



**“Obtención y Caracterización de
Materiales Híbridos Basados en
Películas de Fullerenos [C60]”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. Victor Hugo Meza Laguna



TUTOR:

DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA

México, D. F.,

2008.

Comité Tutor:

Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva
Tutor Principal

Dra. Elizabeth Chávira Martínez
Miembro del comité

Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko
Miembro del comité

Agradecimientos

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* por mi formación académica.

A mi asesora la *Dra. Elena Golovatya*, por el apoyo y la confianza tanto personal como para el desarrollo del presente trabajo.

A los miembros del comité académico, la *Dra. Elizabeth Chávira* y el *Dr. Vladimir Basiuk*, por sus comentarios y apoyo para la realización del proyecto.

A mis sinodales por tomarse la molestia de revisar este trabajo de tesis; por comentarios y contribuciones para mejorarlo.

Al *Dr. Vladimir Basiuk* y a su grupo de trabajo (en ICN-UNAM), por el apoyo en los cálculos teóricos.

A todo el personal académico *CCADET* que facilitaron el desarrollo del presente trabajo, en particular al M. en C. *José Guadalupe Muñeton* por su apoyo con el equipo de *AFM*.

Al *Dr. Dwigth Acosta Najarro* (del IF-UNAM), por apoyo con el *HRTEM*.

A químico *Iván Puente Lee* (de la facultad de Química-UNAM), por su apoyo con las imágenes de *HRTEM*.

Al *Dr. Taras Gromovoy* (de la Academia Nacional de Ciencias de Ucrania), por sus apoyo con los espectros de *LDI*.

Al *Dr. Dmitruk* (de la Academia Nacional de Ciencias de Ucrania), por el apoyo con los estudios ópticos y fotoeléctricos.

A *Dr. Atilano Gutiérrez Carrillo* y al *Ing. Marco Antonio Vera Ramírez* (de la UAM Iztapalapa), por su apoyo con los estudios de *RMN*.

Al *Dr. Angel Martínez Hernández* (de la UAM Iztapalapa), por la facilidades otorgadas para en los estudios de absorción en el UV-visible.

Agradecimientos

Al *CONACyT* por la beca otorgada, así como también por el financiamiento a través del proyecto *506420*.

A la *DGAPA* por el su apoyo a través del proyecto *IN101906-3*.

Y a todas aquellas personas que de alguna forma han contribuido al desarrollo del presente trabajo del investigación.

Indice General

0.1	Introducción	1
0.2	Resumen	3
1	Fullereno C_{60} y sus Propiedades	5
1.1	Formas Alotrópicas de Carbono	7
1.2	Nanoestructuras de Carbono	8
1.3	Fullerenos	9
1.3.1	Síntesis de fullerenos	9
1.4	Propiedades de la Molécula de Fullereno C_{60}	10
1.4.1	Estructura molecular	10
1.4.2	Estructura vibracional	11
1.4.3	Estructura electrónica	13
1.4.4	Transiciones electrónicas	15
1.4.5	Estabilidad	16
1.4.6	Reactividad	17
1.5	Sólidos de Fullereno C_{60}	18
1.5.1	Estructura en fase sólida	18
1.5.2	Estructura electrónica y vibracional	19
1.5.3	Estructura de bandas	20
1.5.4	Transiciones electrónicas	20
2	Antecedente: <i>Materiales Basados en Fullereno C_{60}</i>	23
2.1	Funcionalización de Moléculas de Fullereno C_{60}	25
2.2	Materiales Basados en Fullereno C_{60}	25
2.2.1	Polímeros basados en fullereno C_{60}	25
2.2.2	Fullereno C_{60} fotopolimerizado	26
2.2.3	Compuestos de fullereno C_{60} con metales	27
2.2.4	Fullereno C_{60} como soporte de nanoestructuras	29
2.2.5	Monocapas de fullereno C_{60}	29

