión del fotón lleva a un espectro de rayos X característicos mientras que la emisión del electrón es conocida como efecto Auger. Los rayos X característicos pueden ser utilizados también para llevar a cabo la determinación de la composición química de un material, pues las líneas K_{α} , K_{β} , L_{α} etc. de los rayos X característicos son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc. de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por electrones de una capa atómica de mayor energía. Esta diferencia de energía de un electrón cayendo hacia un nivel más bajo provoca la emisión de un fotón de frecuencia ν definida y que es característica del elemento en cuestión y que es expresada por la ley de Moseley:

$$\sqrt{\nu} \propto Z - C \dots\dots\dots(11)$$

en donde ν es la frecuencia del fotón emitido, Z es el número atómico del elemento y C es una constante para cada tipo de línea característica.

Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS)

En el método de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) el rango completo de longitudes de onda es medido y desplegado simultáneamente como un espectro de intensidad en función de la longitud de onda o energía. En el análisis químico usando rayos-X existe una dificultad técnica en la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda larga, por ejemplo para el carbono K_{α} (4.5nm), esto es debido a que estos rayos X son fácilmente absorbidos y difíciles de difractar por cristales ordinarios disponibles, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido.

1.5.5 FOTOCONDUCTIVIDAD.

Desde que los fullerenos pudieron obtenerse en cantidades macroscópicas se generó un importante incremento en el estudio de sus propiedades electrónicas. Una de sus principales características es su riqueza de electrones π -conjugados, los cuales cubren completamente su superficie esférica, por lo que de forma natural y por sus propiedades ópticas y electrónicas los fullerenos se volvieron blanco de intensos estudios, esto debido a que los electrones π -conjugados son el origen de una gran variedad de procesos electrónicos que ocurren en sólidos de moléculas orgánicas. En este aspecto se tienen los estudios de fotoconductividad de fullerenos ya sea en sólidos o en películas delgadas. Características únicas de los fullerenos como material electrónico son su estructura y forma molecular, lo cual brinda un excepcional comportamiento al formar redes cristalinas de empaquetamiento compacto fcc (o hcp), la rotación rápida de las moléculas en su estado sólido y la transición de fase cerca de la temperatura ambiente.

La fotoconductividad es un proceso fotoeléctrico que envuelve dos pasos: la generación de los portadores de carga y su transporte por el sólido. Debido a que la excitación óptica es el primer evento precedente a la fotogeneración, la estructura electrónica del estado base y los estados excitados son de una gran relevancia para las propiedades de fotoconducción. La importancia de los estados deslocalizados de moléculas adyacentes de fullereno C_{60} ha sido relacionada con la fotoconductividad y otros procesos ópticos en el sólido de C_{60} , además que dichos estados son intrínsecamente generados por los enlaces π -conjugados constituidos por la estructura cerrada de la red. Para el caso del transporte de los portadores, la conexión de la estructura no ha sido completamente establecida en el sólido de fullereno ya que ésta es muy susceptible a varios factores externos, como pueden ser impurezas, dislocaciones o gas absorbido.

Los primeros trabajos sobre fotoconductividad en fullerenos reportaron una fotoconductividad considerable sobre películas delgadas con una mezcla de C_{60} - C_{70} [1.38] con un espectro de absorción entre los 400-900 nm (1.3784-3.1014 eV), además de un pico extra alrededor de los 620 nm en donde ninguna estructura de absorción fue detectada. Poco tiempo después Mort [1.39] encuentra que este pico es originado por transiciones prohibidas de dipolos intermoleculares. Estos resultados muestran que la fotoconductividad se extiende hasta la región del infrarrojo cercano (850 nm), lo cual se atribuye al comienzo de la más baja banda de transición, la cual era ópticamente prohibida para los dipolos.

Generación de foto-portadores y recombinación.

La dependencia espectral de la fotocorriente con el espectro de absorción es un factor importante por considerar cuando se estudia fotoconductividad de un nuevo material. Por comparación de ambos espectros se puede obtener información acerca de la formación de portadores originados por la excitación electrónica del material, además de distinguir cuales estados excitados juegan un papel importante. Por ejemplo, es sabido que el espectro de fotocorriente es dominado o se encuentra en estrecha relación con el espectro de absorción molecular así como con el de las películas delgadas de C_{60} . Debido a que la absorción electrónica en sólidos moleculares es dominada por transiciones de excitones, las principales rutas para la generación de fotoportadores en sólidos de fullereno son aquellas que los

involucran, como por ejemplo en sólidos moleculares π -conjugados como el antraceno. Por otro lado, algunos grupos consideran la excitación óptica en sólidos de fullereno en término de la transición entre bandas, en donde electrones o huecos libres son directamente generados por absorción de fotones. En general la generación de fotoportadores en sólidos moleculares π -conjugados, como en la molécula de fullereno, puede describirse por el mecanismo de separación de carga a partir de excitones en la superficie o en el aglomerado [1.39A].

En éste mecanismo, los sitios de separación pueden ser impurezas o defectos del cúmulo, superficies cristalinas, interfases con electrodos o gases adsorbidos. Si esto sucede en la interfase con electrodos, un electrón o un hueco es generado en la muestra, lo cual es comúnmente llamado foto-inyección de portadores. En este caso sólo un tipo de portadores contribuye a la fotoconductividad (fotoconducción unipolar). Por otro lado, si la separación de excitones toma lugar en el cúmulo, ambos tipos de cargas pueden existir en la muestra y estar involucradas en el proceso de fotoconducción. En estas condiciones se puede presentar la recombinación molecular, generando una alteración considerable de la fotocorriente, influida también por la configuración experimental adoptada (películas delgadas, superficies o celdas tipo sándwich, etc.), O bien, la separación de cargas puede ocurrir mediante un camino en donde los portadores de carga son generados a partir de un enlace de par electrón-hueco teniendo una separación espacial que es formada por autoionización molecular de los estados más excitados; si este es el caso los defectos o impurezas no son necesarios. Cada par de enlace de carga puede ser formado por fotoexcitación directa, llamada excitación de transferencia de carga intermolecular, lo cual es considerado un proceso importante en sólidos de fullereno.

Recombinación bimolecular.

Como se mencionó antes, dependiendo de las condiciones experimentales la relación entre los espectros de absorción y fotocorriente no es siempre clara. Esto es porque, aun bajo condiciones estables en las medidas de fotoconductividad como generalmente se hace, no sólo la fotogeneración y la recombinación de portadores son factores importantes en la concentración de los mismos, por tanto, dependiendo del mecanismo de recombinación de portadores se puede observar un cambio en la dependencia espectral de la luz con la intensidad.

En 1993 Giro et al. [1.40] analizaron la acción de la fotocorriente en películas delgadas de fullereno C_{60} entre electrodos de aluminio utilizando el modelo de recombinación bimolecular de portadores generados. En general la dependencia temporal de la densidad de portadores $n(x)$ a una distancia x de la superficie se expresa como:

$$\frac{dn(x)}{dt} = I_0 \alpha \phi e^{-\alpha x} - \beta n(x) - \gamma n^2(x) \dots\dots\dots(12)$$

en donde I_0 es el número de fotones incidentes, α es el coeficiente de absorción, ϕ la probabilidad de que un fotón absorbido pueda producir un par de portadores, β la constante de decaimiento monomolecular y γ el coeficiente de recombinación molecular para la creación de portadores de carga. Para esto también se ha asumido que la densidad de electrones y huecos son ambos $n(x)$. β representa el proceso de decaimiento como la descarga en los electrodos o trampas. Bajo condiciones de un estado estable $\left[\frac{dn(x)}{dt} = 0 \right]$ y el término de

decaimiento de portadores permite que $\gamma n^2(x) \gg \beta n(x)$ por lo que la ecuación 12 se expresa como:

$$n(x) = \left(\frac{\alpha \phi I_0}{\gamma} \right)^{1/2} e^{-\frac{x}{d}} \dots\dots\dots(13)$$

Asumiendo que ϕ es independiente de x e integrando sobre el espesor de la muestra d , la concentración promedio de portadores de carga es:

$$n = \frac{1}{d} \int_0^d n(x) dx = \frac{2}{d} \left(\frac{\phi I_0}{\alpha \gamma} \right)^{0.5} \left[1 - e^{-\frac{ad}{2}} \right] \dots\dots\dots(14)$$

Y la fotocorriente es expresado entonces como:

$$j = en\mu F = \frac{2e\mu F}{d} \left(\frac{\phi I_0}{\alpha \gamma} \right)^{0.5} \left[1 - e^{-\frac{ad}{2}} \right] \dots\dots\dots(15)$$

La validación de este modelo se muestra por la verificación experimental en donde la fotocorriente es proporcional a la raíz cuadrada de la fluencia de fotones incidentes como se muestra en el trabajo de Giro et al., 1993. [1.40].

Este modelo es también aplicado a películas delgadas de C_{60} en la configuración de superficies de celda, en este caso es razonable que la alteración de la fotocorriente sea debida a la variación del espesor de la muestra. En la siguiente figura 1.15, se presenta el espectro para una película de 20 nm, en donde se aprecia que el espectro experimental (a) coincide con el calculado (b), mientras que para la película con un espesor de 200 nm, una pequeña variación es encontrada en cuanto a la intensidad, en donde las líneas continuas corresponden al cálculo teórico con la ecuación 15 arriba mostrada. La desviación de las curvas para $\lambda > 610$ nm el decremento de ϕ para los estados excitados de baja energía que en la ecuación son considerados constantes.

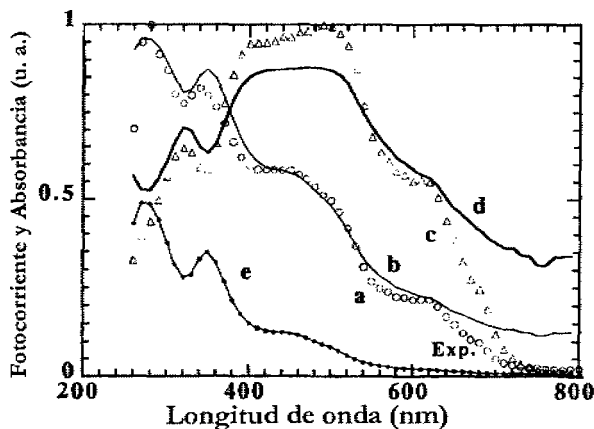


Figura 1.15. Espectro de fotocorriente experimental y calculada de películas de fullereno C_{60} con espesores de $d=20$ nm (a, b) y $d=200$ nm (c, d), y el espectro de absorción (e) [1.40].

1.6 ATAQUE QUÍMICO ANISOTRÓPICO.

El grabado químico se define como la eliminación de material sólido de la superficie de un sustrato por medio de reacciones químicas. Éste se realiza utilizando un agente químico ya sea en estado gaseoso (grabado en seco) o líquido (grabado húmedo).

El grabado químico húmedo se realiza usando agentes reactivos en solución líquida y dependiendo de su aplicación se clasifica en tres categorías:

Eliminación de películas delgadas sobre un sustrato y capas del mismo sustrato. Este tratamiento elimina daños generados por maquinado en frío, pulido químico-mecánico de obleas de semiconductores, producción de superficies ópticamente planas, adelgazamientos de precisión de obleas de semiconductores para dispositivos optoelectrónicos, limpieza química y descontaminación de superficies, eliminación de capas de óxidos, por mencionar algunos.

Grabado con propósitos analíticos. Es usado en estudios estructurales, pruebas de composición, detección de defectos y caracterización de materiales.

Grabado para la fabricación de patrones topográficos sobre superficies cristalinas. Los patrones generados por esta técnica son dimensionalmente más pequeños que los patrones generados por enmascaramiento con resinas.

La tasa a la que se graba químicamente la superficie de un sólido depende de factores que involucran a la solución a la que son expuestos, estos incluyen la proporción de los reactivos que la conforman, la viscosidad, su temperatura, intensidad de agitación del sistema y el grado de solubilidad de los productos de reacción. La actividad en los procesos de grabado se puede regular de dos maneras: 1) limitando la difusión de la solución sobre la superficie, es decir, la tasa del proceso se limita retardando el desplazamiento de reactantes (o productos resultantes de la reacción) sobre la interfaz sólido-líquido, o 2) limitando la reactividad de la solución, esto es, la tasa se determina por la reactividad química de las especies involucradas. Estos dos procesos se utilizan ampliamente en la industria de los semiconductores y se les conoce como proceso de grabado limitado por difusión o transporte y procesos de grabado limitado por activación o reactividad. En el caso de los procesos limitados por difusión o transporte, la tasa de grabado puede estar influenciada por la agitación y viscosidad del sistema. En los procesos limitados por activación o reacción, son variables críticas el tipo y nivel de dopaje del sustrato, la orientación cristalográfica del material así como la temperatura a la que se realiza el proceso.

En relación a la cinemática que está involucrada durante el proceso de grabado químico húmedo de superficies en sólidos, es necesario mencionar algunos aspectos de importancia relevante: el efecto del movimiento de la solución en relación con la superficie del sólido, el efecto de la orientación cristalográfica de los materiales monocristalinos con la evolución del grabado en la interfase líquido-sólido y la creación de escalones atómicos o moleculares sobre la superficie de estos materiales.

El flujo de la solución sobre la superficie en proceso de grabado, debido a la agitación por la evolución del gas que se genera durante la reacción y otros medios que lo incrementen,

depende del tipo de reacción y de fenómenos que limitan la propia reacción. Por ejemplo, la agitación de la solución puede incrementar la tasa de grabado en procesos que se encuentran limitados por difusión. Pero en otros casos puede disminuir la tasa de grabado, por ejemplo, en un proceso exotérmico donde esta agitación ocasiona que dicha tasa se vea limitada por activación química. Los sistemas de pulido químico-mecánico y sistemas de grabado a chorro funcionan con inyección de soluciones químicas a velocidad alta, donde se requiere que el proceso no se limite por difusión o transporte.

Cuando los procesos de grabado se realizan en materiales con estructura cristalina existe una tendencia a que ciertos planos cristalinos se disuelvan con mayor rapidez que otros. En este tipo de materiales los procesos de grabado son limitados por activación y las tasas de grabado pueden variar en órdenes de magnitud, dependiendo de la dirección de grabado. Los efectos de la orientación se pueden amplificar por adsorción de impurezas sobre la superficie y a su vez, esta adsorción puede ser específica para ciertas orientaciones. También se reporta que en superficies que presentan daños por maquinado, la rapidez de grabado es mayor que para aquellas que no presentan daño [1.41].

Generalmente las superficies de las obleas de semiconductores son paralelas a alguno de los planos cristalográficos principales. Los planos de estas superficies normalmente intersectan en pequeños ángulos a planos como el (100) ocasionando que la superficie esté constituida de una serie de escalones atómicos (o moleculares), los cuales son sitios de alta reactividad. Los planos de las obleas típicas de silicio forman ángulos de $\pm 1^\circ$ con los planos cristalográficos principales (100) ó (111). Algunas obleas (111) se preparan con un desfase de ángulo de $2.5^\circ (\pm 0.5^\circ)$ para desarrollar capas epitaxiales de calidad. La teoría cinética del grabado considera que la tasa de eliminación de unidades cristalinas para cada escalón es la misma en toda el área expuesta. Por lo cual la superficie mantiene su pendiente respecto al plano principal, pero los escalones se mueven a lo largo de la superficie y la tasa global de grabado se determina por el movimiento de estos escalones.

En el proceso del grabado químico húmedo, el reactante (o reactantes) se aproxima a la superficie del sólido, es adsorbido, y reacciona químicamente con los elementos de ésta; a continuación, el producto (o los productos) de la reacción, se desorbe (libera) y se aleja de la superficie donde estaba adsorbido. Así, la tasa global del proceso de grabado queda controlada por una o más etapas de esta secuencia. Generalmente las impurezas adsorbidas en la superficie ocasionan una disminución en la tasa de grabado. En el caso de la adsorción está puede ser química o física. En algunos casos, los constituyentes de la solución grabante forman complejos solubles con el material. En el caso de que el proceso se encuentre en un régimen limitado por reactividad química, la formación de estos complejos incrementa la disolución de los productos de la reacción y aumenta la tasa de grabado. En sistemas que contienen dos metales (o un metal más un semiconductor), el uso de un agente complejo puede cambiar la ubicación relativa de ambos metales en la serie electromotriz, y en consecuencia aumenta la tasa de grabado del metal que es mayormente complejo.

En general los materiales de composición uniforme, con estructura vítrea, amorfa y policristalina, se graban de manera isotrópica o no preferencial con tasa igual en todas direcciones, en vista de que carecen de ordenamiento estructural de largo alcance. Los materiales monocristalinos se pueden grabar isotrópicamente o anisotrópicamente dependiendo de la composición del agente grabante y de la cinética de la reacción. Si se

requiere pulir la superficie del material cristalino para obtener una superficie plana libre de estructuras y relieves, se seleccionan grabantes isotrópicos. Los agentes grabantes que operan en regímenes de procesos limitados por difusión, al igual que aquellos que graban a una tasa alta y aumentan la temperatura localmente, favorecen el proceso de pulido debido a que tienden a disolver al material uniformemente en todas las direcciones. Los agentes grabantes anisotrópicos o preferenciales operan en regímenes de procesos limitados por reacción química y disuelven el material a tasas bajas. El valor de las tasas depende de los planos cristalográficos que se encuentren expuestos en la superficie del material. Por otro lado, estos agentes se seleccionan de acuerdo al objetivo planteado, ya sea para delinear planos cristalográficos por afinado químico, acuñado para crear muescas o caras inclinadas, en la fabricación de circuitos integrados o en la separación de estos circuitos de las obleas [1.42].

2 Objetivo

Obtención, modificación y caracterización de películas delgadas de fullereno C₆₀.

Objetivos particulares:

- Obtención de películas delgadas de fullereno C₆₀ por evaporación.
- Modificación de películas delgadas de fullereno C₆₀ por radiación UV.
- Modificación de películas delgadas de fullereno C₆₀ por funcionalización química con diamina.
- Caracterización de las películas de fullereno C₆₀ modificadas por ambos métodos.

3 Resultados y discusión

La polimerización de las moléculas de fullereno ha tenido un gran desarrollo en la última década, estableciendo diferentes métodos como son la radiación UV, la radiación de electrones, la aplicación de presiones elevadas o la adición de moléculas afines a los fullerenos. Sin embargo, en cuanto a la radiación UV, hasta ahora no se han establecido los parámetros para lograr una óptima transformación de la molécula cuando esta se encuentra en película por lo que es de gran importancia determinar los parámetros de fluencia de la radiación para lograr una polimerización completa y uniforme de la muestra, así como estudiar los cambios en sus propiedades. En el mismo sentido, también es necesario generar nuevas formas de polimerización por medio de adición de nuevas moléculas que abran un espectro mayor en las aplicaciones de las películas de fullereno.

En la aplicación de nuevos procesos de modificación de películas delgadas de fullereno es necesario que los procesos que se lleven a cabo sean eficientes en cuanto a sus resultados así como en los productos que se utilizan, lo que significa que los procesos involucrados deben de ser químicamente limpios así como generar la menor cantidad de residuos.

3.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS

En este trabajo, se utilizaron sustratos de silicio (Si) cristalino en la dirección (100) y de fosforo de indio (InP). Los sustratos de fosforo de indio se utilizaron en superficie plana con dirección (100) y con relieve. El tipo de relieve que se utilizó en este trabajo es un arreglo de canales casi paralelos generados por ataque químico anisotrópico. La generación de dichos canales se realiza en dos etapas. En la primera se realiza un pulido químico con una mezcla 1:1 de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃), la muestra es lavada previamente con acetona y se sumerge en la solución antes mencionada por 1 minuto. Este pulido elimina los óxidos nativos presentes en la superficie de la oblea así como pequeños defectos generados en la manufactura. Después de esta primera etapa de pulido, la muestra es atacada con ácido clorhídrico concentrado. El tiempo de ataque de esta segunda etapa varía dependiendo de la profundidad deseada de los canales, en nuestro caso esta profundidad es de alrededor de 400 nm. Para esto es necesario un ataque con duración de tres minutos. La forma típica de los sustratos es mostrada en la figura 3.1.2 (d).

La evaporación se maneja en un vacío dinámico, con una presión inicial (antes de la evaporación) de 6×10^{-7} Torr llegando hasta 3×10^{-6} Torr durante la evaporación. La rampa de calentamiento del filamento que contiene al fullereno fue de 5° por minuto hasta que se alcanza la temperatura de evaporación del material de 250° C. Una vez alcanzada la temperatura, el filamento se mantiene a una temperatura casi constante aumentando únicamente 10° C durante el tiempo en que dura la evaporación. La distancia entre el filamento y la muestra se mantuvo constante a 12 cm. En cuanto a la temperatura del sustrato, se realizaron dos tipos de depósitos uno con el sustrato a temperatura ambiente y otro a 100° C. Bajo estas condiciones la tasa de crecimiento de las películas es de 10 nm por minuto.

Con las características arriba descritas, se depositaron películas sobre sustratos de silicio (Si) y fosforo de indio (InP) con relieve. Se determino trabajar con estos sustratos semiconductores, debido a que la energía de interacción del fullereno con dichos sustratos corresponde a los extremos de mayor y menor interacción respectivamente [1.19] Figura 3.1.1.

Debido a la diferencia en la energía de interacción, el crecimiento de las películas es distinto para ambos sustratos. En el caso del silicio el crecimiento de la película sigue el modelo de Volmer-Weber [1.13], ya que la energía de interacción satisface la desigualdad 5 mostrada en la página 9. Por otro lado el crecimiento de la película sobre fosforo de indio corresponde el modelo de Stranski-Krastinov [1.13], debido a que la energía de interacción es comparable pero menor a la energía entre fullerenos.

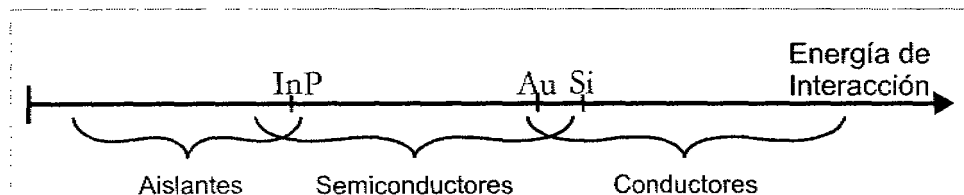


Figura 3.1.1. Esquema de la energía de interacción de la molécula de fullereno C₆₀ con algunos materiales.

En este sentido se realizaron depósitos de diferentes espesores, entre 10 y 150 nm, con diferencias de 10 nm, sobre los sustratos de silicio (Si) y fosforo de indio (InP) simultáneamente. Se encontraron diferencias sustanciales en el crecimiento de las películas, como se puede ver en la figura 3.1.2. En la figura se presentan los sustratos de silicio (a) y fosforo de indio (d) sin depósito. En el depósito de 20 nm de espesor para el Si (b) y para el InP (e) se aprecia claramente la diferencia del modo de crecimiento de las películas, corroborando los modelos arriba descritos. Finalmente, se presentan los depósitos de 100 nm de espesor sobre Si (c) y InP (f). Para este espesor, el depósito se vuelve uniforme para ambos sustratos. La razón para esta uniformidad es que a partir de los 60 nm el fullereno ha cubierto toda la superficie del sustrato y la interacción entre el vapor de evaporación y la superficie es la misma, por lo que sigue el mismo mecanismo de crecimiento, relacionado con la desigualdad 6 de la página 9.

Al ser la forma de crecimiento de las películas uniforme a partir de 100 nm, se decidió trabajar con este espesor para tener congruencia en los análisis que se realizarán para ambos sustratos.

Una vez que se decidió el espesor, se realizaron depósitos para diferentes temperaturas del sustrato. Para el depósito sobre silicio (Si) a una temperatura de 23° C se tiene un tamaño promedio del aglomerado de 100 nm, mientras que para el mismo sustrato a 100° C el tamaño del aglomerado aumenta a un diámetro entre 130 nm y 150 nm. Por el contrario, para la película sobre InP, el tamaño promedio del aglomerado, de 200 nm, se reduce a un tamaño promedio de 150 nm, al estar el sustrato a 23° C y a 100° C respectivamente, ver apéndice B.

Las pruebas preliminares de polimerización por funcionalización química, mostraron que esta no se lleva a cabo para películas depositadas a una temperatura mayor a 50 grados, por lo que se decidió trabajar con películas depositadas a temperatura ambiente.

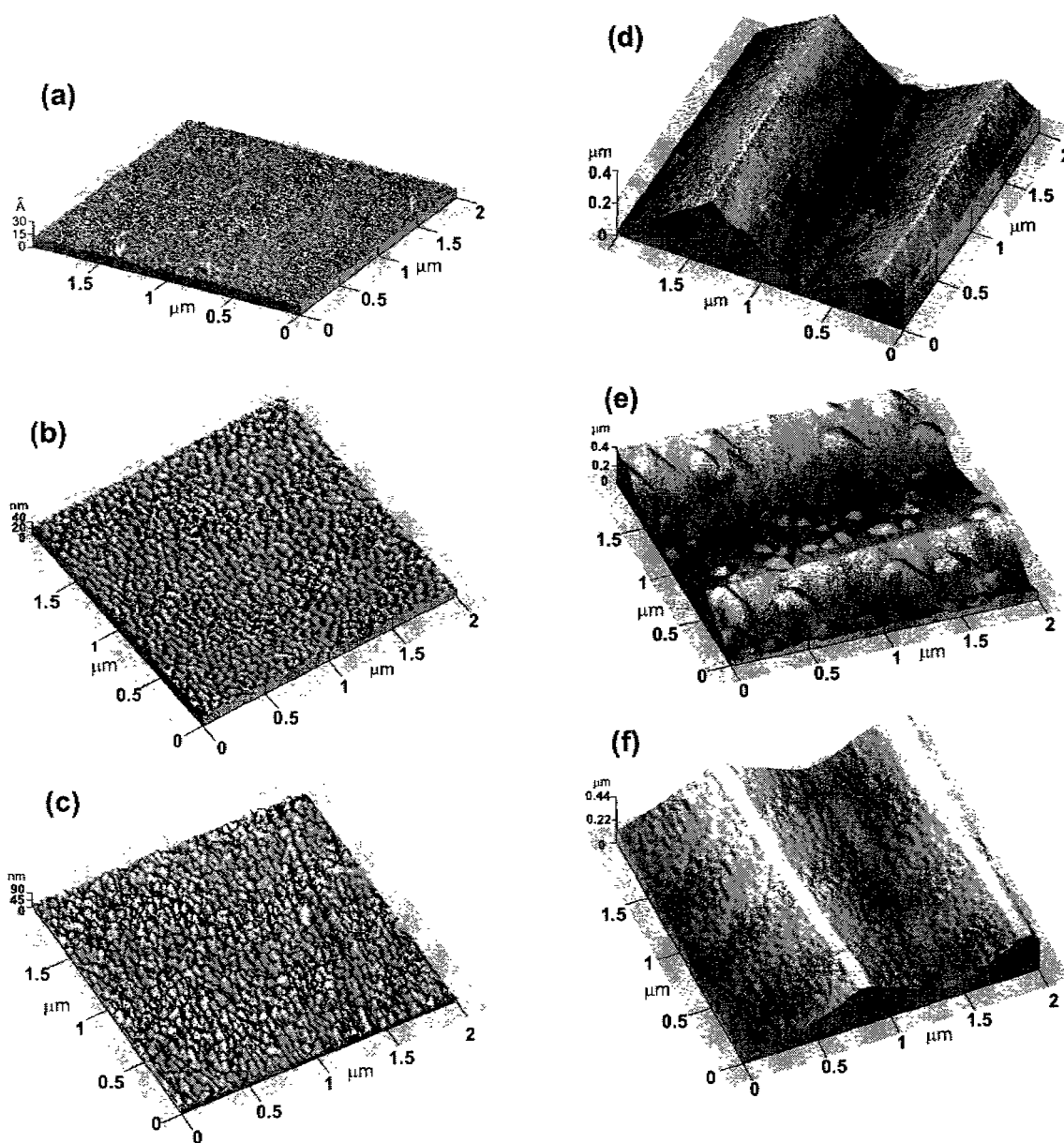


Figura 3.1.2. Imágenes de AFM de diferentes espesores de depósito sobre los sustratos; Si sin depósito (a), Si con un depósito de 20 nm (b) y Si con un depósito de 100 nm (c); InP sin depósito (d), InP con un depósito de 20 nm (e) y InP con un depósito de 100 nm (f). Los depósitos de igual espesor fueron realizados simultáneamente para ambos tipos de sustratos.

3.2 POLIMERIZACIÓN POR RADIACIÓN UV

Hasta ahora los reportes sobre la polimerización de fullereno C_{60} por radiación están basados en la exposición de la muestra a luz visible o ultravioleta, con fotones de alta energía o por tiempos prolongados de radiación. Esta transformación fotoquímica presenta las mismas observaciones reportadas para la polimerización inducida por presiones elevadas, como pueden ser la insolubilidad en Tolueno o las diferencias en los espectros Raman y FTIR. En el mismo sentido se reporta un comportamiento Raman similar para las muestras expuestas a lámparas de arco de Hg de 300 W por aproximadamente 12 horas. Con este precedente Karachevtsev [1.29] en 2002 deposita películas polimerizadas de C_{60} , irradiando la nube de evaporación de C_{60} durante el depósito con una lámpara de Hg, enfocada con lentes de cuarzo y manteniendo la temperatura del sustrato a 80 ° C.

Dado lo anterior, en este trabajo, dividiremos el proceso de polimerización de películas delgadas de fullereno C_{60} en dos etapas. En la primera se reproducirán los trabajos reportados de polimerización por radiación mediante una lámpara de Hg. En la segunda parte se polimerizará la película por radiación de la película con un Láser de Excímero (KrF).

3.2.1 POLIMERIZACIÓN POR LAMPARA DE Hg.

Debido a que los primeros antecedentes de fotopolimerización de películas de fullereno se reportaron con radiación de fotones provenientes de una lámpara de Hg, se considera conveniente la reproducción de este experimento con el fin de comprobar la polimerización de las películas. En esta etapa, la polimerización será solo corroborada por medio del cambio de su solubilidad en tolueno, ya que esto es un referente del proceso. En esta primera parte se utilizaron películas de fullereno C_{60} de 100 nm de espesor, depositadas sobre sustratos de InP (100) con relieve generado por gravado químico anisotrópico. Las muestras se colocaron bajo radiación de una lámpara de mercurio (Hg) para diferentes tiempos de radiación. La luz, incidiendo perpendicularmente, fue colimada para tener un área de radiación controlada como se aprecia en la figura 3.2.1.

Los tiempos de radiación se tomaron cada hora empezando con 5 horas. El primer parámetro que se tomó en cuenta en la optimización del tiempo de radiación fue la solubilidad de la película en tolueno, debido a que este tratamiento genera polimerización y disminuye la solubilidad. Las diferentes pruebas nos indicaron que la muestra se mantenía completamente soluble para tiempos de radiación menores a 7 horas. Para tiempos mayores, la solubilidad disminuyó. No obstante se conservaba una porción de la película, no se logró una insolubilidad absoluta por lo que la película termina con un espesor menor. Este comportamiento se presentó en las muestras en donde el intervalo de tiempo variaba entre 7 y 22 horas de exposición a la luz emitida por la lámpara. Las muestras obtenidas presentan no sólo una insolubilidad en tolueno, sino también un cambio apreciable en la morfología de la película como se puede ver en la figura 3.2.2. Las imágenes fueron obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en las condiciones mencionadas en el apéndice A.

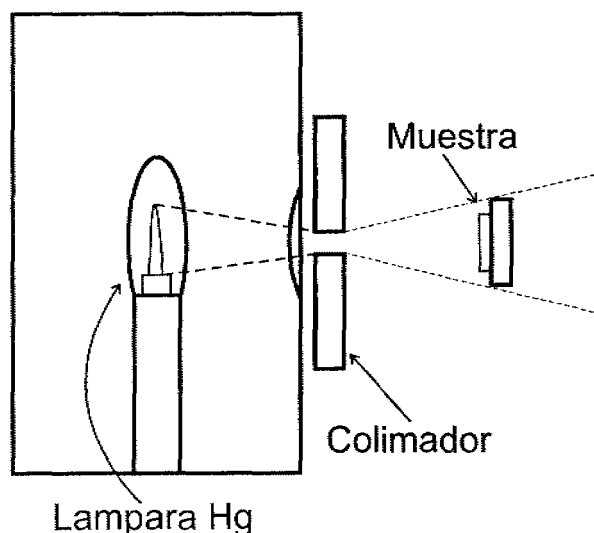


Figura 3.2.1. Película de fullereno irradiada por una lámpara de Hg.

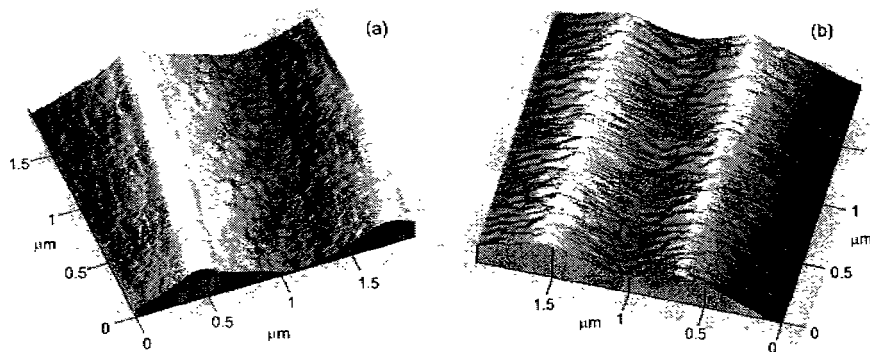


Figura 3.2.2. Película de fullereno C_{60} , sobre InP con relieve, irradiada con una lámpara de Hg por 10 horas; (a) antes de ser lavada con tolueno y (b) después de lavar.

De la realización de este experimento podemos corroborar lo reportado por Karachevtsev en cuanto a la polimerización de las películas, sin embargo, el proceso requiere demasiado tiempo y el grado de polimerización de las películas no se puede estimar. Debido a lo anterior es necesario generar una metodología y control del proceso de polimerización por radiación de fotones.

3.2.2. POLIMERIZACIÓN POR LÁSER DE EXCÍMERO (UV).

No obstante la radiación con lámpara de Hg cumple con la disminución de la solubilidad, el tiempo empleado en el proceso es muy largo y la insolubilidad no es uniforme a lo largo de la muestra.

Sabiendo que una lámpara de Hg irradia principalmente en la región del ultravioleta, en donde la longitud de onda de 253.7 nm representa más del 90 % de la intensidad, se utilizó un láser que irradie en una longitud de onda cercana. Para el proceso de polimerización por medio del mecanismo de adición cíclica 2+2, no sólo es necesario que las moléculas se encuentren alineadas, sino además se le debe dar a la molécula energía suficiente para promover a un electrón de un enlace largo a un orbital π de los átomos de carbono involucrados en el proceso.

Una vez depositadas las películas sobre un sustrato de silicio (Si), éstas se extrajeron de la cámara de evaporación y se irradiaron inmediatamente con un láser pulsado de Kr-F (ver apéndice A). En la configuración escogida para la radiación (figura 3.2.3), la luz fue colimada con el fin de obtener una sección del haz del láser con una distribución de energía uniforme; después el haz fue expandido con una lente para UV plano convexa de 15 cm de distancia focal. Con lo anterior se logró tener áreas grandes y uniformes de irradiación, debido a que en el área irradiada el haz incidía perpendicularmente sobre la muestra.

Las muestras se irradiaron a presión atmosférica y temperatura ambiente. Dado que el láser es operado a 1 Hz, se tiene una relación directa entre el tiempo de irradiación y el número de pulsos utilizados.

Para este proceso de irradiación se consideraron dos parámetros de control: la fluencia del láser así como la cantidad de pulsos. En cuanto a la fluencia del láser se consideró tomar diferentes valores desde 5 mJ/cm² hasta 50 mJ/cm² con incrementos de 3 mJ/cm². Por otro lado, el tiempo de radiación utilizado varió desde 10 hasta 300 segundos.

Debido a que la prueba inmediata de la polimerización es la insolubilidad de la película, todas las muestras fueron sumergidas en tolueno con el fin de optimizar la fluencia y el tiempo de irradiación.

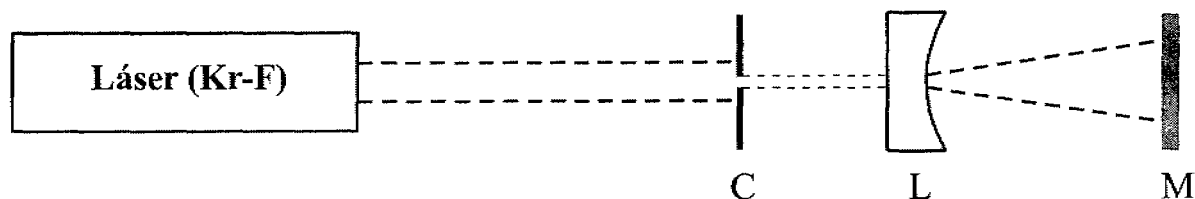


Figura 3.2.3. Esquema experimental de la configuración de irradiación de las películas de fullereno. C: colimador; L: lente; M: muestra.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por AFM, figura 3.2.4. Los resultados muestran que para nuestras condiciones experimentales la fluencia óptima de radiación fue de 25 mJ/cm^2 y el tiempo óptimo de radiación fue de 50 segundos, figura 3.2.4 (c), generando una película insoluble en tolueno, además de modificar la morfología de la película suavizando los aglomerados de fullereno y aumentando el tamaño promedio de los aglomerados de 50 nm a 100 nm. Las muestras irradiadas por debajo de esta energía no sufrieron cambios significativos en su morfología y fueron completamente solubles en Tolueno, figura 3.2.4 (b). Por otro lado, el uso de energía superior a la óptima afecta considerablemente la morfología de la película al ser esta prácticamente destruida. Además el producto resultante no es soluble completamente en tolueno, figura 3.2.4 (d).

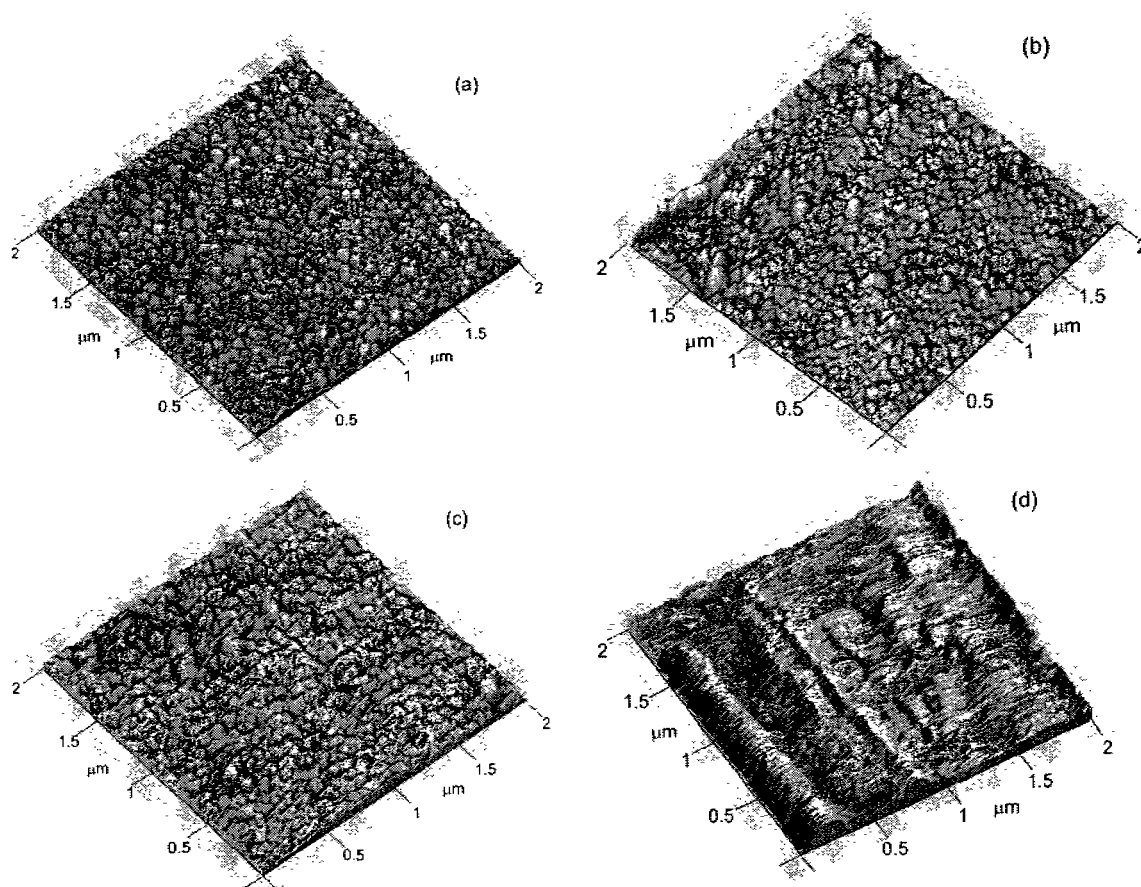


Figura 3.2.4. Imágenes de AFM. (a) Muestra de la película de fullereno C_{60} sobre silicio (Si) sin tratamiento. (b) película irradiada con una fluencia de 20 mJ/cm^2 y antes de lavarla con tolueno. (c) película irradiada con una fluencia de 25 mJ/cm^2 , después de lavarla con tolueno. (d) película irradiada con una fluencia de 30 mJ/cm^2 , después de lavarla con tolueno.

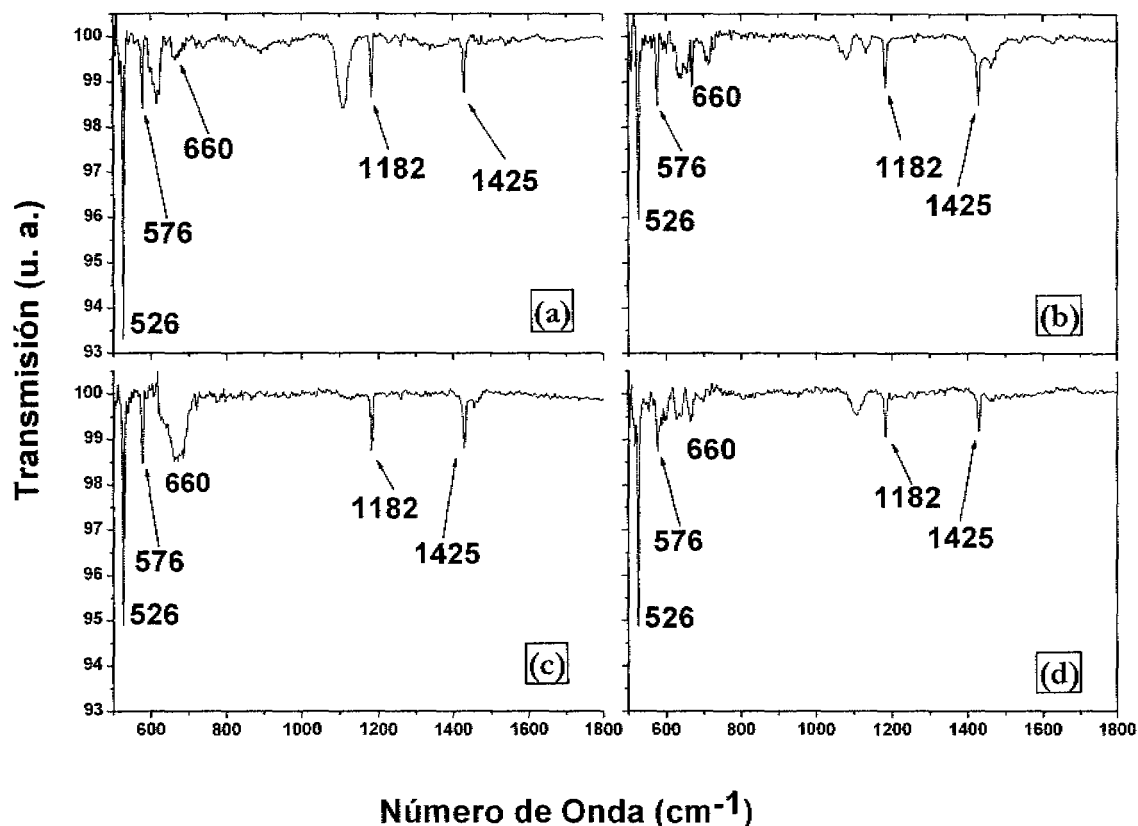


Figura 3.2.5: Espectro de IR para la película de C₆₀ sin tratamiento (a), y para las películas de C₆₀ después de ser irradiadas con diferentes fluencias, para 20 mJ/cm² (b), 25 mJ/cm² (c) y 30 mJ/cm² (d). El láser de excímero (Kr-F) fue operado a 248 nm con un ancho de pulso de 30 ns FWHM.

Los espectros de IR para las películas irradiadas presentan cambios notables. Nuevas bandas son observadas cerca de 660, y 1455 cm⁻¹, figura 3.2.5 (b) y (c), indicando una disminución en la simetría icosaedral de la molécula de fullereno, lo cual es consistente con el proceso de fotopolimerización [1.18, 1.28]. Tres de las cuatro bandas a 526, 576 y 1182 cm⁻¹, características de la película de fullereno sin tratamiento, reducen sus intensidades después de la radiación. Las bandas localizadas en 613, 740 y 890-966 cm⁻¹ desaparecen debido a que el incremento de sp³ en la muestra provoca una disminución de las intensidades IR. Las bandas localizadas entre 1000 y 1100 cm⁻¹ están relacionadas las vibraciones silicio oxígeno (Si-O) por lo que sus cambios no están relacionadas con modificaciones en la película de fullereno.

En el análisis Raman de las muestras se utilizaron dos longitudes de onda de excitación una de $\lambda = 830$ nm de un equipo Renishaw 1000 y otra de $\lambda = 532$ de un equipo Termo-Nicolet Almega Dispersive (ver apéndice A), obteniendo los mismos resultados para ambos. El análisis fue realizado en aire a presión y temperatura atmosférica. El espectro Raman de las películas de fullereno C₆₀ sin tratamiento, figura 3.2.6 (a), muestra seis de los diez modos intermoleculares Raman activos, localizados a 270, 493, 707, 1424, 1463 y 1565 cm⁻¹, lo cual es consistente con la débil interacción intermolecular y con la simetría icosaedral de la molécula de C₆₀ aislada.

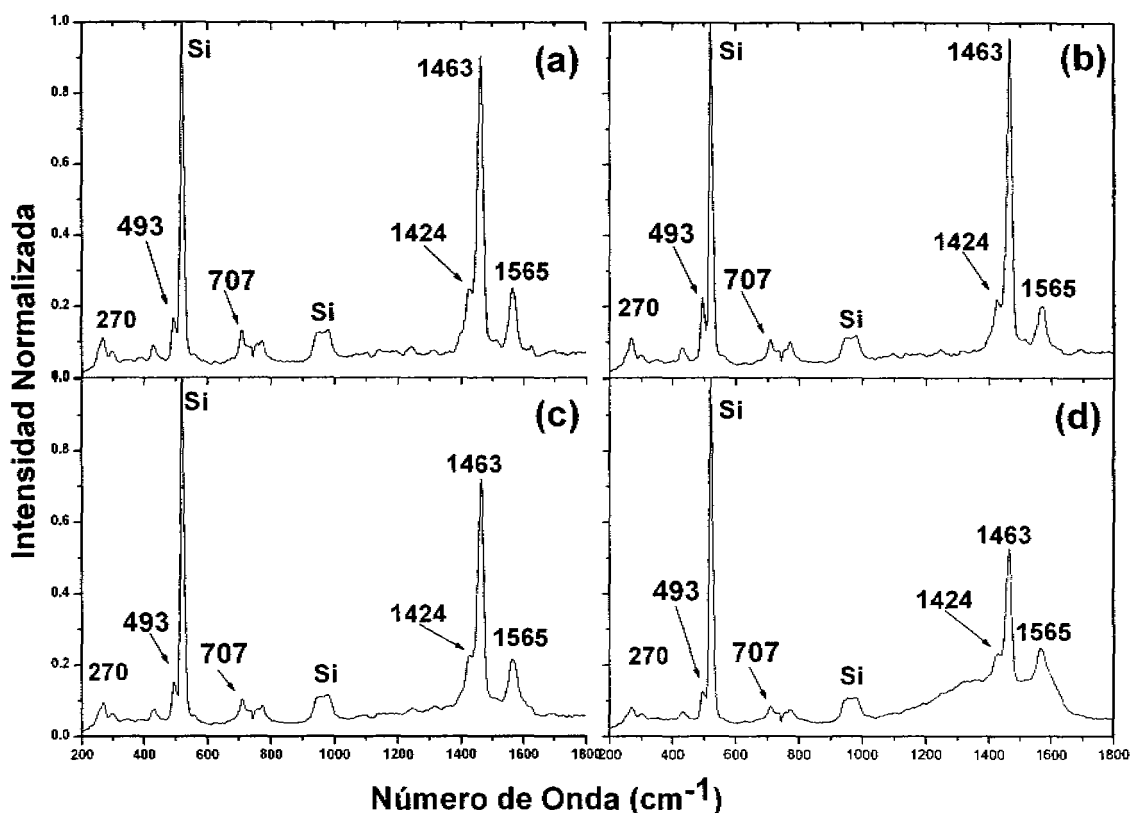


Figura 3.2.6: Espectros Raman para la película de C_{60} sin tratamiento (a), y para las películas de C_{60} después de ser irradiadas con diferentes fluencias, para 20 mJ/cm^2 (b), 25 mJ/cm^2 (c) y 30 mJ/cm^2 (d). El láser de excímero (Kr-F) fue operado a 248 nm con un ancho de pulso de 30 ns FWHM .

Después de la irradiación cinco de estas bandas (a 270 , 493 , 1424 , 1463 y 1565 cm^{-1}) reducen sus intensidades. Un comportamiento similar fue reportado por Karachevtsev [1.29], lo cual es atribuido a la disminución de la simetría de la molécula. Por otro lado, los modos silenciosos $G_u(4)+H_u(1)$ a 1313 cm^{-1} se incrementan por la misma razón [3.1]. La banda D a 1350 cm^{-1} se vuelve más prominente debido a la aparición de átomos de carbono con hibridación sp^3 lo cual incrementa el desorden. Aunado a esto, la banda G a 1565 cm^{-1} , figura 4.2.6 (b) y (c), correspondiente a los átomos de carbono con hibridación sp^2 , disminuye su intensidad y se ensancha para las películas irradiadas. El espectro de la figura 3.2.6 (d), correspondiente a una fluencia del haz de 30 mJ/cm^2 , muestra claramente el ensanchamiento de las bandas G y D indicando la aparición de una fase de carbono amorfo en la película.

De los análisis anteriores podemos establecer un rango de fluencia ($22\text{-}30 \text{ mJ/cm}^2$) para la radiación de películas delgadas de fullereno C_{60} para el cual, las películas presentan una polimerización disminuyendo su solubilidad en tolueno, aunado a una reducción en la formación de fases no deseables de carbono, como puede ser el carbono amorfo, durante el proceso de fototransformación. Las condiciones de irradiación presentan una fluencia óptima de 25 mJ/cm^2 y un tiempo de irradiación de 50 segundos [3.2].

Como se menciona antes, el mecanismo propuesto para el proceso de fotopolimerización es el denominado adición cíclica $2+2$. En este proceso un electrón de los enlaces entre átomos de carbono debe de ser promovido a un orbital π libre. Debido a la

estructura cerrada del C_{60} los enlaces sp^2 entre átomos de carbono adyacentes se presentan en una superficie curva. Esta curvatura de los enlaces trigonales del C_{60} permiten una mezcla de comportamiento de enlaces tipo sp^3 , característica del enlace tetragonal del diamante pero ausente en grafito. Ya que los requerimientos de enlace de todos los electrones de valencia en la molécula de C_{60} están satisfechos, se espera que el fullereno tenga todos los niveles moleculares llenos. Dadas estas características, la energía mínima para promover un electrón es la diferencia entre la energía del último orbital molecular ocupado y el primer orbital molecular desocupado ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$). Esta diferencia energética es aproximadamente de 1.9 eV [3.3].

De los dos mecanismos enunciados en el marco teórico se puede excluir el relacionado con la radiación de electrones, debido a que la energía de los fotones que se manejan en este trabajo es muy baja y al no ser suficiente para romper el enlace, tampoco lo es para romper la molécula de fullereno. Por otro lado, el análisis Raman muestra que para la fluencia óptima de radiación la película presenta una gran cantidad de moléculas cerradas al presentar los picos característicos del C_{60} . En el mismo sentido el proceso de radiación provee las condiciones energéticas necesarias para que el proceso de adición cíclica 2+2 se presente, aunado a que el análisis raman presenta un incremento de la cantidad de carbono en enlaces con hibridación sp^3 .

Los resultados anteriores muestran que en el proceso de fotopolimerización se encuentran involucradas diferentes variables como pueden ser la energía de radiación por unidad de área o fluencia y el número de pulsos. Al estar irradiando con fotones que tienen una longitud de onda de 248 nm, la energía de cada uno de los fotones es de 5.0023 eV, suficiente para promover un electrón. Esta energía se encuentra por debajo de la necesaria para romper un enlace, que en el fullereno C_{60} se encuentra entre 6.7 y 7.1 eV. Dado que la energía de cada fotón es suficiente para generar el enlace, entonces se puede suponer que la variable involucrada en el proceso de fotopolimerización está en función de la cantidad de fotones que inciden sobre los átomos involucrados en el proceso, aunado a la cantidad de enlaces que se pueden formar entre moléculas vecinas. No obstante la película de fullereno puede formar un arreglo hexagonal al ser depositada, los enlaces se pueden realizar únicamente con seis vecinos, aquellos con los que coincidan sus unidades de piracileno. Lo anterior nos lleva a realizar un análisis más detallado del proceso de polimerización tomando en cuenta los cambios estructurales que presente la película de fullereno C_{60} durante la radiación.

En esta segunda etapa se utilizaron películas de fullereno C_{60} sobre sustratos de silicio (Si) obtenidas por el proceso arriba descrito. El dispositivo experimental fue prácticamente el mismo, solo que ahora se le incluyó un atenuador de Newport modelo 935-10 con el fin de tener un mayor control de la fluencia del haz, como se muestra en la figura 3.2.7.

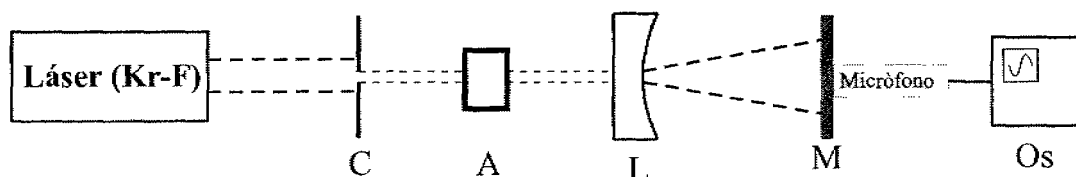


Figura 3.2.7. Esquema experimental para el análisis del proceso de polimerización por medio de fotoacústica. En la imagen: C: colimador; A: atenuador; L: lente; M: muestra; Os: osciloscopio.

Se realizaron dos series de experimentos. En el primero la fluencia de radiación se vario en un intervalo de 15 a 45 mJ/cm^2 con incrementos de 3 mJ/cm^2 con tiempos de radiación (o número de pulsos) de 10 y 30 segundos. En la segunda serie se escogieron tres valores de la fluencia obtenidos del análisis por fotoacústica de la primera serie y en concordancia de los resultados obtenidos arriba mencionados; 21 mJ/cm^2 : fluencia por debajo del rango de fototransformación (fotopolimerización), 25 mJ/cm^2 : en el rango de polimerización y 34 mJ/cm^2 para el último intervalo. Para cada uno de los experimentos de la segunda serie el tiempo de radiación varió de 1 a 45 segundos con intervalos de 5 segundos. Ambas series del experimento se llevaron a cabo bajo presión y temperatura atmosférica.

El monitoreo del proceso de irradiación se realizó en tiempo real utilizando un micrófono piezoeléctrico (PZT) de cerámica acoplado a la muestra, mientras que la señal obtenida se colecto con un osciloscopio digital de Tektronix modelo TDS 524A con un promedio de 200 barridos por señal. La señal fotoacústica representa la interacción entre el as del láser y el material estudiado, esta se representa por la función $FA(t, E_i)$ en donde t es el tiempo y E_i es la energía de radiación. La correlación entre funciones sucesivas [$PA(t, E_i)$, $PA(t, E_{i+1})$] muestra de forma evidente los cambios en el sistema físico de la muestra. En la correlación de las curvas normalizadas resultantes, la localización de las picos representa a aquellos intervalos de energía en donde la mayor inestabilidad estructural se presenta [3.4]. Cada curva representa la correlación entre los máximos de la señal fotoacústica obtenida para dos energías consecutivas. En el desarrollo de la segunda serie de experimentos se sustituyo la energía por el tiempo de radiación (número de pulsos).

El análisis por fotoacústica de la primera serie (figura 3.2.8) muestra dos intervalos de fluencia en donde ocurren importantes cambios en la fase estructural de las películas, de 22 a 30 y de 30 a 45 mJ/cm^2 para ambos tiempos de radiación (10 y 30 segundos). Dichos cambios estructurales son mayores para el tiempo de radiación de 30 segundos presumiblemente debido a un mayor grado de polimerización de la película [3.2]. Tomando en cuenta estos resultados se seleccionaron tres diferentes fluencias de radiación 21, 25 y 34 mJ/cm^2 .

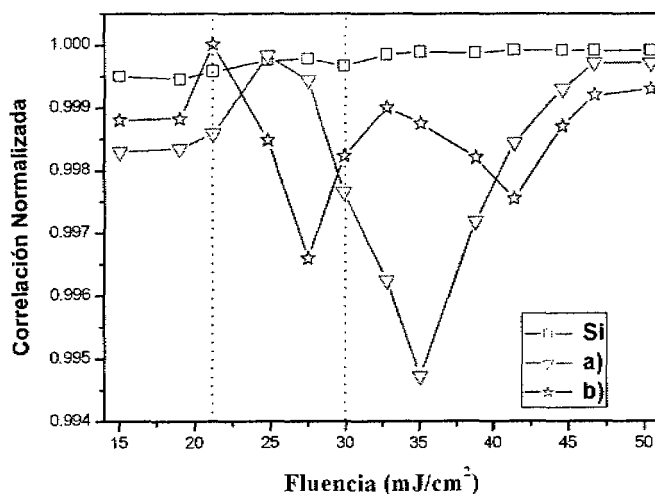


Figura 3.2.8. Análisis de fotoacústica para el sustrato silicio (Si), y para la película de fullereno C_{60} con 30 segundos de radiación (a) y con 10 segundos de radiación (b)

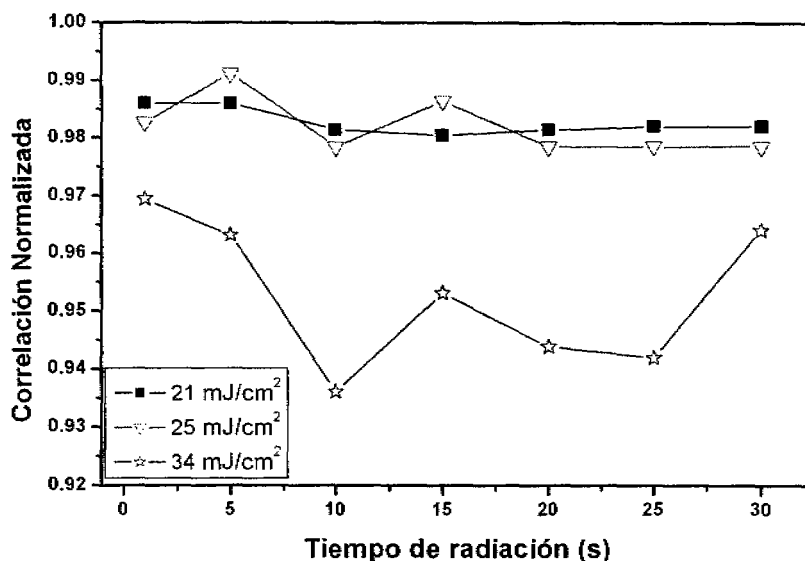


Figura 3.2.9. Cambios en la señal fotoacústica en películas irradiadas de fullereno C_{60} para diferentes valores de la fluencia de radiación; a) 21 mJ/cm² (■), b) 25 mJ/cm² (▽) y c) para 34 mJ/cm² (☆).

Con estos valores se realizó la segunda serie variando el tiempo de radiación de 1 a 30 segundos con intervalos de 5 segundos. En la figura 3.2.9, se presentan los cambios en la señal fotoacústica de la película de fullereno para estas tres energías. En esta gráfica se observa que para el proceso de radiación con una fluencia de 21 mJ/cm² la muestra sólo presenta pequeños cambios estructurales, figura 3.2.9 (a), debidos probablemente a un reacomodo de las moléculas de fullereno en la película antes de la polimerización [3.2]. En este caso la película muestra un comportamiento estable con respecto al tiempo de irradiación. La radiación con una fluencia de 25 mJ/cm² induce cambios importantes en la película lo cual puede ser asociado con el proceso de polimerización, figura 3.2.9 (b), aparentemente por medio del mecanismo de adición cíclica 2+2. En esta misma etapa, el comportamiento de la película es estable debido a la formación de una fase polimérica. Finalmente, en la figura 3.2.9 (c), la película irradiada con una fluencia de 34 mJ/cm² presenta un comportamiento notablemente inestable, lo cual puede ser atribuido a cambios estructurales drásticos en la película

Las muestras también fueron analizadas por AFM en las mismas condiciones arriba descritas. En análisis comparativo entre las películas antes de irradiar y después de irradiar con tres diferentes fluencias, revela cambios en la morfología de la película, figura 3.2.10. Las películas sin tratamiento están compuestas típicamente por agregados de fullereno definidos de 50 nm de diámetro promedio. Los agregados en la película irradiada a 21 mJ/cm² se encuentran más definidos, probablemente como resultado del reacomodo de las moléculas de fullereno lo cual no es polimerización aun, figura 3.2.10 (b). Para la fluencia de 25 mJ/cm², figura 3.2.10 (c), los agregados de fullereno se vuelven más grandes y difusos; esta observación es consistente con la fotopolimerización de C_{60} , produciendo enlaces covalentes entre las moléculas de fullereno [3.5, 3.6]. En la figura 3.2.10 (d) se presenta la morfología de los

agregados de fullereno para un valor de la fluencia de $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, la cual no es muy diferente de la morfología presentada en la figura 3.2.10 (c).

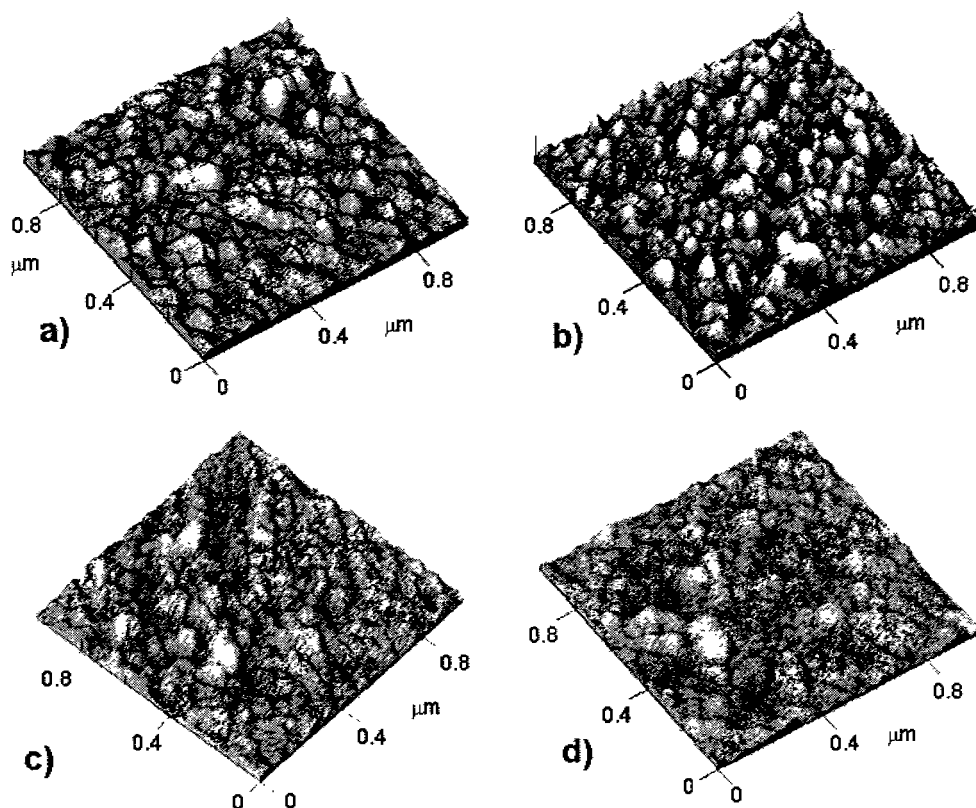


Figura 3.2.10. Imágenes de AFM para la película de C_{60} sin irradiar (a), y para películas de C_{60} irradiadas con diferentes valores de la fluencia: $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (b), $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (c), y $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (d).

Para un mejor entendimiento de la evolución de la morfología durante la irradiación de las películas de fullereno se realizó un análisis de rugosidad, figura 3.2.11. De la gráfica mostrada se puede observar que la morfología de la película se mantiene casi invariable para el valor de la fluencia de $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ sin importar el tiempo de radiación. Para un valor de $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ de fluencia se presentan cambios pequeños en la morfología atribuidos a la generación de enlaces covalentes entre las moléculas de C_{60} . En cuanto a los valores grades de fluencia, como por ejemplo $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, la morfología de la película sufre cambios dramáticos desde el principio del proceso de irradiación, sin alcanzar una estabilidad con respecto al tiempo. Esto sugiere que para este valor de la fluencia las moléculas de fullereno se rompen.

Los resultados de los análisis por fotoacústica y AFM son complementados con análisis de espectros Raman, para lo cual se utilizó el espectrómetro Almega XR Dispersive Raman descrito en el apéndice B.

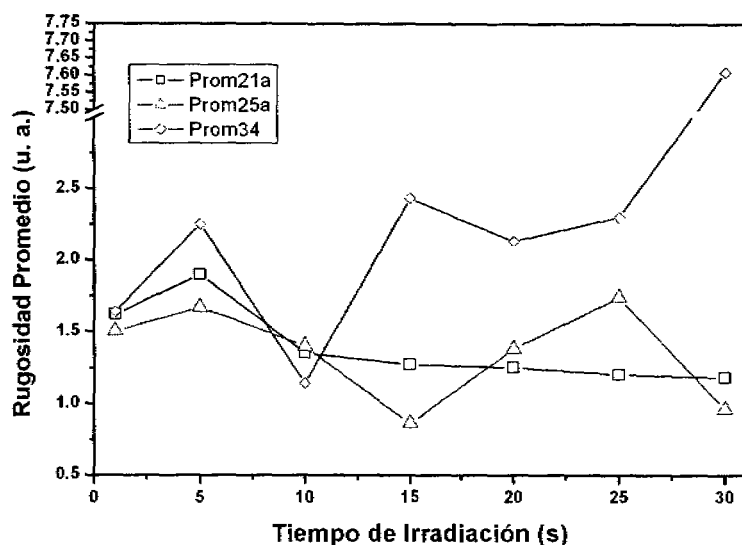


Figura 3.2.11. Rugosidad promedio vs. tiempo de irradiación para películas de C_{60} irradiadas a: 21 mJ/cm^2 (\square), 25 mJ/cm^2 (\triangle), y, 34 mJ/cm^2 (\diamond).

En la figura 3.2.12 (a), se presentan los diez modos activos Raman ($2A_g + 8H_g$), lo cual es consistente con la débil interacción molecular y la simetría icosaédrica de una molécula aislada [3.7]. El modo característico pentagonal (PP) para la molécula de fullereno es localizado a 1460 cm^{-1} a temperatura ambiente [1.28]; nuestros resultados (1457 cm^{-1}) se encuentran en buena concordancia con dicho valor. Por otro lado se sabe que el espectro Raman para el grafito desordenado muestra dos bandas, llamadas: banda G alrededor de $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a las vibraciones de los enlaces de carbono-carbono (C-C) con una hibridación sp^2 , y la banda D alrededor de 1350 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones C-C con hibridación sp^3 [3.8]. Para nuestras películas de C_{60} sin radiación, la banda G aparece a 1561 cm^{-1} y la banda D en 1347 cm^{-1} .

La figura 3.2.12 (b) muestra los espectros Raman para las películas de fullereno fototransformadas, las cuales fueron expuestas a radiación con diferentes valores de fluencia de hasta 43 mJ/cm^2 durante 30 segundos. Dichos espectros muestran un comportamiento descrito por Rao et al, [1.28], en donde la aparición de nuevas líneas (adicionales a las líneas características de las películas de fullereno) son asociadas a la disminución de la simetría icosaédrica de la molécula de C_{60} . Además de que se pueden observar cambios considerables en el rango de $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

La banda PP sufrió una disminución del 20% para la película fototransformada bajo una fluencia de 25 mJ/cm^2 . La banda D a 1347 cm^{-1} se incrementó con respecto al incremento del valor de la fluencia. En el mismo sentido, la forma y la intensidad de la banda G sufrieron cambios. Las variaciones de la intensidad de estas bandas están estrechamente ligadas con los espectros Raman de carbono nanocristalino y carbono amorfo [3.8]. La principal consecuencia de esto es que la banda D también está relacionada con anillos aromáticos de carbono, que en el caso del grafito la razón de las intensidades de las bandas D y G (ID/IG) se incrementa proporcionalmente con el incremento del desorden.

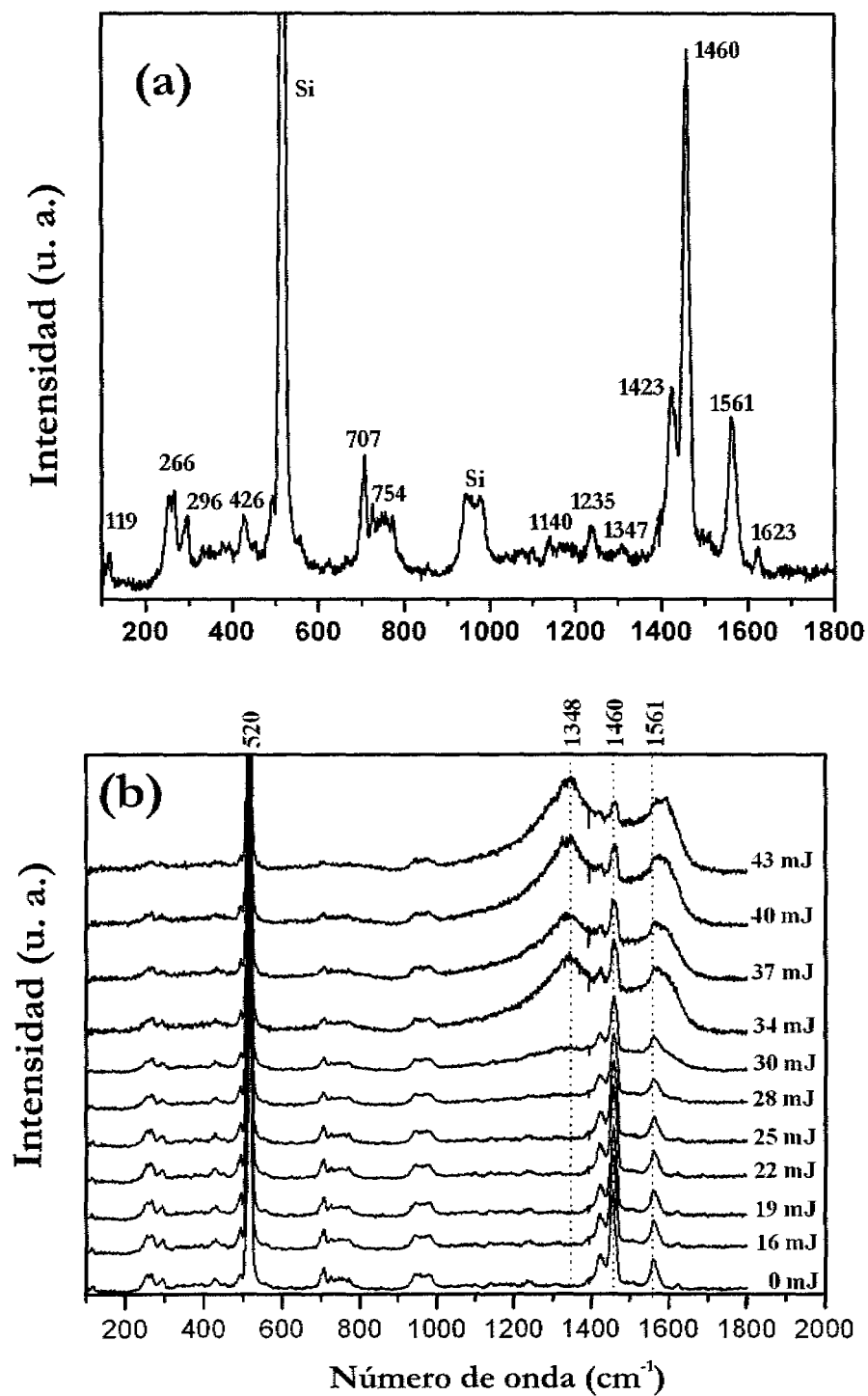


Figura 3.2.12. Espectros Raman para la película de fullereno C₆₀ (a), y para la película de fullereno C₆₀ irradiada con diferentes valores de la fluencia de radiación (b).

La figura 3.2.13 muestra la variación de las razones de las intensidades (I) de las bandas PP (1460 cm^{-1}), D (1347 cm^{-1}) y G (1561 cm^{-1}) como función de la fluencia del láser, para diferentes tiempos de radiación 10 y 30 segundos.

En la figura 3.2.13 (a), el incremento de la razón I_D/I_G representa un incremento en el contenido de carbonos con hibridación sp^3 en la película al incrementar el valor de la fluencia. Del análisis de la gráfica se pueden determinar tres intervalos del valor de la fluencia. El primero para valores menores a 25 mJ/cm^2 , en donde la morfología de la película de C_{60} no presenta cambios significativos de acuerdo a los análisis por fotoacústica y AFM. El segundo intervalo se encuentra entre 25 y 32 mJ/cm^2 , en donde el contenido de carbono con hibridación sp^3 de incrementa suavemente en concordancia con la polimerización del fullereno por el mecanismo de adición cíclica 2+2 [1.28, 3.2]. El último intervalo comprendido entre 31 y 43 mJ/cm^2 , con un fuerte incremento del contenido de carbono con hibridación sp^3 , relacionado con la transformación a “tetra-amorphous carbon” (ta-C) [3.8] principalmente, ya que la película también puede contener otras fases de carbono, como pueden ser anillos aromáticos.

En la figura 3.2.13 (b) se presenta la razón de las intensidades de las bandas PP y G (I_{PP}/I_G), en donde se observa la disminución de la banda PP y un incremento del contenido de sp^2 en las películas irradiadas. Esta gráfica también presenta los mismos tres intervalos de energía. El primero es para valores de fluencia menores a 25 mJ/cm^2 en donde no ocurren cambios. El segundo, intervalo de polimerización de 25 a 31 mJ/cm^2 , en donde la intensidad de la banda PP de la molécula de fullereno aislada decrece como resultado del proceso de fotopolimerización. Y el tercer intervalo para energías mayores a 31 mJ/cm^2 , en donde ocurre un drástico decremento en el contenido de moléculas de fullereno comparado con el contenido de fases tipo grafito.

El análisis de la dependencia de la fluencia del láser para la razón I_{PP}/I_D , figura 3.2.13 (c), muestra la relación entre la banda PP de la molécula de fullereno y el contenido de sp^3 durante el proceso de fototransformación. Para fluencias menores a 25 mJ/cm^2 el contenido de moléculas de fullereno es predominante. Esto cambia para las energías entre 25 y 31 mJ/cm^2 debido a un incremento en la contribución de enlaces de carbono con hibridación sp^3 como consecuencia de la adición cíclica entre las moléculas de C_{60} , en donde se preserva la estructura cerrada de las moléculas. Por otro lado para energías mayores a 31 mJ/cm^2 la intensidad de la banda D se incrementa comparada con la de la banda PP y, una vez más, se puede atribuir a la transformación de la película a una fase de carbono amorfo con un alto contenido de enlaces de carbono con hibridación sp^3 conocido como “tetra amorphous carbon” (ta-C).

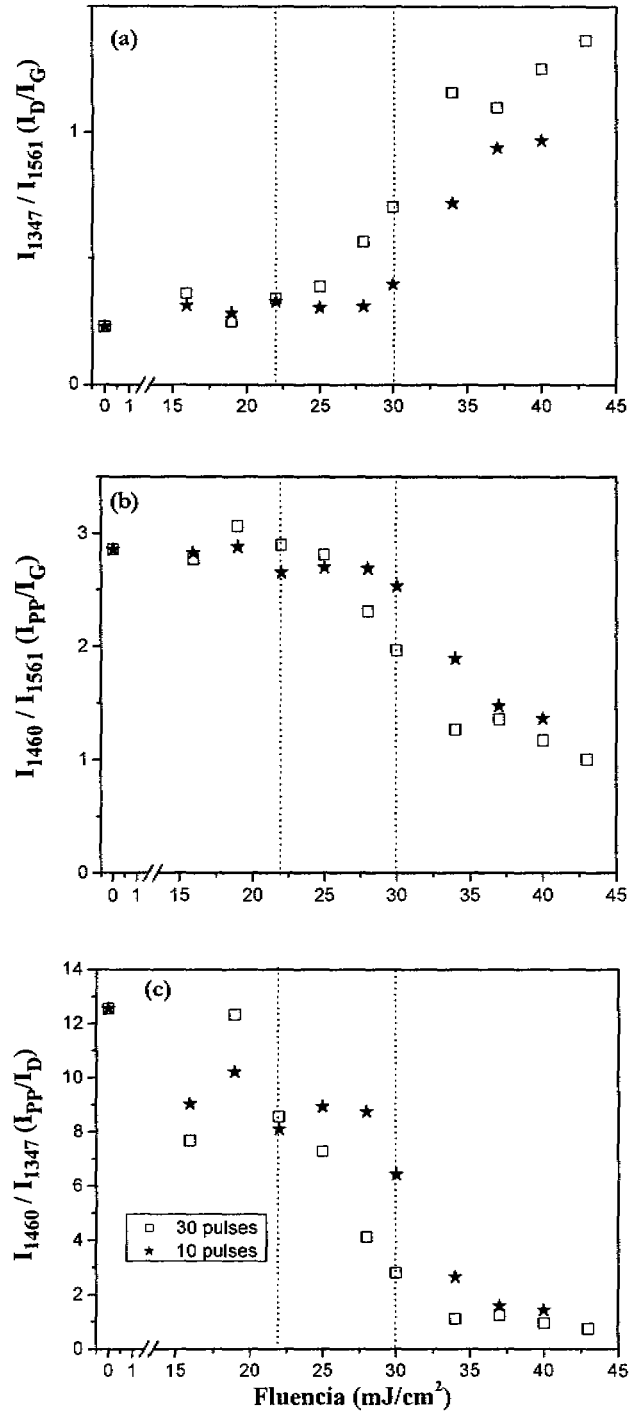


Figura 3.2.13. Análisis para las razones de las intensidades de las bandas Raman; PP (1460 cm⁻¹), D (1347 cm⁻¹) y G (1561 cm⁻¹) como función de la fluencia de radiación del láser. Las gráficas contienen dos diferentes dosis de radiación: 30 segundos (□) y 10 segundos (★).

ESPECTROSCOPIA DE MASAS ASISTIDA POR DESORCIÓN LÁSER

Para el análisis del grado de polimerización se realizaron estudios de espectroscopía de masas, MALDI-TOF, con un espectrómetro de masas AUTOFLEX II MALDI-TOF de Bruker Daltonics con una fuente de $\lambda=337$ nm.

En la figura 3.2.14 se aprecian claramente los agregados de fullereno C_{60} de 2, 3 y 4 unidades moleculares. Con el fin de realizar un estudio de polimerización, se presentan las secciones del espectro correspondientes a cada agregado molecular.

En la figura 3.2.15 se presentan las secciones de cada uno de los agregados de fullereno de espectro para la molécula compuesta de dos, tres y cuatro moléculas de fullereno, figura 3.2.15 (a, b y c) respectivamente. En particular es notorio que la cantidad de agregados disminuye al aumentar el número de moléculas que lo conforman, esto es debido a dos razones; la primera es que al contener una mayor cantidad de moléculas la cantidad de agregados es menor y la segunda, y más importante, es que al ser la técnica destructiva, los agregados detectados pueden ser producto de la ruptura de agregados de mayor tamaño.

El análisis de los máximos correspondientes a cada agregado muestra que estos no corresponden a múltiplos exactos de la molécula de fullereno, sin embargo cada máximo presenta un corrimiento de tal forma en que puede estar involucrada la pérdida o aumento de una unidad de piracileno o de un par de átomos de carbono. Dichos pares de átomos representan la ganancia o la pérdida de un par de átomos en cada agregado. En el modelo de adición cíclica está involucrada la unión de dos átomos de cada molécula vecina, generando un anillo de 4 átomos de carbono (anillo de benceno), dicho anillo permanece en uno de los agregados moleculares después de la fragmentación de los mismos debida al láser involucrado en esta técnica de caracterización.

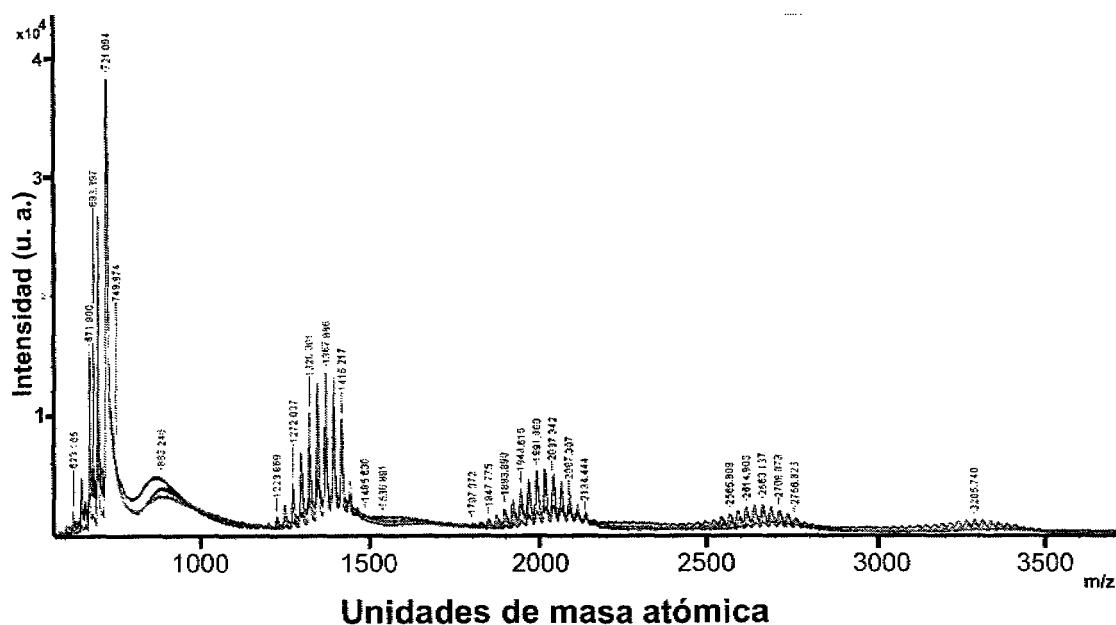


Figura 3.2.14. Espectro MALDI-TOF para películas de fullereno C_{60} polimerizadas mediante radiación UV.

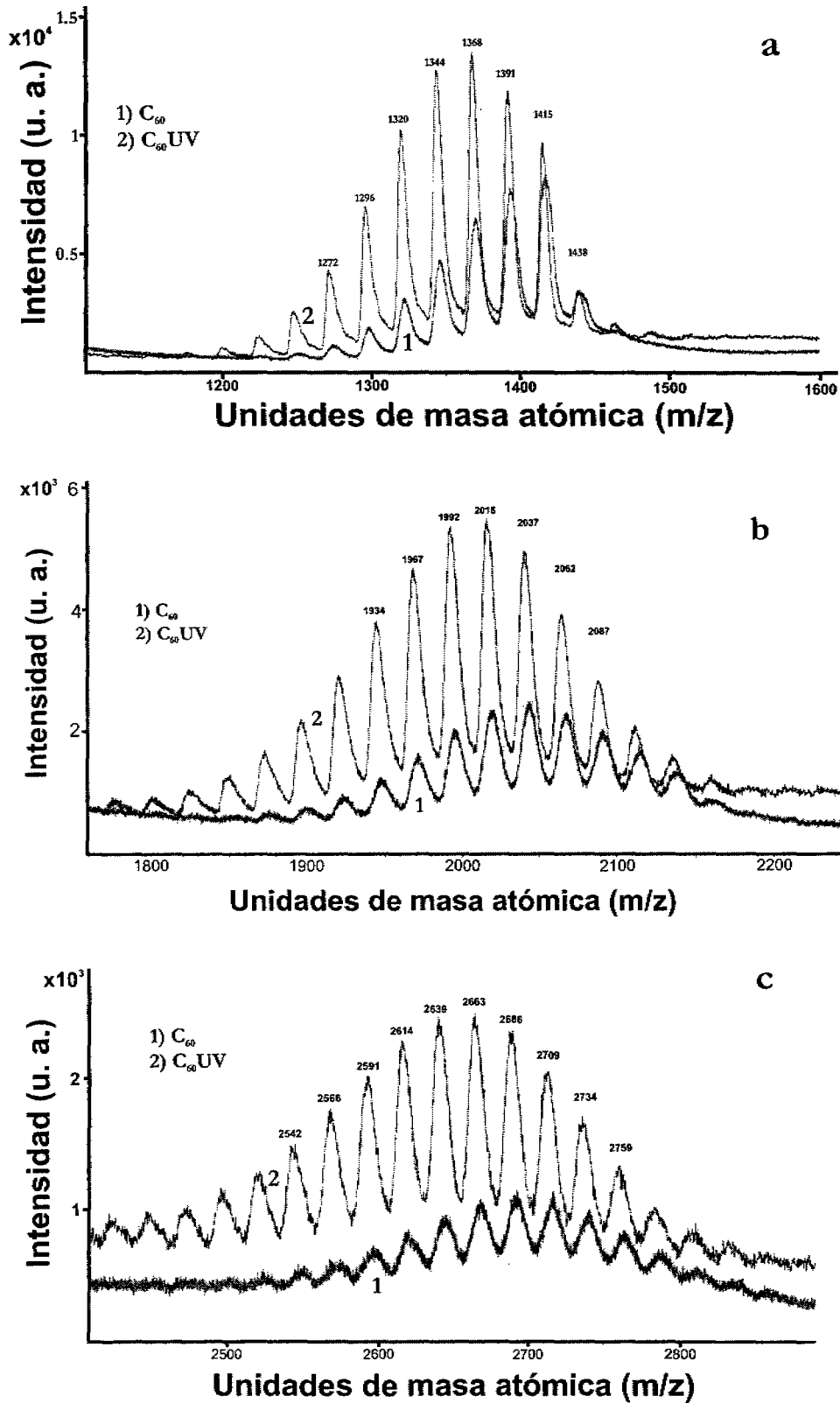


Figura 3.2.15. Secciones del espectro MALDI-TOF correspondiente a los agregados de 2 moléculas de C_{60} (a), 3 moléculas de C_{60} (b) y 4 moléculas de C_{60} (c).

Con los datos arriba mencionados se corrobora la polimerización de las películas de fullereno por medio del proceso de radiación UV, debido a la aparición de agregados moleculares. No obstante en los espectros de las películas no aparecen agregados notables mayores a cuatro unidades de C_{60} , podemos suponer que el proceso de polimerización si los generan, apoyados en los análisis mencionados a lo largo de esta sección. Una limitante relacionada con la ausencia de agregados mayores en los espectros de las películas puede ser debida a la forma del depósito de las películas, ya que no genera películas formadas por cristales moleculares de fullereno y a que su espesor es de 120 nm.

Los análisis realizados nos permiten concluir que se han caracterizado por primera vez los cambios estructurales en películas delgadas de fullereno C_{60} debido a radiación láser UV, Dicha comparación se realizó con medidas de fotoacústica en tiempo real, con resultados obtenidos por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), de espectroscopía Raman y de Infrarrojo (IR) y de espectroscopía de masa (MALDI-TOF).

El proceso de radiación permite la formación de diferentes fases de carbono dependiendo del valor de la fluencia de radiación. Se determino que durante la radiación en el intervalo de fluencia de 22-30 mJ/cm^2 , las películas inicialmente estabilizadas por interacciones Van der Waals, son transformadas a películas de fullereno C_{60} polimerizadas por medio del mecanismo de adición cíclica 2+2. Al aplicar fluencias del láser mayores a 31 mJ/cm^2 se producen nuevas fases de carbono con un alto contenido de carbono tipo diamante (tetra-amorphous carbon: ta-C).

Los valores de la fluencia de radiación obtenidos en el presente trabajo hacen posible el control del proceso de fototransformación de las películas de fullereno, regulando con un buen grado de certeza la naturaleza química de las fases de carbono generadas.

3.2.3 DEPÓSITO SELECTIVO DE PELÍCULAS DE FULLERENO C₆₀.

La polimerización de películas delgadas de fullerenos C₆₀ por diferentes métodos genera diversas posibilidades en cuanto a sus aplicaciones, las cuales pueden variar desde la generación de dispositivos por medio de litografía hasta las modificaciones de las superficies por incrustación de diferentes tipos de partículas utilizando los procesos de funcionalización. En particular en esta sección trabajaremos con la polimerización por medio de radiación UV para generar depósitos selectivos de películas de fullereno C₆₀ sobre superficies de fosforo de indio (InP) con relieve, aprovechando el hecho de que la polimerización disminuye la solubilidad de la película.

Para el depósito selectivo se utilizan los canales generados por ataque químico anisotrópico sobre InP, dichos canales fueron descritos en la página 33 (figura 3.1.2).

En la primera etapa de este experimento se realizan depósitos en los cuales la dirección de evaporación es perpendicular a la superficie, teniendo un depósito uniforme sobre toda la superficie de los canales, figura 3.2.16 (b). Las películas así obtenidas se sometieron al tratamiento láser, irradiando de dos formas: con el haz incidiendo perpendicularmente a la muestra y con un ángulo de 65° con respecto a dicha perpendicular con el fin de irradiar solo una cara de los canales. Cabe mencionar que la fluencia de radiación es tomada de las pruebas de polimerización realizadas con anterioridad sobre sustratos de silicio y ésta se ajustó con respecto al área efectiva de incidencia. De estas pruebas se puede corroborar que la transformación de la morfología de la película se comporta de la misma forma que en el caso de las películas depositadas sobre silicio, figura 3.2.17.

En el caso de las películas irradiadas con 21 mJ/cm^2 , figura 3.2.17 (a), fluencia por debajo de la necesaria para la polimerización, se mantiene la morfología original de la película y esta es completamente soluble en tolueno, ya que al sumergirla en él, se recupera el sustrato completamente.

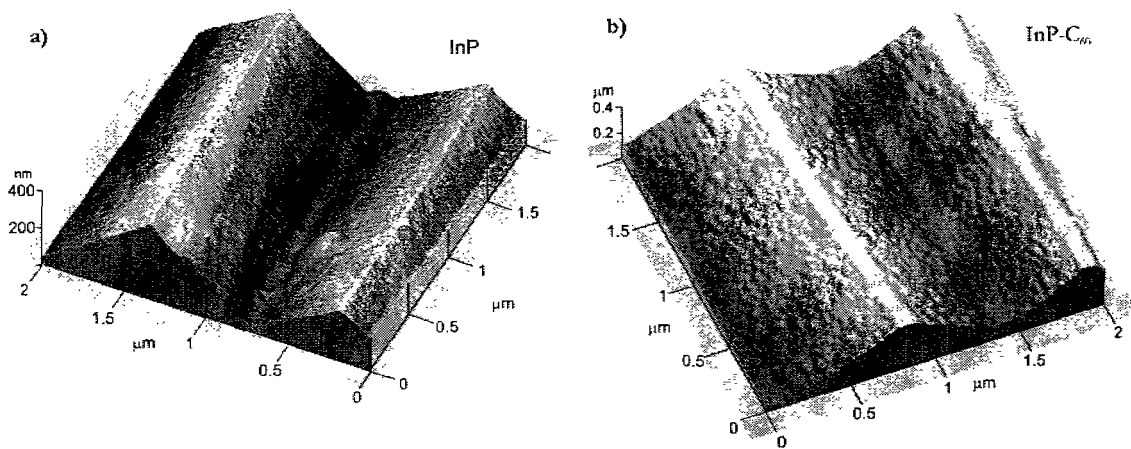


Figura 3.2.16. Sustrato de InP con canales de 400 nm de profundidad, sin película (a) y con película de fullereno C₆₀ de 100 nm de espesor evaporada en dirección perpendicular al plano de la oblea (b)

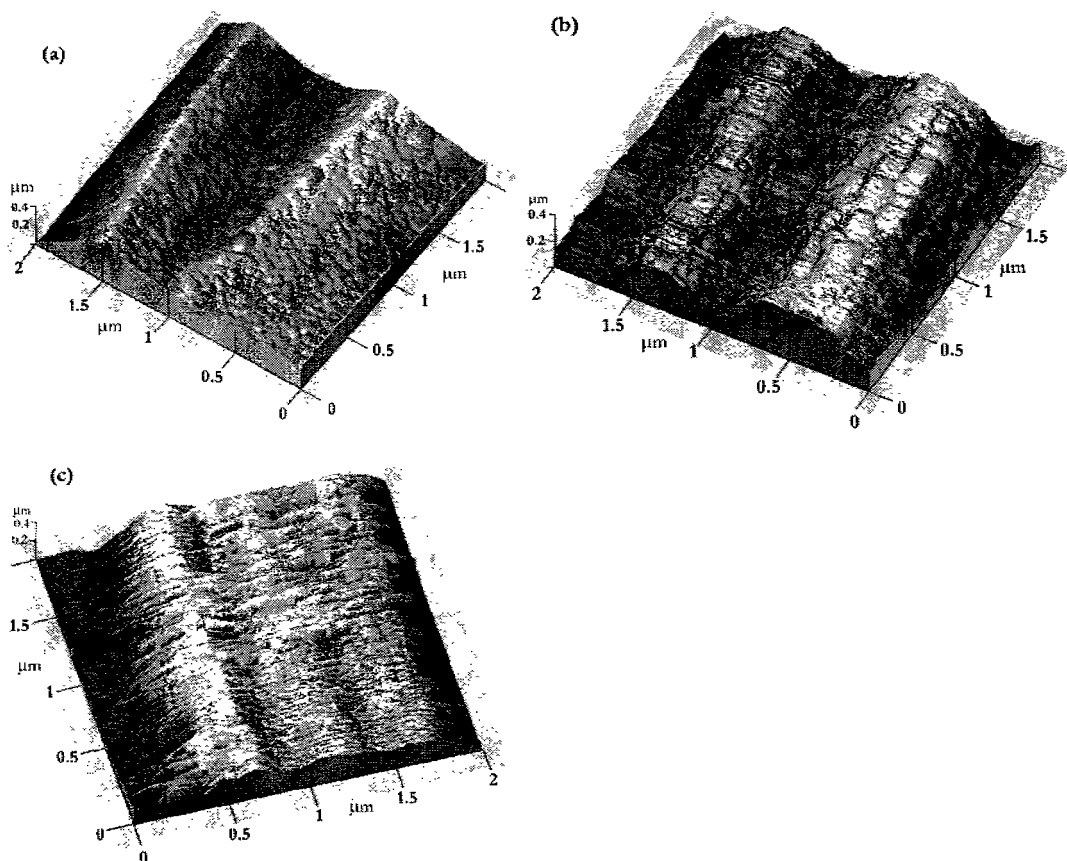


Figura 3.2.17. Películas de fullereno C_{60} sobre canales de InP bajo tratamiento de radiación UV, perpendicular al plano de la oblea, para diferentes fluencias; $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (a), $27 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (b) y $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (c).

El utilizar una fluencia intermedia en el rango de la necesaria para generar la polimerización, $27 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, provoca la polimerización de la muestra, por lo que la película se vuelve insoluble en tolueno, aunado a generar una definición de los agregados de fullereno. Como se puede apreciar en la figura 3.2.17 (b), en donde se presenta la película después de ser sumergida en tolueno. En comparación con los resultados obtenidos para películas depositadas sobre silicio, en donde los agregados aparte de incrementar su tamaño se difuminan en sus fronteras con respecto a los agregados vecinos, los agregados sobre InP después de la irradiación presentan una definición muy clara. Dicho comportamiento se puede atribuir a la menor interacción que presenta la molécula de C_{60} con la superficie de InP con respecto a la interacción con silicio y la diferencia en el mecanismo de crecimiento de la película, ver figura 3.1.3, permitiendo una mejor migración de las moléculas y generar un mecanismo de reacondicionamiento de la película.

En cuanto a la película irradiada con una fluencia de $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ podemos ver que ésta es completamente modificada en su morfología debido a la destrucción de las moléculas de fullereno C_{60} , figura 3.2.17 (c). Aunado a esto, los restos de la película que permanecen sobre el sustrato no son solubles en tolueno.

Cabe mencionar que se sometió al sustrato de InP sin película al mismo proceso de radiación láser, y se encontró que el sustrato no sufre cambios debido a la radiación.

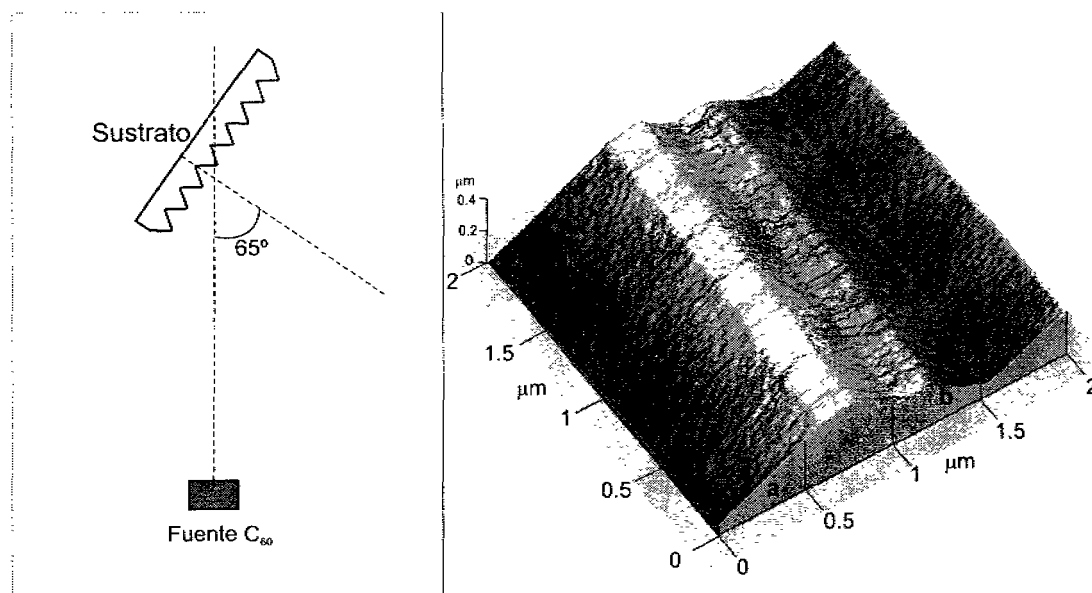


Figura 3.2.18. Esquema de evaporación con ángulo y película de fullereno C_{60} depositada bajo condiciones de evaporación con ángulo en donde la cara **a** es la cara frontal de evaporación.

Con estos resultados el siguiente paso es depositar películas en donde la dirección de evaporación no sea perpendicular a la superficie, sino inclinar el sustrato de forma que la dirección sea perpendicular a una cara de los canales generando así un depósito sobre un sólo lado de los canales y no tener película en la cara opuesta por efecto de sombra.

Bajo este precepto se realizaron depósitos con un ángulo de inclinación de 65° respecto a la dirección de evaporación, figura 3.2.18. Sin embargo, la evaporación no produjo el resultado deseado ya que la película se depositó en ambas caras del canal como se muestra en la figura. Aunque sí presenta una tendencia sobre las diferentes caras de los canales del sustrato, presentó una mayor acumulación de material sobre el lado de incidencia perpendicular a la dirección de evaporación (cara del canal **a** -lado izquierdo-).

Las películas así obtenidas también se sometieron al tratamiento láser con tres diferentes valores de la fluencia del láser, 21, 27 y 34 mJ/cm^2 , la incidencia del haz del láser fue perpendicular al plano de la oblea. Los resultados del tratamiento se muestran en la figura 3.2.19.

En la figura 3.2.19 (a) se presenta la película irradiada con una fluencia de 21 mJ/cm^2 , en donde se puede apreciar que la muestra no sufre cambios además de ser completamente soluble en tolueno después del tratamiento por lo que se presenta la imagen antes del lavado.

Para la fluencia de 27 mJ/cm^2 , figura 3.2.19 (b), se puede apreciar un cambio significativo en la morfología de los agregados de fullereno, siendo esta insoluble en tolueno después del tratamiento. También se puede observar que la película presenta una asimetría en el ángulo de inclinación de los canales en donde el lado **a** contiene mayor cantidad de película correspondiente al mayor depósito de material debido al depósito con ángulo.

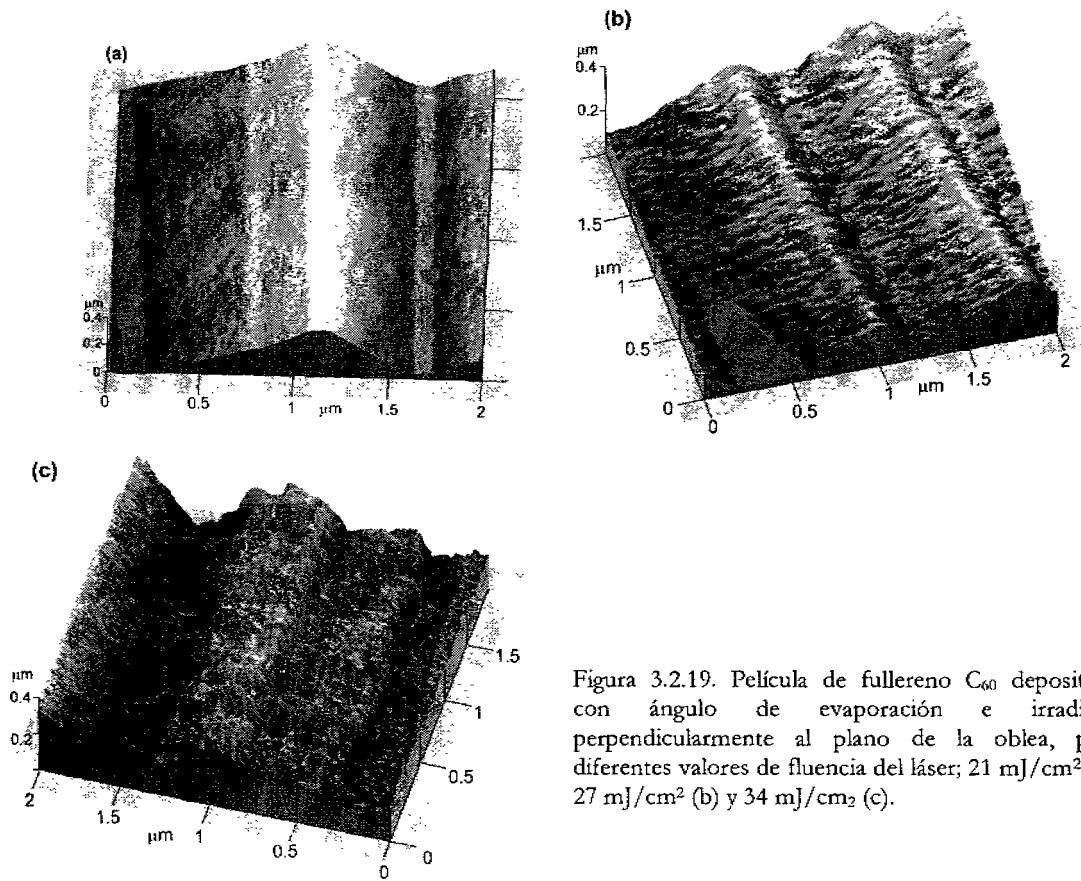


Figura 3.2.19. Película de fullereno C_{60} depositada con ángulo de evaporación e irradiada perpendicularmente al plano de la oblea, para diferentes valores de fluencia del láser; $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (a), $27 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (b) y $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (c).

Finalmente, como se esperaba, para el valor de la fluencia de radiación correspondiente a $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ la película es destruida, figura 3.2.19 (c), presentando una aparente alteración de la forma original del canal. No obstante la fluencia no es suficiente para modificar la forma del canal, se puede suponer que esta provoca una alteración en la distribución de la película.

En análisis de los resultados anteriores indica que la evaporación con ángulo no permite el depósito de la película sobre una sola cara del canal. Aunque si existe un mayor depósito sobre la cara frontal a la evaporación, no se evita el crecimiento de la película sobre la cara contraria por efecto de sombras. Esto puede ser atribuido a la débil interacción de la molécula de C_{60} con la superficie de InP, por lo que la molécula evaporada puede migrar sobre la superficie del sustrato antes de ser atrapada en un centro de nucleación.

Por lo anterior se plantea el tratamiento por radiación con ángulo para las películas depositadas por ambos métodos; con el sustrato perpendicular a la dirección de evaporación y con ángulo. Las películas serán tratadas con los tres valores de fluencia del láser que hasta ahora hemos utilizado: 21 , 27 y $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

En primer lugar se presentan las imágenes resultantes del tratamiento láser con ángulo sobre películas con depósito perpendicular a la superficie de la oblea.

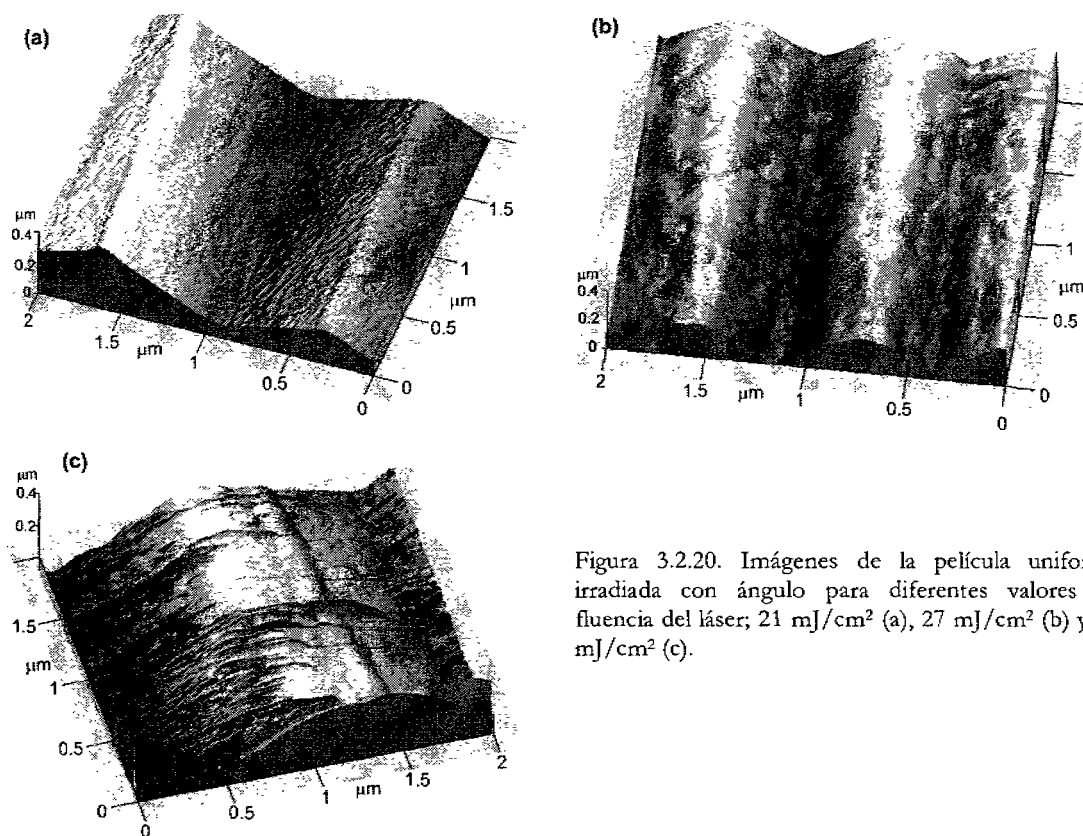


Figura 3.2.20. Imágenes de la película uniforme irradiada con ángulo para diferentes valores de fluencia del láser; 21 mJ/cm^2 (a), 27 mJ/cm^2 (b) y 34 mJ/cm^2 (c).

La figura 3.2.20 (a) presenta a la película irradiada con ángulo, con el haz incidiendo perpendicularmente sobre el lado del canal **a**, con una fluencia de 21 mJ/cm^2 en donde la película no sufre cambio alguno por el tratamiento. Sin embargo se puede apreciar que la irradiación modifica un poco la morfología de la película, al alterar ligeramente la forma de los agregados de fullereno. Cabe mencionar que se presenta la imagen después de la irradiación y antes de ser lavada con tolueno, debido a que ésta es completamente soluble y después de ser lavada desaparece completamente.

Para la fluencia del láser de 27 mJ/cm^2 , figura 3.2.20 (b), no se obtiene el objetivo deseado ya que la película es polimerizada sin importar el ángulo. Suponemos que, no obstante se tenga un efecto de sombra en la radiación sobre el lado del canal **b**, se presentan reflexiones del haz sobre este lado provocando su polimerización. El grado de polimerización que presenta el lado oscuro del canal no es definible debido a que se desconoce la fluencia de radiación que incidió en él.

En el caso del valor de fluencia de 34 mJ/cm^2 , figura 3.2.20 (c), se tiene que la película es dañada completamente sobre el lado del canal **a** en donde el haz incidía perpendicularmente, sin embargo se tiene que el lado **b**, en donde el haz no incidía, conserva la película de C_{60} aun después de lavar por 10 minutos en tolueno dentro del baño de ultrasonido, infiriendo una polimerización de este lado debido a reflexiones del haz.

Con base en los resultados anteriores se plantea un proceso diferente. Se depositan películas en donde la dirección de evaporación sea perpendicular a una cara del canal (a). No obstante no se genera el depósito selectivo, si se tiene un mayor depósito de película del lado deseado. Las películas así obtenidas se someten al tratamiento láser, con la dirección de incidencia perpendicular a la cara a, con el fin de polimerizar el lado escogido. Los resultados de este proceso se muestran en la figura 3.2.21. En esta etapa las películas se irradiaron con diferentes valores de fluencia del láser.

Como hasta ahora, los resultados esperados son los mismos que en los casos anteriores. En la figura 3.2.21 (a) presenta la muestra sin lavar en tolueno para la fluencia de $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ debido a que después de lavar se disuelve completamente. Para la muestra bajo una fluencia de radiación de $27 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ se aprecia un pequeño cambio en la morfología además de tener mejor definidos los agregados de fullereno. Las distintas etapas y cambios que sufre esta muestra al lavarla con tolueno, se presentarán mas adelante. Finalmente para la fluencia de $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ se tiene la destrucción de la película, aunado a que el barrido de la muestra por AFM no se estabiliza aun después de ser lavada en tolueno ya que el material que se encuentra en la superficie es una estructura diferente de carbono, como fue discutido en el capítulo anterior.

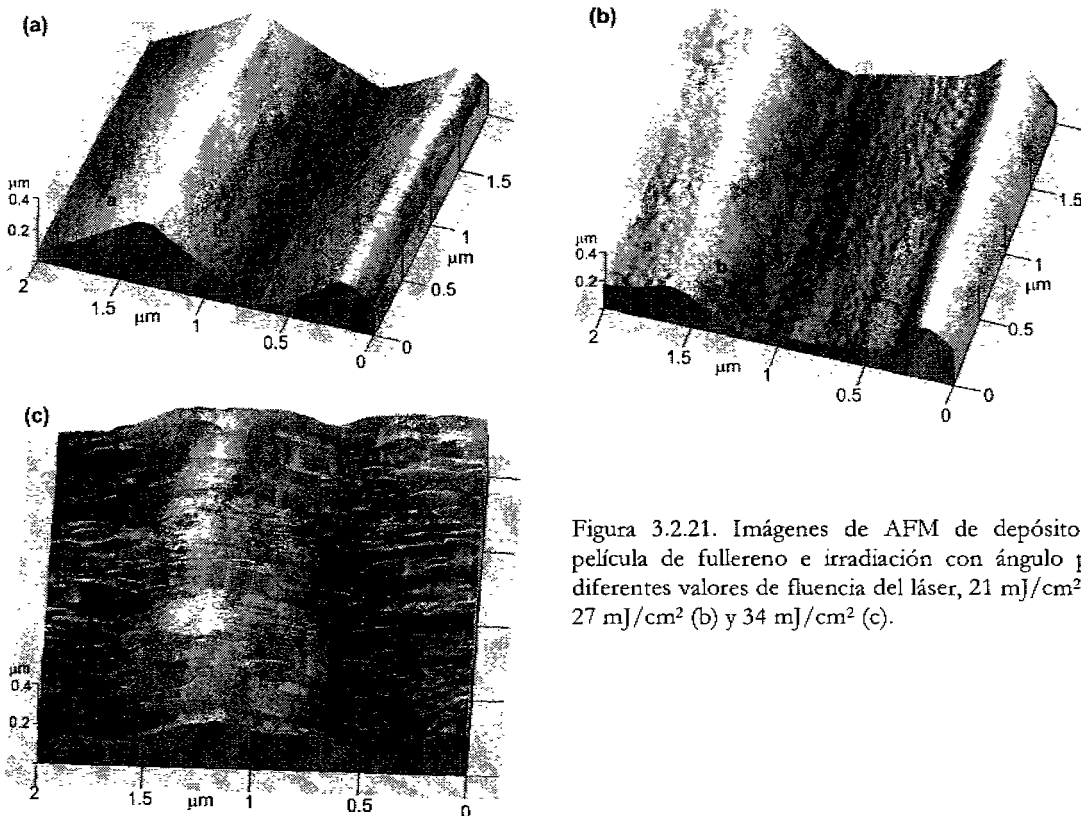


Figura 3.2.21. Imágenes de AFM de depósito de película de fullereno e irradiación con ángulo para diferentes valores de fluencia del láser, $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (a), $27 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (b) y $34 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (c).

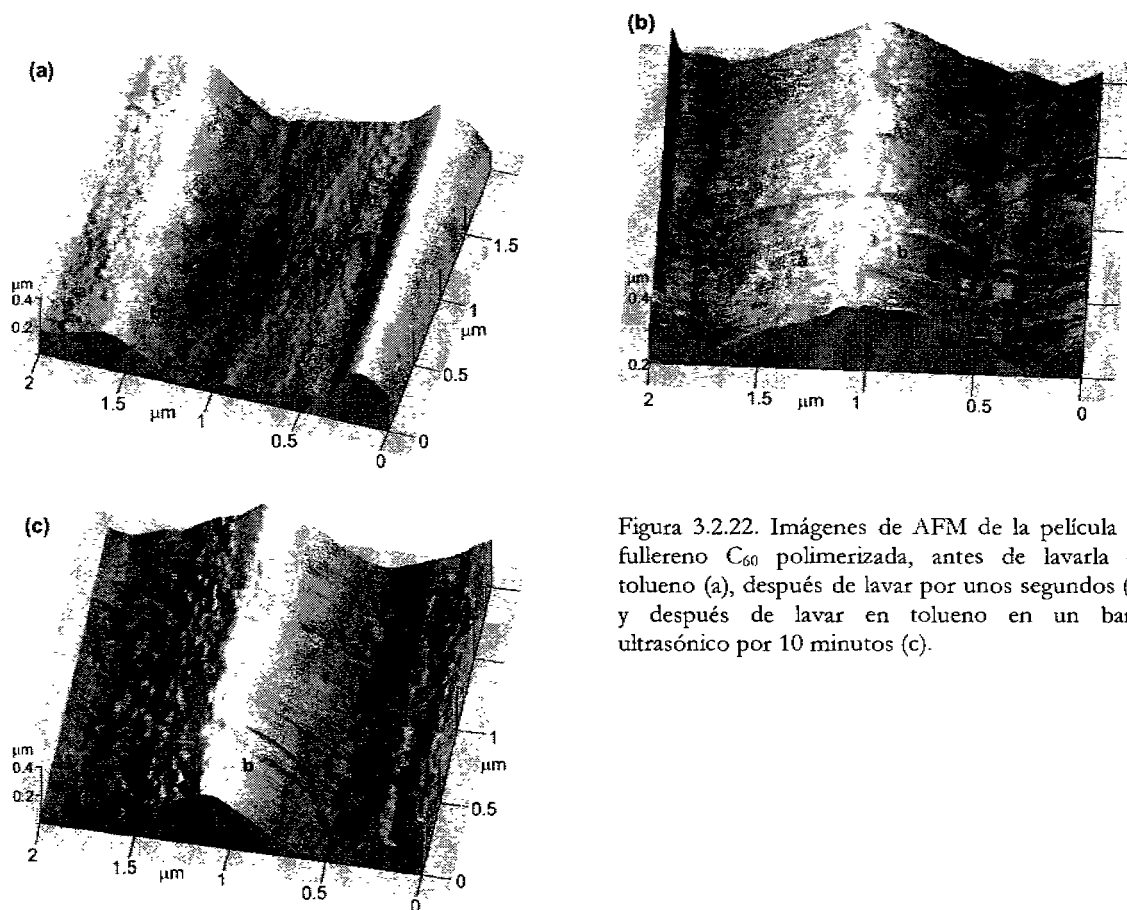


Figura 3.2.22. Imágenes de AFM de la película de fullereno C_{60} polimerizada, antes de lavarla en tolueno (a), después de lavar por unos segundos (b) y después de lavar en tolueno en un baño ultrasónico por 10 minutos (c).

En la figura 3.2.22 se presenta el proceso de lavado en sus diferentes etapas para la película que fue irradiada con una fluencia de $27 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. En la imagen se puede apreciar que la muestra después de ser lavada por unos segundos en tolueno, figura 3.2.22 (b), no pierde la película de fullereno del lado no depositado y no irradiado directamente, cara **b**, por lo que podemos decir que esta sección de la película fue polimerizada parcialmente. Sin embargo, al someter a la película a un lavado en tolueno en un baño ultrasónico por diez minutos, figura 3.2.22 (c), podemos ver que el lado izquierdo del canal (**b**) se limpia casi completamente, quedando únicamente la película sobre el lado **a** del canal. Para corroborar estos resultados se hicieron análisis de espectroscopía Raman e infrarrojo, pero, los equipos con los que se cuenta para estos análisis no pueden realizar un análisis de área menor a $1 \mu\text{m}$, correspondiente al área transversal efectiva del haz del láser de excitación, por lo que la señal obtenida no correspondía únicamente a la sección del canal deseado.

Con el fin de obtener información más específica del material que se encuentra depositado en ambas caras del canal decidió hacer Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) de estas muestras, junto con un análisis elemental en regiones pequeñas (20 nm) sobre la muestra.

La figura 3.2.23 presenta el análisis por SEM, presentando la imagen proveniente de los electrones secundarios. Sin embargo esta imagen no difiere mucho de la imagen topográfica de la misma muestra, figura 3.2.24, por lo que no podemos deducir que la técnica corrobore el depósito selectivo. En cuanto al análisis químico puntual realizado por EDS en el SEM, sobre el lado del canal marcado con la letra **a**, en ambas figuras, tenemos una presencia de carbono que varía entre el 10 y el 15 % de los materiales detectados. El análisis realizado en la zona marcada con la letra **b**, en donde se espera una ausencia de fullereno, el porcentaje detectado es menor al 3 %, y en algunas muestras se confunde con el error de la medición. Los materiales detectados son: Carbono C, Indio I, Fósforo P y Oxígeno O, en el que el indio y el fósforo ocupan alrededor del 85 %. No obstante este resultado, la presencia de carbono en la zona no deseada no nos permite confirmar categóricamente que el lado del canal denominado con la letra **b** no contenga fullereno C_{60} .

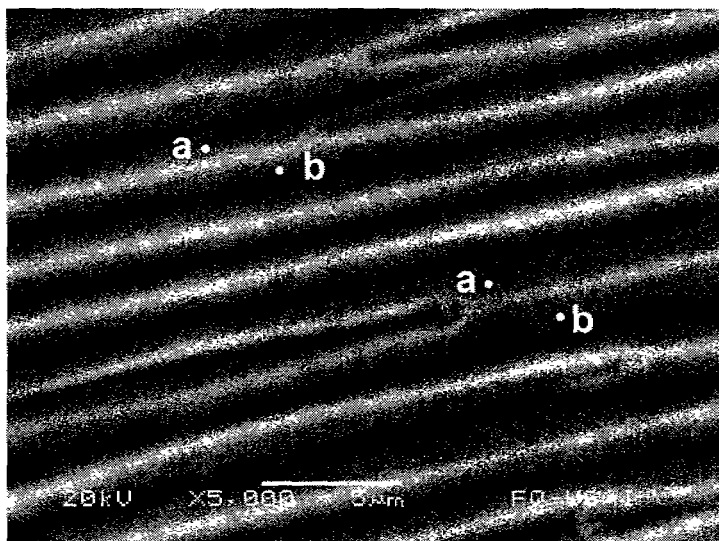


Figura 3.2.23. Imagen SEM correspondiente a los electrones secundarios.

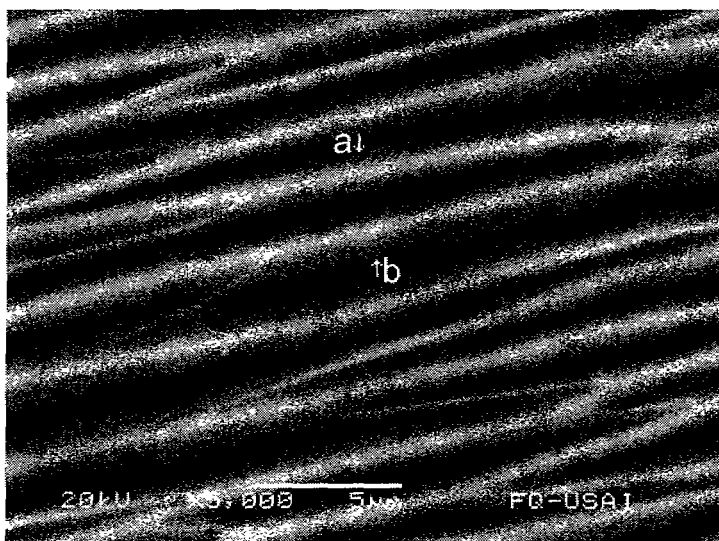


Figura 3.2.24. Imagen topográfica SEM.

Aunado a esto cabe mencionar que las muestras se analizaron después de dos semanas de haber sido tratadas. Las muestras que fueron sometidas al tratamiento láser presentan una cantidad de oxígeno que se encuentra dentro del rango de error de la medición. Por el contrario, el análisis de muestras que no fueron sujetas a ningún tratamiento presentan una cantidad de oxígeno que se encuentra dentro del 5%, por lo que podemos concluir que el tratamiento provoca que las muestras polimerizadas no absorban oxígeno, aun estando expuestas al medio ambiente.

Como conclusión final de esta sección, podemos decir que es posible la generación de patrones controlados de película de fullereno sobre sustratos con relieve. En el mismo sentido se comprobó que el tratamiento por láser permite el control del área polimerizada. Por otro lado el tratamiento de polimerización también ayuda a que la película se mantenga libre de oxígeno adsorbido.

3.3 POLIMERIZACIÓN POR FUNCIONALIZACIÓN CON 1, 8 OCTANO-DIAMINA

Uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación es disminuir la solubilidad de las películas delgadas de fullerenos en tolueno por medio de polimerización de las mismas. En el marco teórico se menciona la funcionalización de la molécula de fullereno con nonilamina, con el fin de aumentar la solubilidad de la molécula en Tolueno; no obstante este resultado es opuesto en su objetivo con el de este trabajo, hemos tomado los resultados como antecedentes, debido a que dicha funcionalización muestra que la reacción adiciona un promedio de 6 aminas por molécula de fullereno por medio de enlaces covalentes. Considerando este resultado se propone una polimerización de las películas de fullereno por medio de una funcionalización con la molécula 1,8 Octano-diamina.

Se determino el uso de la molécula 1,8 octano-diamina debido a que es una molécula de cadena lineal de 8 átomos de carbono con grupos amina en ambos extremos, lo que le permitirá unirse a dos moléculas de fullereno, ya sean estas primeras o segundas vecinas, generando un arreglo de entrelazamiento molecular, figura 3.3.1. Este proceso de polimerización se llevo a cabo en dos etapas; primero se funcionalizaron las moléculas de fullereno en polvo y después se llevó a cabo la misma reacción sobre las películas delgadas de C_{60} .

Ambas etapas del experimento se llevaron a cabo en el equipo de “Funcionalización en Fase de Gas” (figura 3.3.2) el cual se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Sensores del CCADET-UNAM. El quipo cuenta con dos reactores de 1 y 4 cm de diámetro por 20 cm de alto; una mantilla de calefacción para controlar la temperatura. Debido a que la mantilla solo calienta la base del reactor, se cuenta con mantas aislantes térmicas que envuelven las paredes del reactor; un medidor de bajo vacío, y, una bomba de bajo vacío que mantiene al equipo a una presión de hasta 0.1 Torr.

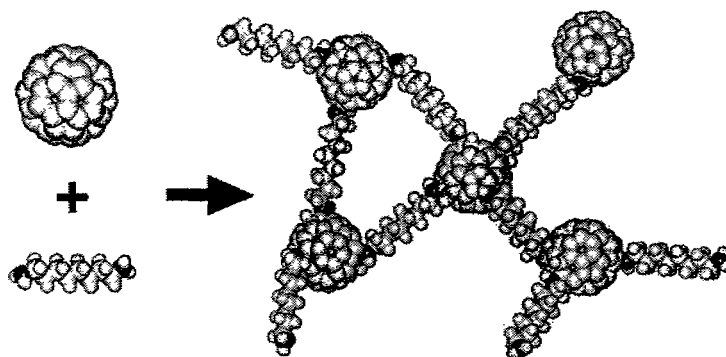


Figura 3.3.1. Enlaces entre moléculas de fullereno C_{60} “Cross-linking” con diaminas alifáticas

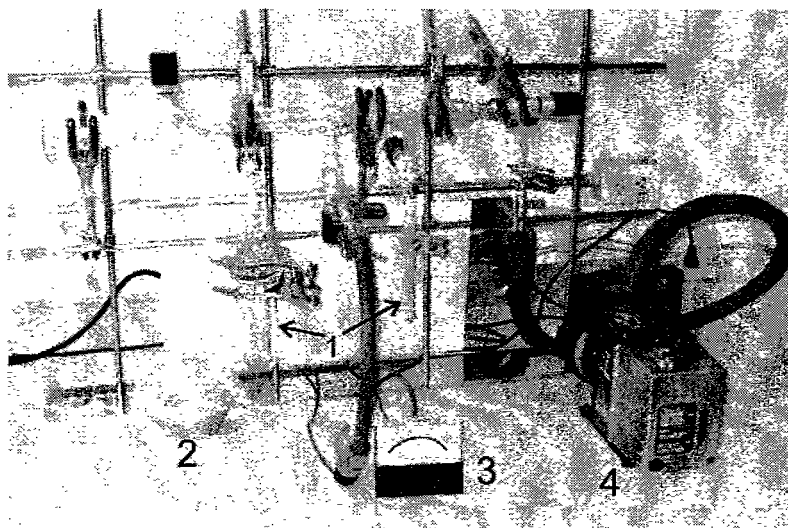


Figura 3.3.2. Equipo de funcionalización en fase de gas. 1) Reactores de funcionalización, 2) Mantilla de control de temperatura, 3) Medidor de vacío y 4) Bomba de vacío.

Para el proceso de funcionalización se utiliza 1, 8 octano-diamina de Aldrich a 98% de pureza. Primero se calienta el reactor a 120° C con la muestra dentro para desgasificarla, después colocan 3 mg del polvo de diamina dentro del reactor y se vuelve a hacer vacío hasta 0.1 Torr a temperatura ambiente. Después el reactor se calienta hasta 150° C con una rampa de calentamiento de 5° C por minuto. Cuando la temperatura del reactor llega a 120° C se cierran las válvulas para evitar que el vapor de diamina sea retirado por la bomba de vacío. Una vez que se alcanza la temperatura de reacción de 150° C, se mantiene el reactor a esta temperatura durante tres horas para que se lleve a cabo la reacción. Esta temperatura no solo genera la reacción, sino también permite minimizar el exceso de diamina físicamente absorbida en la muestra. Una vez terminada la reacción se vuelve a hacer vacío por una hora con el fin de extraer el vapor de diamina no reaccionado.

3.3.1. FUNCIONALIZACIÓN DE FULLERENO C_{60} EN POLVO

En este experimento, previo a la modificación de la película de C_{60} , utilizamos la técnica de derivatización en fase gaseosa en el reactor arriba mencionado. Este experimento se realizó como prueba de la posibilidad de la reacción entre las moléculas de C_{60} y diamina.

El análisis Termo-Gravimétrico (TGA) del polvo de fullereno C_{60} antes de la funcionalización presenta una pérdida de peso uniforme y pronunciada entre 550° y 650° C coincidiendo con la temperatura de evaporación del C_{60} a presión ambiente, figura 3.3.3 (a). El polvo funcionalizado de C_{60} comienza a perder peso de forma lenta entre los 300° C (figura 3.3.3 (b)) y hasta cerca de los 500° C, en donde la curva de pérdida de peso presenta una caída rápida indicando una descomposición del material hasta alrededor de los 650° C.

El análisis de infrarrojo IR de las muestras se realizó utilizando un espectrómetro 5SX FTIR de Nicolet. El espectro IR para el polvo del fullereno C_{60} derivatizado con 1,8 octano-diamina presenta cambios notables comparado con el espectro del polvo de C_{60} ; el cual presenta las cuatro bandas características a 526 , 576 , 1180 y 1425 cm^{-1} [3.9] que corresponden a los modos indirectos o silenciosos de vibración F_{1u} . El producto funcionalizado presenta una estructura química más compleja, por lo que además de las cuatro bandas características presenta varias bandas anchas e intensas, figura 3.3.4, cerca de 715 , 1096 (ν_{C-C}), 1643 (δ_{NH}), 2855 y 2922 (ν_{CH}) cm^{-1} . La región de 500 a 800 cm^{-1} es una región característica en la funcionalización de fullerenos por lo que nuevos rasgos IR se observan cuando la estructura del C_{60} es parcialmente deformada [1.18], como por ejemplo en la formación del entrelazamiento molecular [3.10]. En nuestro espectro se puede apreciar que además de la banda en 1425 cm^{-1} , debida a la vibración $C=C$, se presenta una nueva banda a 1383 cm^{-1} , la cual es un sello característico de la polimerización debido a su sensibilidad a las modificaciones de la molécula de C_{60} .

Una vez que se tiene el indicio de la polimerización por los resultados arriba mostrados junto a la prueba de insolubilidad en tolueno, se comenzó el proceso de polimerización de las películas de fullereno C_{60} .

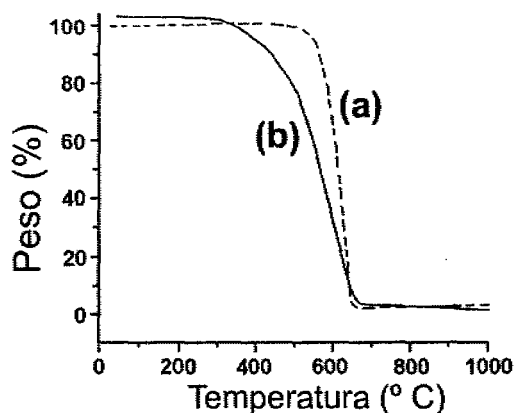


Figura 3.3.3. Curvas de TGA para fullereno C_{60} (a) y para fullereno funcionalizado con 1,8 Octano -diamina (b).

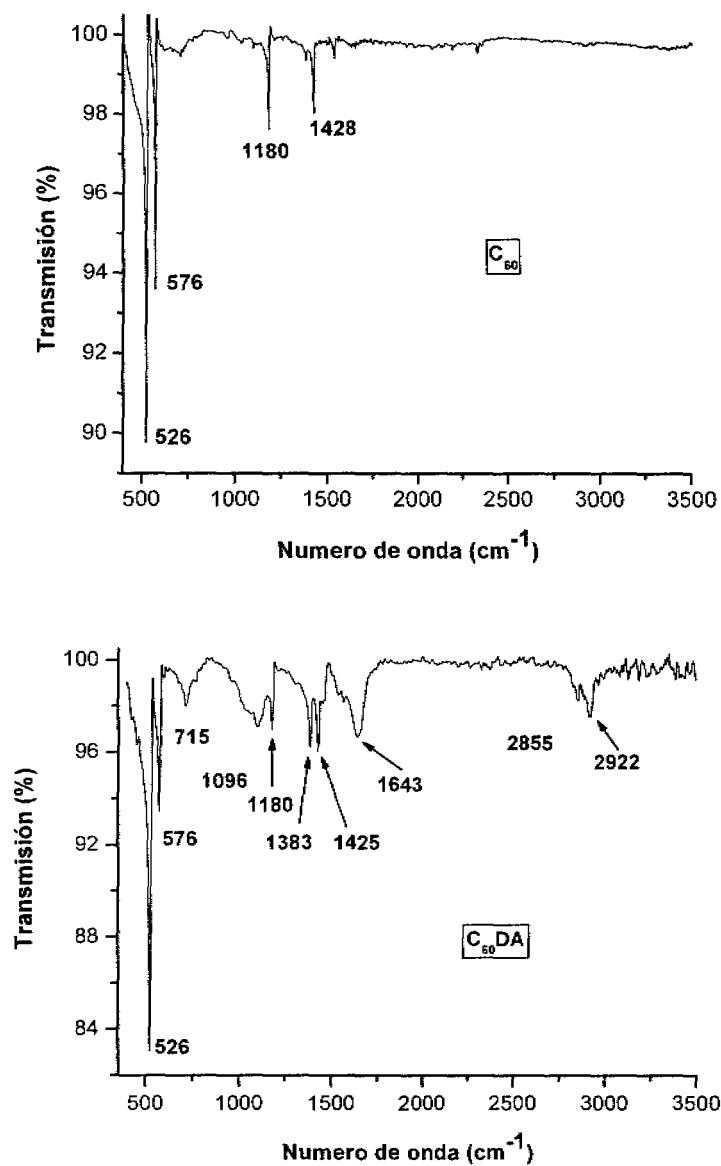


Figura 3.3.4. Espectro IR de Fullereno en polvo (C_{60}) y fullereno funcionalizado con 1, 8 octano diamina ($C_{60}DA$)

3.3.2. FUNCIONALIZACIÓN DE PELÍCULAS DE FULLERENO C_{60} .

Las películas utilizadas en esta etapa poseen las mismas características descritas en la parte de evaporación de películas: 100 nm de espesor, sobre silicio (Si) (100). Las películas se extrajeron de la cámara de evaporación e inmediatamente se sometieron a la etapa de funcionalización arriba descrita.

Los estudios de AFM (figura 3.3.5) muestran claras diferencias en la morfología de la película antes y después del tratamiento con diamina. Las muestras sin tratamiento están compuestas por agregados completamente definidos de C_{60} de un diámetro promedio de 50 nm. Dichos agregados se vuelven difusos después del tratamiento aunado a un suavizado de la morfología. Los cambios en la películas son atribuidos a un reacomodo de las moléculas de C_{60} debido al tratamiento térmico, a la generación de enlaces covalentes entre las moléculas y a que las moléculas de diamina pueden ocupar espacios entre los agregados de fullereno.

Como se puede esperar, el espectro IR de la película sin tratamiento (figura 3.3.6) exhibe las cuatro bandas características del fullereno a 527, 575, 1182 y 1428 cm^{-1} , correspondientes a las moléculas de C_{60} aisladas con simetría icosaédrica y con hibridación sp^2 [1.18, 1.29], aunado a que los componentes con un mayor contenido de sp^2 presentan un espectro IR relativamente más claro con bandas más intensas y agudas. Por otro lado el espectro IR de componentes con mayor contenido de sp^3 usualmente presentan bandas de menor intensidad. Como se puede ver en la figura 3.3.7 las intensidades de las bandas características decrecen en su intensidad después del tratamiento con 1, 8 octano diamina. La región característica de la funcionalización del fullereno se encuentra entre 500 y 800 cm^{-1} . Dentro de esta región podemos apreciar un reordenamiento de la banda entre 470 y 570 cm^{-1} , lo cual es indicador de una fuerte distorsión en la molécula de fullereno. Algunos rasgos característicos del espectro pueden aparecer en la región comprendida de 1000 a 2000 cm^{-1} debido a las vibraciones de C=C de la estructura de carbono, las cuales son sensibles a la polimerización de las moléculas de C_{60} [1.29].

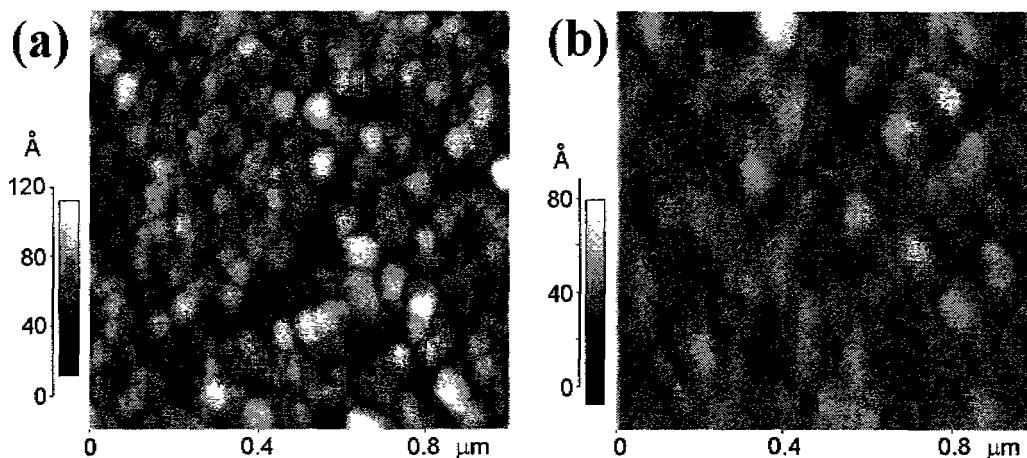


Figura 3.3.5. Película de fullereno C_{60} sobre Si, antes (a) y después del tratamiento con 1,8 Octano diamina (b).

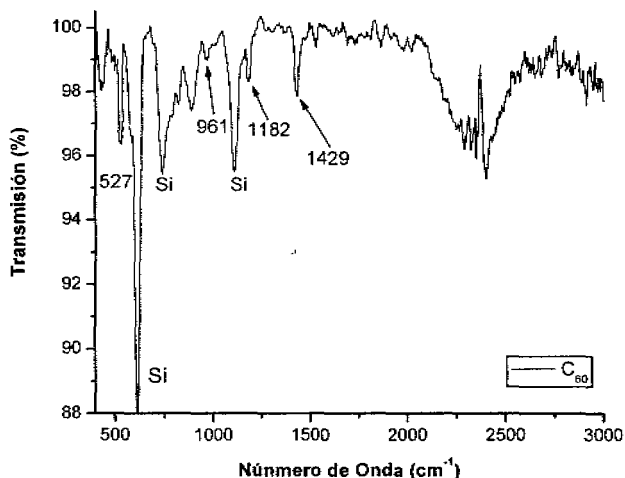


Figura 3.3.6. Espectro de IR para la película de fullereno C_{60} sin tratamiento.

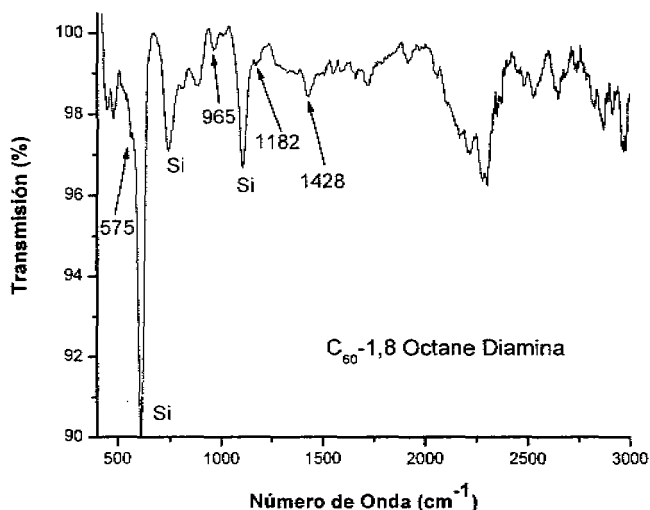


Figura 3.3.7. Espectro de IR para la película de fullereno C_{60} funcionalizada con diamina.

Los cambios que se pueden observar en el espectro de las películas de C_{60} modificadas por 1, 8 octano diamina son: la banda alrededor de $960\text{-}965\text{ cm}^{-1}$ se vuelve más intensa, una serie de bandas pequeñas aparecen entre $1250\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ indicando una disminución en la simetría de las moléculas de C_{60} al romperse su estructura ideal y permitiendo la formación de nuevos enlaces covalentes. Otro rasgo es la disminución de la intensidad y el ensanchamiento de la banda que es generada por las vibraciones de $C=C$ a 1428 cm^{-1} . Al comparar estos espectros con los generados por diferentes fases polimerizadas de C_{60} se revelan algunas similitudes con las estructuras de entrelazamiento reportadas por otros grupos [3.1] en donde la banda a 1428 cm^{-1} no desaparece totalmente, solo presenta una disminución de su intensidad, y la banda a 1182 cm^{-1} no aparece. Finalmente, sin considerar el ruido de fondo en el espectro, en la región de alta frecuencia se puede apreciar que la absorción IR a los 3000 cm^{-1} se incrementa debido a las vibraciones (ν_{CH}) de las terminales de la molécula 1, 8 octano diamina.

En el análisis Raman de las muestras se utilizó una longitud de onda de excitación de $\lambda=532$ de un equipo Termo-nicolet Almega Dispersive. El análisis fue realizado en aire a presión y temperatura atmosférica. En el análisis Raman de las muestras sin funcionalizar, figura 3.3.8 (a), se presentan claramente seis de los diez modos Raman activos intramoleculares a 272, 498, 714, 1430, 1467 y 1572 cm^{-1} , lo cual es consistente con la débil interacción intermolecular y la simetría icosaedral de la molécula de C_{60} aislada. Después del tratamiento con 1, 8 octano diamina encontramos una evidente reducción de la intensidad de algunas bandas, en particular aquellas que se encuentran a 250, 918, 1037 y alrededor de 1300, 1504 y 1572 cm^{-1} , figura 3.3.8 (b). Un comportamiento similar de la banda PP a 1469 cm^{-1} reportado por Karachevtsev [3.11] es atribuido a la reducción de la simetría de la molécula de C_{60} . En la región entre 1520 a 1660 cm^{-1} se observa un suavizado de la banda típica de la película de fullereno C_{60} , convirtiéndose en una banda completamente definida en 1572 cm^{-1} , correspondiente a la banda G de carbono desordenado con hibridación sp^2 [3.5]. El modo vibracional PP a 1469 cm^{-1} , es muy sensible a la polimerización de la molécula, sin embargo en nuestro caso sólo se detecto un pequeño corrimiento de esta banda, de 2 cm^{-1} , sin llegar a ser significativo. El ensanchamiento de la pequeña banda a 272 cm^{-1} puede ser explicado por la formación de modos vibracionales intermoleculares. Los cambios en espectro Raman de este tipo, son usualmente perceptibles en la región de 50-333 cm^{-1} para las películas de fullereno fototransformadas.

Derivado del análisis de los resultados anteriores podemos concluir que la funcionalización de las películas de fullereno C_{60} depositadas sobre sustratos de silicio (Si) reduce completamente la solubilidad de las mismas en tolueno. La insolubilidad de las muestras y el análisis arriba mencionado indican que la película se ha transformado a una fase sólida diferente de naturaleza polimérica.

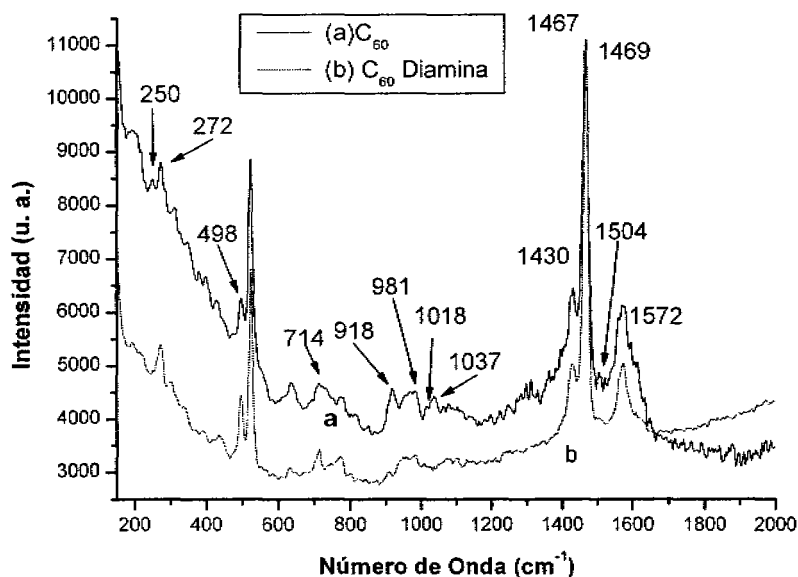


Figura 3.3.8. Espectro Raman para las películas de fullereno C_{60} sin tratamiento (a) y después del tratamiento con 1, 8 octano diamina (b).

Una comparación con los resultados reportados [1.29, 2.1, 2.5 y 2.11] nos permite afirmar que la película de fullereno fue polimerizada. El mecanismo propuesto para esta polimerización es el denominado por entrelazamiento (cross-linking) de las moléculas, la validación de este modelo se sustenta en el trabajo realizado por Basiuk [1.30]. En dicho trabajo se analiza el comportamiento de la reacción de las moléculas de fullereno con nonilamina. Al ser llevada a cabo la misma reacción con diaminas lo que se prevé es que ambas terminales de la amina se enlacen covalentemente con moléculas de C_{60} , generando el mecanismo de entrelazamiento vía diaminas.

Un resultado de igual importancia es que este método de polimerización se lleva a cabo en un ambiente libre de solventes, lo cual lo hace químicamente limpio.

En el mismo sentido el proceso desarrollado aumenta en un alto grado la viabilidad de las aplicaciones debido a que las condiciones de la reacción son totalmente controlables aunado a las bajas limitantes en cuanto a las dimensiones de las muestras requeridas.

4 Propiedades Ópticas y Electrónicas

Dado que uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación, es la polimerización de películas delgadas de fullereno, que se ha logrado por métodos distintos en su naturaleza, el siguiente paso es caracterizar los productos obtenidos en algunas de sus propiedades.

En relación con las propiedades ópticas del material, es importante mencionar que existe una gran discrepancia entre los datos que se han publicado en el tema, para lo cual se pueden subrayar las siguientes razones. Primero, la magnitud de la señal de fotoconductividad se reduce en varios órdenes de magnitud por la presencia de oxígeno, el cual sirve como centro de atracción para las cargas. Segundo, los efectos de fotoconductividad son persistentes, lo cual es debido a que el tiempo de relajación de los portadores se puede extender por días. Este tiempo tan largo debe de ser tomado en consideración cuando se usan pulsos de luz para la fotoexcitación y la detección. Tercero, un exceso en las intensidades de iluminación permite una fototransformación de las películas durante el proceso de medición. Finalmente, las medidas de fotoconductividad presentan alta sensibilidad al grado de cristalinidad y a la concentración de defectos [3.12, 3.13].

Las muestras libres de oxígeno tienen una mayor eficiencia ($\approx 55\%$) la cual está definida por el número de portadores foto-generados por fotón absorbido. Esta eficiencia es atribuida al tiempo de vida largo de los portadores excitados en el C_{60} , pero puede ser reducida en varios órdenes de magnitud debido a la cantidad de oxígeno captado, ya que los electrones son fácilmente atrapados en los sitios octaédricos intersticiales ocupados por las moléculas de oxígeno absorbidas, aumentando las trampas superficiales para la recombinación hueco-electrón.

En cuando a las propiedades de las películas de fullereno después de los tratamientos realizados en ellas, se espera una disminución en la conductividad de la película. Para el mecanismo de adición cíclica, la disminución es propuesta por el cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 de los átomos que se enlazan. Con respecto al mecanismo de entrelazamiento, las moléculas de diamina generan puentes de enlace y aportan un par de electrones pertenecientes a la molécula de nitrógeno, sin embargo, la diamina utilizada es de cadena alifática, lo que disminuye la conductividad.

Para la preparación de una muestra para medidas de fotoconductividad, se deposita una película de fullereno de al menos 100 nm sobre vidrio con una precubierta de electrodos de oro o plata. Sobre la película de fullereno se deposita una capa semitransparente de electrodos de aluminio aproximadamente de 20 nm, la cual permitirá tomar medidas de fotoconductividad y de conductividad en obscuridad. Al ser aplicado un voltaje a los electrodos superiores mientras que los inferiores se encuentran conectados a tierra. Con este fin, en nuestro caso trabajamos con películas de 120 nm de espesor, para que los electrodos tengan un espesor menor en proporción con la película y no alejarnos del espesor de 100 nm con el cual se han hecho todos los análisis.

Los estudios de las propiedades electrónicas de las películas modificadas se realizaron en colaboración con La Academia de Ciencias de Ucrania en el Instituto de Física de Semiconductores.

Los estudios realizados por elipsometría se llevaron a cabo con una fuente de excitación proveniente de un láser He-Ne de $\lambda=632.8$ nm, obteniendo los valores que se presentan en la tabla 4.1 para el índice de refracción (n), para el coeficiente de extinción (k) y para el espesor (d); en donde la película de fullereno C_{60} sin tratamiento se denomina como C_{60} , la película funcionalizada con 1, 8 octano diamina como C_{60} -DA y la película fotopolimerizada como C_{60} -UV.

Muestra	n	k	d (nm)
C ₆₀	2.03	0.09	120
C ₆₀ -DA	1.96	0.09	120
C ₆₀ -UV	1.99	0.11	119

Tabla 4.1 Parámetros ópticos para películas de fullereno C₆₀ con diferentes tratamientos.

Para el análisis de las propiedades ópticas de las películas polimerizadas, se presenta el diagrama para las transiciones ópticas de absorción y emisión (figura 4.1). En donde la transición HOMO-1→LUMO corresponde a los niveles $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$ y la transición HOMO→LUMO+1 correspondiente a la transición $h_u \rightarrow t_{1g}$ obtenidos del modelo de Orbitales Moleculares de Hückel. En el caso de que las películas fueran cristales moleculares ideales, las propiedades ópticas de las mismas podrían ser calculadas directamente de la función compleja de dieléctrico óptico: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [N(\omega)]^2 = [n(\omega) + ik(\omega)]^2$. Al no ser nuestras películas de fullereno cristalinas, las interacciones moleculares no se presentan en la función de onda electrónica molecular. Por lo que las moléculas de fullereno interactúan con otras por medio de interacciones eléctricas dipolo-dipolo, lo cual introduce una corrección de campo eléctrico local.

Los espectros de la densidad óptica $D = -l_g T$ en donde T es la transmisión óptica (figura 4.2), muestran la disminución general de la absorción para las películas polimerizadas en la región de $E=2.5-4.1$ eV, pero las propiedades espectrales generales, que son características de la molécula de C₆₀, se mantienen sin cambios [3.14]. El máximo localizado a 2.7 eV está relacionado con las transiciones permitidas $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$ y $h_u \rightarrow t_{1g}$, además de sufrir un pequeño corrimiento al azul. Por otro lado la banda a 3.6 eV está relacionada con las transiciones permitidas del dipolo de las moléculas de C₆₀ $h_g, g_g \rightarrow t_{1g}$ [3.15, 3.16]. Después de la transformación de la muestra, las bandas asociadas con estas transiciones ópticas presentan un ensanchamiento y una disminución de la intensidad de los picos. El ensanchamiento es atribuido al entrelazamiento aleatorio entre las moléculas de fullereno, lo cual puede remover la degeneración de los niveles de energía electrónicos [3.16].

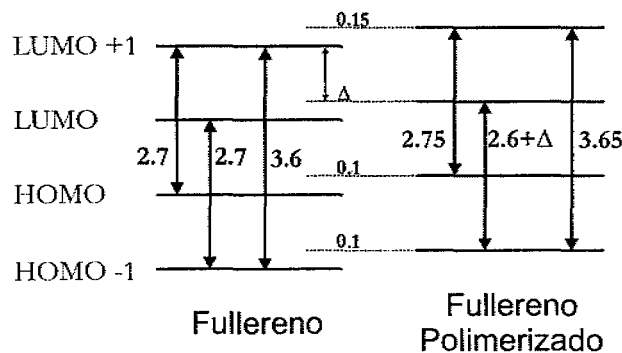


Figura 4.1. Diagrama esquemático de los estados electrónicos y de las transiciones ópticas para películas de fullereno sin tratamiento y polimerizadas.

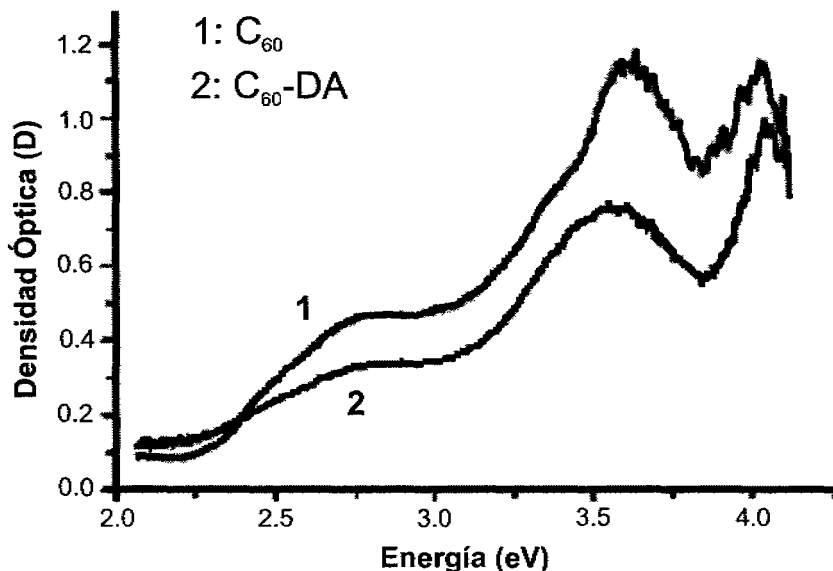


Figura 4.2. Densidad óptica de la película de C₆₀, antes de tratamiento (1) y después de polimerizar con 1, 8 Octano diamina (2).

En cuanto a los espectros de fotoluminiscencia se encuentra que las películas después de ambos tratamientos presentan la misma respuesta, marcando que en el caso de la película funcionalizada la intensidad de la respuesta de fotoluminiscencia es mayor. El análisis de los espectros muestran el máximo principal a 1.68-1.69 eV, figura 4.3 (b1), correspondiente a la transición del estado t_{1g} al estado base. Relacionado con los modos de emisión de la molécula de fullereno aislada, esto es debido a que la película de C₆₀ en esta etapa se estabiliza con enlaces Van der Waals [3.14]. Para este máximo los espectros se pueden descomponer como la suma de 4 componentes Gaussianas, lo cual permite determinar la energía de los modos posibles de vibración que son permitidos. El máximo a 1.603 eV, corresponde al modo de vibración $\nu_4(F_{1u}) + \nu_3(H_u)$ el cual sufre un corrimiento al rojo de 0.025 eV con respecto a la energía del mismo modo de la molécula aislada, en el mismo sentido el máximo correspondiente a la energía de 1.505 eV se relaciona con el modo $2\nu_4(F_{1u})$ y con un corrimiento de 0.032 eV. El análisis de tales descomposiciones demuestra que durante la polimerización por funcionalización (figura 4.3 b2), los modos de vibración sufren un pequeño corrimiento al rojo. Esto es consistente con el mismo corrimiento presentado en la luminiscencia debida a la oligomerización, es decir, monómero \rightarrow dímero, dímero \rightarrow trímero, así sucesivamente [3.16]. En el mismo sentido durante el proceso de polimerización por radiación, los modos de vibración sufren los mismos cambios, aunando al hecho de que el modo $2\nu_4(F_{1u})$ (1.5 eV) desaparece.

Para las mediciones de las propiedades espectrales por reflexión y transmisión se utilizaron películas de fullereno sobre (Si) y sus testigos depositadas sobre vidrio, en el intervalo de $\lambda=0.4-1.2 \mu\text{m}$. Las medidas de fotocorriente se realizaron en corto circuito de diodos Shottki.

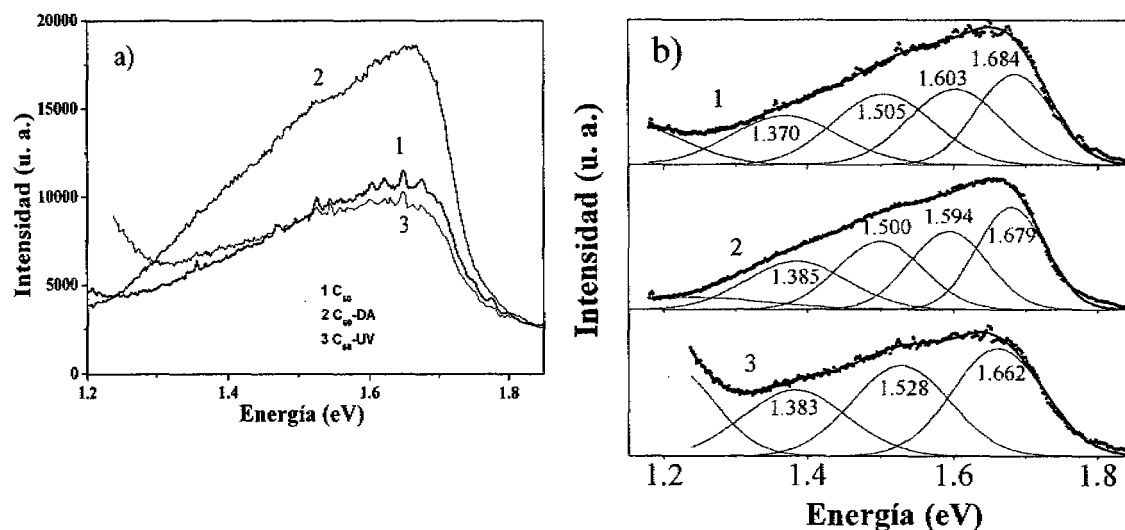


Figura 4.3. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de C_{60} . Sin tratamiento (1), funcionalizada con 1, 8 octano diamina (2) y fotopolimerizada con radiación UV (3), (a). Descomposición de los espectros de fotoluminiscencia en cuatro componentes gaussianas indicando las energías de los modos de vibración que se presentan en las películas (b).

Dichas estructuras fueron elaboradas a través del depósito de una capa semitransparente de oro (Au) de 20 nm (directamente sobre la película, ó sobre una subcapa de cromo de 2 nm para mejorar la adherencia), sin calentamiento de sustrato, aplicando una mascarilla con un diámetro de apertura de 1.3 μm . Los contactos óhmicos de indio (In) se hicieron sobre el lado opuesto de la muestra de Si (espesor 300 μm), generando la estructura Au/Cr/ C_{60} /Si. Las medidas fueron realizadas con un espectrómetro MDR-3 con un fotomultiplicador FEU-100, la fuente de excitación fue un láser de Argón operado con $\lambda=496.5$ nm.

En la figura 4.4, se presentan los espectros de la fotocorriente de corto circuito para las estructuras Au/Cr/ C_{60} /Si, realizando las mediciones en la parte central iluminada y obscureciendo totalmente el resto de la superficie.

En cuanto al análisis de los espectros, se tiene que la generación de fotocorriente en la muestra funcionalizada con 1, 8 octano diamina es menor que en la película sin tratamiento. Lo anterior debido a que la absorción de la película es menor (figura 4.2) en la región 2.5-4 eV y que los fenómenos radiativos (fotoluminiscencia) se presentan en mayor intensidad en la película con diamina en la región 1.2-1.8 eV (figura 4.3). El máximo de fotocorriente para la energía de excitación de 2 eV corresponde a una mayor absorción y a la generación de fotoportadores electrón-hueco (ver página 26) [1.40].

Aunado a lo anterior, cabe mencionar que la adición de la molécula de diamina genera un incremento en la densidad de centros de recombinación generando una inhibición en la cantidad de fotoportadores. En el mismo sentido, el mecanismo de enlace debido a la radiación también genera un incremento en los centros de recombinación, por lo que la intensidad de la fotocorriente se ve afectada. Del análisis del espectro se tiene que; el máximo principal de la fotocorriente se encuentra en 1.40 y 1.37 eV para la película sin tratamiento y para la irradiada

respectivamente. Dicho corrimiento al rojo es interpretado por un cambio en la estructura de la red [3.17]. Los máximos relativos localizados a 1.87 y 2 eV solo sufren cambio en su intensidad, denotando un aumento en la intensidad de los centros de recombinación provocando un aumento en la velocidad de recombinación.

De lo anterior podemos inferir que la generación de fotocorriente, en las películas polimerizadas, se encuentra limitada por los fenómenos radiativos y el aumento en la velocidad de recombinación en las fronteras de separación debida al proceso de polimerización.

Los estudios realizados muestran que las propiedades ópticas no sufren cambios significativos debido al tratamiento, únicamente se aumenta la absorción en la región del espectro de longitud de onda corta.

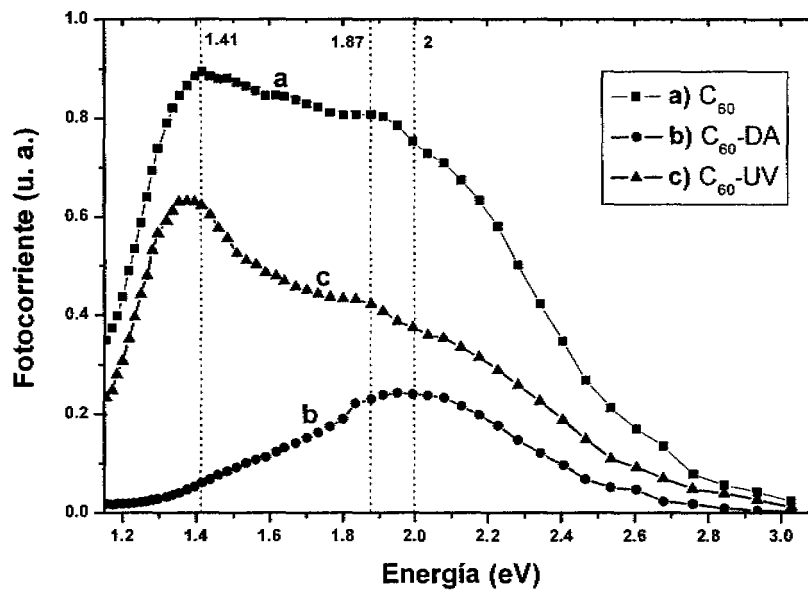


Figura 4.4. Espectros de fotocorriente para las películas de fullereno C_{60} sin tratamiento (a), y modificadas por, funcionalización con 1, 8 octano diamina (b) y por radiación UV (c).

5 Conclusiones

El presente estudio se compone de dos etapas principales; 1) *la obtención de películas delgadas de fullereno C₆₀*, 2) *la modificación físico-química de las películas de fullereno (polimerización) por radiación UV y funcionalización con diamina y su caracterización*. Para cada caso se han descrito conclusiones parciales de los estudios realizados en dichas etapas, sin embargo, es de especial importancia englobar el desarrollo del estudio de los fullerenos que se ha llevado a cabo.

1) *Instrumentación y control del depósito de películas delgadas de fullereno C₆₀*

- Se obtuvieron depósitos de las películas de fullereno en los que el control del espesor presentaba un error menor al 5%, así como una uniformidad mayor al 95% para películas de área de 2.5 cm², tanto en la morfología como en el espesor. La rampa de calentamiento de evaporación permite asegurar una pureza mayor al 99% de la película de fullereno.

2) *Modificación (polimerización)*

Fotopolimerización por medio de radiación UV.

Los análisis realizados nos permiten concluir que se han caracterizado por primera vez los cambios estructurales en películas delgadas de fullereno C₆₀ debida a radiación láser UV, Dicha comparación se realizó con medidas de fotoacústica en tiempo real, con resultados obtenidos por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), de espectroscopía Raman y de Infrarrojo (IR) y de espectroscopía de masa (MALDI-TOF):

- Se comprobó la polimerización por radiación proveniente de una lámpara de mercurio (Hg), disminuyendo la solubilidad de la película en tolueno.
- Se determinó el intervalo de fluencia de la radiación de 22-30 mJ/cm² para el cual la fotopolimerización de la película es óptima. En este intervalo, la película de fullereno es transformada a una fase polimérica por medio del mecanismo de adición cíclica 2+2. Esto genera enlaces covalentes entre las moléculas y disminuye la solubilidad de la película en tolueno.

- Se encontró que para radiación con una fluencia menor a 22 mJ/cm^2 , la película no sufre cambios estructurales, los únicos cambios presentes son en la morfología. Debido a que la energía aportada por la radiación sólo promueve el reacomodo de las moléculas de fullereno, se genera una mejor definición de los agregados de fullereno que forman la película.
- Para fluencias mayores a 30 mJ/cm^2 , se observa que las moléculas de fullereno son fracturadas provocando que la película presente una fase de carbono diferente. El análisis muestra que para la radiación de 34 mJ/cm^2 , en particular, esta nueva fase de carbono contiene un elevado porcentaje de carbono amorfo con hibridación sp^3 (ta-C: tetra amorphous carbon).
- El proceso permite polimerizar áreas previamente seleccionadas.
- Se generó un patrón en el que se controla completamente la presencia de película de fullereno fotopolimerizada sobre las caras específicas de canales por medio del depósito e irradiación con ángulo.

Los valores de la fluencia de radiación obtenidos en el presente trabajo hacen posible el control del proceso de fototransformación de las películas de fullereno, regulando con un buen grado de certeza la naturaleza química de las fases de carbono generadas.

Funcionalización con 1, 8 octano diamina:

- Las moléculas de fullereno son unidas por la molécula de diamina generando una polimerización por el mecanismo de entrelazamiento. Esto disminuye la solubilidad de la película en tolueno al generar enlaces covalentes.
- Se desarrolló un proceso de funcionalización de películas de fullerenos libre de solventes (química verde).
- El proceso de funcionalización no restringe el área de polimerización al llevarse a cabo en fase de gas.

Propiedades opto-electrónicas de las películas polimerizadas:

- La polimerización (por ambos métodos) no provoca cambios en el índice de refracción (n), ni en el coeficiente de extinción (k).
- De lo anterior podemos inferir que la generación de fotocorriente, en las películas polimerizadas, se encuentra limitada por los fenómenos radiativos y el aumento en la velocidad de recombinación en las fronteras de separación debida al proceso de polimerización.
- Los estudios realizados muestran que las propiedades ópticas no sufren cambios significativos debido al tratamiento, únicamente se aumenta la absorción en la región del espectro de longitud de onda corta.

6 Apéndices

APÉNDICE A

Materiales y equipo

Reactivos

- Fullereno C₆₀ (Mer Corp. De 99.5% de pureza).
- 1, 8 Octano diamina (Aldrich, 98% pureza).
- Tolueno (Aldrich, 98% pureza).
- Acetona (Aldrich, 99% pureza).
- Propanol (Aldrich, 99% pureza).

Sustratos

- Silicio (Si), orientación (100), tipo n, resistividad 1-20 (Ohm/cm) y dopado con fósforo.
- Fosforo de Indio (InP), orientación (100), tipo n, resistividad $>10^7$ Ohm cm y dopado con azufre (S).

Instrumentos analíticos.

Equipo de evaporación. Cámara principal de vacío de 6 dm³ con un vacío máximo de 3×10^{-8} Torr,

Equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM) AutoProbe CP de Park Scientific Instruments, operado en modo de contacto. El barrido de las muestras se realizó entre 1 y 5 μm usando un cantilever con una constante de fuerza de 0.05 N/m y con una frecuencia de resonancia de 22 kHz.

Lámpara de Mercurio (Hg) de 300 W de potencia.

Láser de Excímero

Láser pulsado de excímero (Kr-F) marca Compex102 de Lambda Physik, operado a 248 nm con frecuencias de 1 a 10 Hz, y un ancho de pulso de 30 ns FWHM, con un área efectiva del haz de 2.54 cm²

El láser de excímero toma su nombre debido a la generación de excímeros (molécula diatómica con una energía mayor al estado base) que se presentan durante la operación del láser. Los excímeros más importantes son gases de sales de halógeno, como F_2 , ArF, KrF, XeCl, y XeF, con los que se operan láseres de UV en distintas líneas espectrales entre 157 y 351 nm. En este tipo de láseres la fuente de excitación es una descarga de alto voltaje entre dos electrodos que transfiere la energía al gas de excímero. Para obtener una descarga controlada, el gas del láser debe ser preionizado, es decir que debe existir una densidad suficientemente alta de moléculas libres cargadas entre los electrodos. Los procesos de preionización y la descarga principal deben estar perfectamente sincronizados. La descarga de alto voltaje dura aproximadamente 50 ns produciendo la inversión de población dentro de la cavidad del láser. Del mismo modo la descarga principal antes mencionada activa el *thyatron* el cual es un tubo que consta de una diferencia de potencial que actúa como un interruptor electrónico para la emisión del láser.

Atenuador para radiación ultravioleta (UV) de Newport modelo 935-10.

Osciloscopio digital de Tektronix modelo TDS 524A

Equipo de infrarrojo:

Espectrómetro Nexus 670 FTIR de Thermo-Nicolet, equipado con un microscopio Olympus BX52. Se utilizó un objetivo Olympus x10 (N.A. =0.25) para enfocar la muestra y un colector de reflexiones internas, en el modo de reflexión en micro-IR.

Equipo de espectroscopía Raman:

A: Espectrómetro Renishaw 1000 Micro-Raman, equipado con un microscopio Leica (DM LM). Se utilizó un objetivo x10 para enfocar el haz del láser sobre la muestra (con un diámetro del área efectiva de $\sim 10 \mu\text{m}$) y para coleccionar la luz dispersada en una configuración de 180° de backscattering. La luz dispersada fue coleccionada por una cámara CCD enfriada termoelectricamente a -70°C . El espectrómetro cuenta con una rejilla (600 líneas/mm) para resolver la radiación dispersada y un filtro notch para bloquear la luz Rayleigh. La abertura del monocromador fue de 60 mm. Los espectros Raman fueron acumulados por más de 40 segundos con una resolución mayor a 4 cm^{-1} . La fuente de excitación fue de 830 nm proveniente de un láser Nd:YVO₄ incidiendo sobre la muestra con una potencia de $\sim 15 \text{ mW}$.

B: Espectrómetro Almega XR Dispersive Raman, equipado con un microscopio Olympus BX52. Se utilizó un objetivo Olympus x10 (N.A. =0.25) para enfocar el haz del láser sobre la muestra (con un diámetro del área efectiva de $\sim 3 \mu\text{m}$) y para coleccionar la luz dispersada en una configuración de 180° de backscattering. La luz dispersada fue coleccionada por una cámara CCD enfriada termoelectricamente a -50°C . El espectrómetro cuenta con una rejilla (2400 líneas/mm) para resolver la radiación dispersada y un filtro notch para bloquear la luz Rayleigh. La abertura del monocromador fue de $50 \mu\text{m}$. Los espectros Raman fueron acumulados por más de 25 segundos con una resolución mayor a 2 cm^{-1} . La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser Nd:YVO₄ incidiendo sobre la muestra con una potencia de $\sim 8 \text{ mW}$.

Espectrómetro de masas: equipo AUTOFLEX II MALDI-TOF, de Bruker Daltonics con una fuente de $\lambda=337 \text{ nm}$.

APÉNDICE B

Depósito de películas de fullereno

El depósito de las películas se realiza en una cámara de vacío de 6 dm³, con el siguiente equipo auxiliar, figura A1:

- Turbo-Pack para vacío marca Pfeiffer-Balzers modelo TCP 040
- Compresor refrigerante para trampa fría de condensación de gases (no se aprecia en la imagen).
- Analizador de Gases (Espectrómetro de masas) marca Metex, modelo: DYCOR QUADRUPOLE GAS ANALYZER M-100.

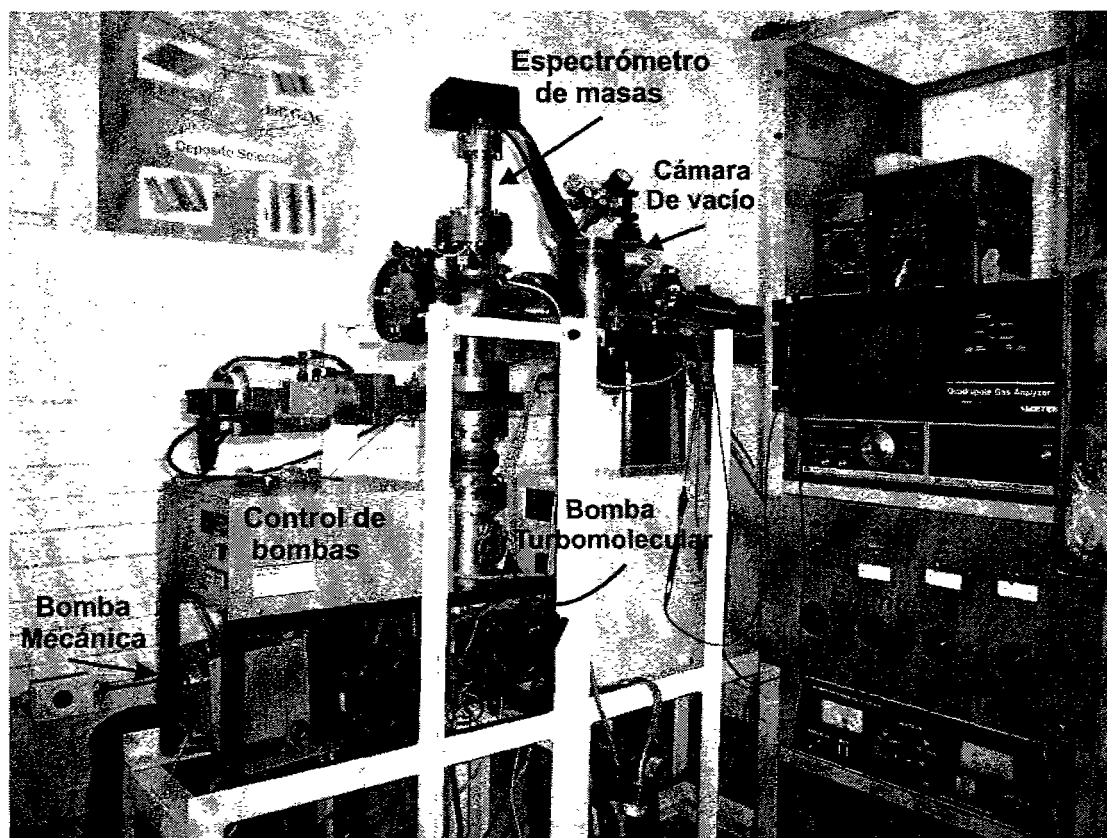


Figura A1 Equipo de evaporación de películas de fullereno.

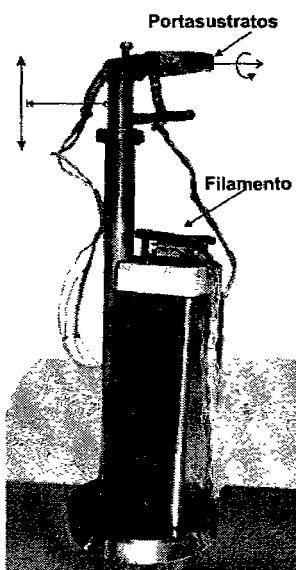


Figura A2. Soporte y filamento para evaporar películas de fullereno, con movimiento vertical.

Para la evaporación se diseñaron y fabricaron las siguientes piezas en acero inoxidable, figura A2:

- Base para filamento de tungsteno.
- Soporte para porta substratos.
- Porta substratos con capacidad de sujeción de muestras de hasta 4 x 4 cm
- Termopares tipo J para control de temperatura en filamento y porta substratos.

Estas piezas permiten un control de la distancia entre el filamento y la muestra de entre 2 y 20 cm. el control del ángulo del depósito con respecto al eje normal de evaporación tiene una resolución de 5°. Las fuentes de voltaje y los termopares, en contacto con la muestra y el filamento, proveen un control de temperatura de ± 2 ° C en el sustrato y en el filamento (independientes entre si).

En este trabajo, la evaporación se maneja en un vacío dinámico inicial (antes de la evaporación) de 6×10^{-7} Torr llegando hasta 3×10^{-6} Torr durante la evaporación. La rampa de calentamiento del filamento que contiene al fullereno fue de 5° por minuto hasta que se alcanza la temperatura de evaporación del material de 250° C. Una vez alcanzada la temperatura, el filamento se mantiene a una temperatura casi constante aumentando únicamente 10° C durante el tiempo en que dura la evaporación. La distancia entre el filamento y la muestra se mantuvo constante a 12 cm. Y en cuanto a la temperatura del sustrato, se realizaron dos tipos de depósitos uno con el sustrato a temperatura ambiente y otro a 100° C. Bajo estas condiciones la tasa de crecimiento de las películas es de 10 nm por minuto, y se decidió trabajar con películas de 100 nm de espesor con un error de ± 3 nm en toda el área de la muestra, aproximadamente de 1 cm². Con estos parámetros se generaron películas bajo diferentes condiciones: con dos sustratos diferentes Si (100) y InP (100) y con dos temperaturas diferentes 23° C (temperatura ambiente) y 100° C (temperatura controlada) figura A3.

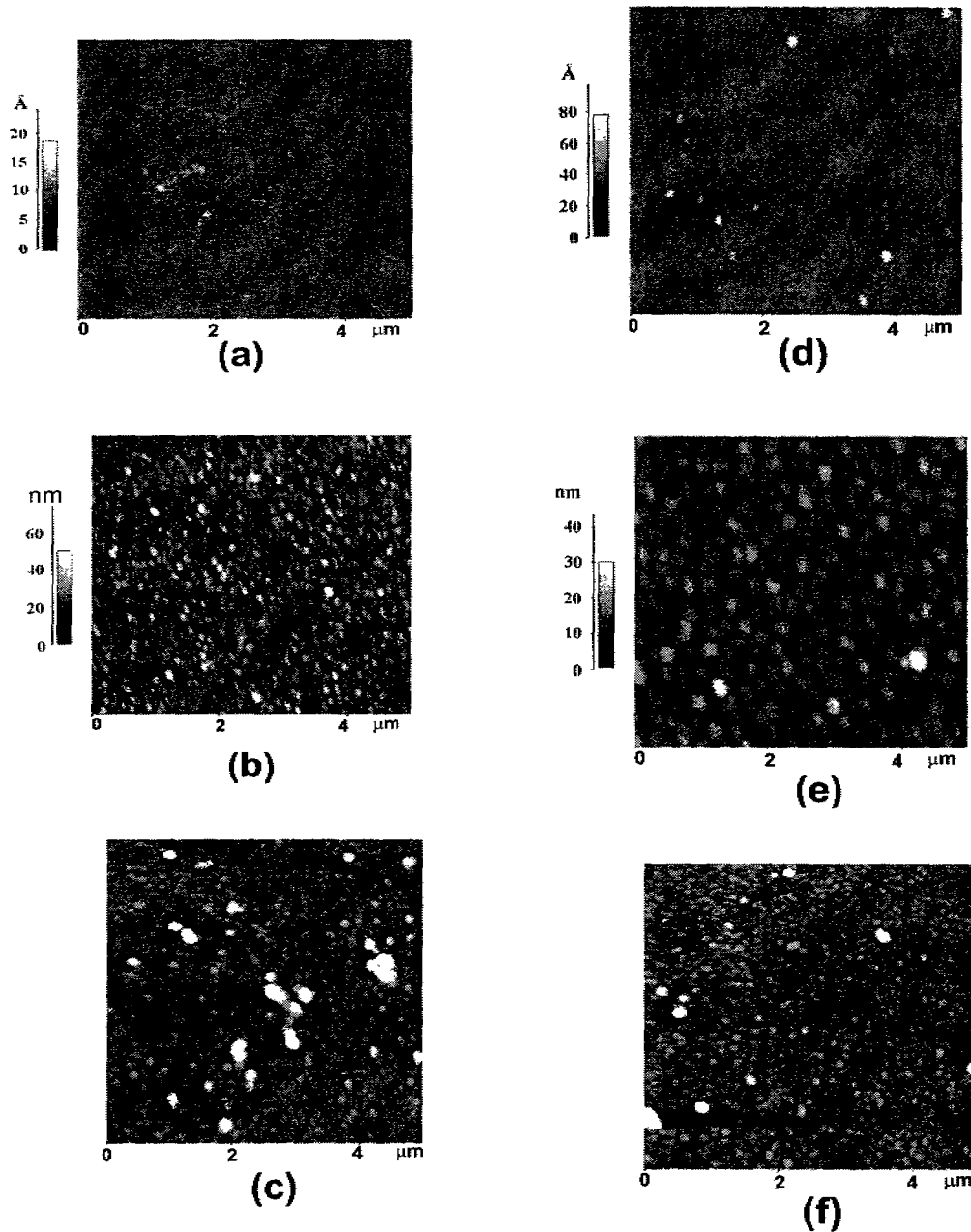


Figura A3. Imagen de AFM para: sustrato de silicio (Si) (a), película de fullereno sobre silicio a temperatura ambiente (b), y con el sustrato a una de 100° C (c); sustrato de fosforo de indio (InP) (d), película de fullereno sobre InP a temperatura ambiente (e) y con el sustrato a una temperatura de 100° C (f).

Para el depósito sobre silicio (Si) a una temperatura de 23° C se tiene un tamaño promedio del aglomerado de 100 nm, mientras que para el mismo sustrato a 100° C el tamaño del aglomerado aumenta a un diámetro entre 130 nm y 150 nm. Por el contrario, para la película sobre InP, el tamaño promedio del aglomerado, de 200 nm, se reduce a un tamaño promedio de 150 nm, al estar el sustrato a 23° C y a 100° C respectivamente.

7 Referencias

Capítulo 1

- [1.1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. *Nature* (London), 318, 162, 1985.
- [1.2] R. E. Smalley, Presentation, "From balls to tubes to ropes: *New materials from carbon*" Al Chem, Enero 4, 1996.
- [1.3] K. S. Pitzer and E. Clementi. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4477, 1957.
- [1.4] E.A. Rohlfing, D. M. Cox, and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, 81, 3322, 1984.
- [1.5] G. Von Helden, M. T. Hsu, P. R. Kemper and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, 95, 3835 1991.
- [1.6] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khermani, and A Koch. *Science*, 252, 548, 1991.
- [1.7] H. H. Willard et al. *Instrumental Methods of Analysis* 7th, ed. Wadsworth Publishing Co., Belmont, CA, P. 513, 1988.
- [1.8] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1423, 1990.
- [1.9] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, R. Taylor, H. W. Kroto and D. R. M. Walton. *Nature* (London), 353, 147, 1991.
- [1.10] R. D. Johnson, D. S. Bethune. And C. S. Yannoni, *Accounts of Chem. Res.*, 25, 169, 1986.
- [1.11] M. Haluška, H. Kuzmany, M Vybornov, P. Rogl and P. Fedji, *Appl. Phys. A*, 56, 161, 1993.
- [1.12] G. Z. Li et al. *Journal of Materials Science*, 38, 921, 2003.
- [1.13] J.S. Horwitz and J.A. Sprague: in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by D.B. Chrisey, G.K. Hubler, Wiley, New York, pp. 229, 1994.
- [1.14] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov, *Carbon*, 34, 141, 1996.
- [1.15] U.D.Vemkateswaran, A.M. Rao, E Richter, M. Menon, A. Rinzler, R.E. Smalley, P.C. Eklund, *Phys Rev B*, 59, 10928, 1999.
- [1.16] R Gaal, J-P Salvetat, L orro, *Phys Rev B*, 61, 7320, 2000.
- [1.17] K. Aoki, H. Yamawaki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, Y. Bae, R. Malhotra, D. Lorents, *J. Phys Chem*, 95, 9037, 1991.
- [1.18] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter Jr; A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, T. Yagi, *Science*, 264, 1570, 1994.
- [1.19] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* , Academia de San Diego, 1996.
-
-

-
- [1.20] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, En: P.C. Eklund, A.M. Rao (eds) *Fullerene polymers and fullerene polymers composites*. Springer, Berlin Heidelberg New York, p1, 2000.
- [1.21] K. Prassides, S. Margadonna, En: K.M. Kadish, R.S. Rouff (eds) *Fullerene: Chemistry, physics and technology*. Wiley, New York, p 555, 2001.
- [1.22] B. Sundqvist, *Adv. Phys.*, 48, 1, 1999.
- [1.23] Y. Li, J. H. Rhee, D. Singh, and S. C. Sharma. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 734, B9.31, 2003.
- [1.24] J. H. Rhee, D. Singh, Y. Li, and S. C. Sharma. *Solid State Communications*, 127, 295, 2003.
- [1.25] A. V. Talzin, L. S. Dubrovinsky, T. Le Bihan, and U. Jansson. *Phys. Rev. B.*, 65, 24513, 2002.
- [1.26] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman, and J. H. Weaver. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 5, 1994.
- [1.27] A. Yogo, T. Majima, A. Itoh. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev. B.* 193, 209, 2002.
- [1.28] A. M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Ying Wang, W.-T. Lee, Xiang-Xin Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, and M. A. Duncan. *Science*, 259, 995, 1993.
- [1.29] V. A. Karachevtsev, O. M. Vork, A. M. Plochotnichenko and A. V. Peschanskiĭ. *Structural and Electron Properties of Molecular Nanostructures*. Am. Inst. of Phys., pp 17, 2002.
- [1.30] E.V. Basiuk et al. *Carbon*, 41, 2339, 2003.
- [1.31] J. R.Heath, S. C.O'Brien, Q.Zhang, Y.Liu, R. F.Curl, F. K.Tittel and R. E.Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7779, 1985.
- [1.32] K. A. Wang, A. M. Rao, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B*, 48, 11375, 1993.
- [1.33] B. Burger, J. Winter, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B*, 101, 227, 1996.
- [1.34] P. J. Horoyski and M. L. Thewalt, *Phys. Rev. B*, 53, 2199, 1996.
- [1.35] Y. Li, et al., *Phys. Rev. B*, 45, 13837, 1992.
- [1.36] Y. Li, et al, *Science*, 253, 429, 1991.
- [1.37] Y. Li, *Science*, 252, 547, 1991.
- [1.38] N. Minami, *Chem. Lett.*, 1791, 1991.
- [1.39] J. Mort, K. Okumura, M. Machonkin, R. Ziolo, D. R. Fuman, and M. I. Ferguson, *Chem. Phys. Lett.*, 186, 281, 1991.
- [1.39A] Optical and Electronic Properties of Fullerene and Fullerene-Based Materials, Joseph Shinar, Ed. Marcel Dekker, USA 2000, pp 261-292.
- [1.40] Giro G., Kalinowski J., Di Marco P., Fattori V., and Marconi G., *Chem. Phys. Lett.*, 211, 580 (1993).
- [1.41] N.L. Dmitruk, T.R. Barlas, y E.V. Basiuk., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 31, 371, 1993.
- [1.42] E.V. Basiuk *Surface Coatings Technol.*, 67, 51, 1994.

Capítulo 3

- [3.1] Z.H. Dong, et al., *Phys. Rev. B*, 48(4), 2862, 1993.
- [3.2] E. Alvarez Zauco, H. Sobral, E. V. Basiuk, J.M. Saniger-Blesa, M. Villagrán-Muniz, *Applied Surface Science*, 248, 243, 2005.
- [3.3] K. Changwook and K. Bongsoo, *App. Phys. Lett.* 79, 8, 2001.
- [3.4] J. L. Pineda, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán and A. Huanosta, *Apply. Phys. Lett.*, 79, 1166, 2001.
- [3.5] P. C. Eklund, A. M. Rao, Ping Zhou, Ying Wang, and J. M. Holden, *Thin Solid Films*, 257, 185, 1995.

-
-
- [3.6] R. Govinthasamy, J. H. Rhee, and S. C. Sharma, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 734, B9. 30, **2003**.
- [3.7] H. Kusmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, and, C. Kremberger, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 04TA2406, **2004**.
- [3.8] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 61, 20, **2000**.
- [3.9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and, P. C. Eklund: *Fullerenes, J. Mater. Res.*, 8, 2054, **1993**.
- [3.10] D. Sun, C. A. Reed; *Crystal Engineering a Linear Polymer of C₆₀ Fullerene via Supramolecular Pre-Organization*. Chem. Commun., 2391, **2000**.
- [3.11] V. A. Karachevtsev, O. M. Vork, A. M. Plochotnichenko, A. V. Peschanskii, *Structural and Electron Properties of Molecular Nanostructures*. AIP, 17, **2002**.
- [3.12] Richard Bube, *Photoconductivity of solids*, John Wiley & Sons, **1960**.
- [3.13] J.P. Farges, *Organic conductors*. Dekker, E.U.A., **1994**.
- [3.14] N. L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.B. Mamontova, O.S. Kondratenko, O. Naumenko, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco, *Thin Solid Films*, En revisión.
- [3.15] Ying Wang, J. M. Holden, A. M. Rao, P. C. Eklund, D. Eastwood, U. D. Venkateswaran, *Phys. Rev. B*, 51 (7), 4547, **1995**.
- [3.16] M. S. Dresselhaus, G. dresselhaus and P. C. Eklund. Science of Hüllerene and Carbon Nanotubes. Academic Press, California US, cap 13, **1996**.
- [3.17] R. Könenkamp, J. Erxmeyer, A. Weidinger. Apply Phisics Letters, 65, 758, **1994**.