2.2.6	Aglomerados de fullereno C_{60}	30
2.2.7	Fullereno C_{60} con especies electro-activas	31
2.2.8	Nanoensambles: <i>fullereno C_{60}-nanopartículas metálicas</i>	31
3	Justificación y Objetivos	35
3.1	Justificación	37
3.2	Objetivos	38
3.2.1	Objetivo general	38
3.2.2	Objetivos particulares	38
4	Desarrollo Experimental	41
4.1	Depósito de Películas Delgadas de Fullereno C_{60}	43
4.2	Funcionalización de Películas de Fullereno C_{60}	43
4.3	Depósito de Nanopartículas Metálicas	45
5	Resultados y Análisis	47
5.1	Mecanismo de Reacción en Fase de Gas	49
5.2	Solubilidad	51
5.3	Microscopia de Fuerza Atómica (<i>AFM</i>)	52
5.4	Resonancia Magnética Nuclear (<i>RMN</i>)	55
5.5	Espectrometría de Masas por Desorción Láser (<i>LDI</i>)	57
5.6	Espectroscopia Infrarroja (<i>IR</i>)	60
5.7	Espectroscopia Raman	64
5.8	Espectroscopia UV-visible	71
5.9	Microscopia Electrónica de Alta Resolución (<i>HR-TEM</i>)	74
5.10	Cálculos Teóricos	78
5.10.1	Formación de complejos $C_{60}Ag_4$ y $C_{60}DAAg_4$	78
5.10.2	Formación de los complejos $C_{60}Au_4$ y $C_{60}DTAu_4$	81
6	Propiedades Ópticas y Fotoeléctricas	85
6.1	Propiedades Ópticas	87
6.1.1	Absorción	87
6.1.2	Fotoluminiscencia	89
6.2	Fotoconductividad y Conductividad	92
6.2.1	Transmitancia	92
6.2.2	Fotoconductividad	93
6.3	Curvas de I Vs V	94
7	Conclusiones	97
7.1	Conclusiones	99

Apéndices	103
A Materiales y Equipos	105
A.1 Reactivos	105
A.2 Equipos de Caracterización	106
B Trabajos	107
B.1 Presentados en congresos	107
B.2 Enviados a congresos	107
B.3 Artículos publicados	108
Referencias	109

Lista de Figuras

1.1	Formas alotrópicas del carbono: amorfo (a), grafito (b) y diamante (c).	8
1.2	Nanoestructuras de carbono: fullerenos (primera columna), nanotubos (segunda columna) y cebolla (tercer columna).	9
1.3	Estructura de la molécula de fullereno C_{60} .	11
1.4	Ángulo entre enlaces para distintas formas alotrópicas de carbono.	14
1.5	Estructura electrónica del fullereno C_{60} determinada mediante LCAO.	15
1.6	Espectro de absorción del fullereno C_{60} ; experimental y calculada por LCAO.	16
1.7	Unidades de piracileno en la molécula de fullereno $[C_{60}]$.	18
1.8	Reacción entre la moléculas de fullereno $[C_{60}]$ y el grupo amina ($R-NH_2$).	18
1.9	Estructura de los monocristales de fullereno C_{60} .	19
1.10	Estructura de bandas de un sólido de fullereno C_{60} .	20
2.1	Diferentes tipos de polímeros basados en fullereno C_{60} ^[10] .	26
2.2	Mecanismo de fotopolimerización (parte superior) y ejemplos de estructuras obtenidas por fotopolimerización (parte inferior).	27
2.3	Estructuras poliméricas de sólidos de fullereno C_{60} dopados con átomos metálicos ^[11] .	28
2.4	Estructuras de compuestos de fullereno C_{60} dopados con metales alcalinos ^[11] .	28
2.5	Esquema de depósito de monocapas de C_{60} mediante el auto-ensamble de compuestos de azufre ^[54] .	30
2.6	Esquema del depósito de películas nanoestructuradas de fullereno C_{60} a partir de aglomerados generados por mezcla de solvente. ^[55]	31
2.7	Ejemplos de estructuras de fullereno C_{60} con nanocentros metálicos ^[55-60] .	32
4.1	Esquema del proceso de obtención de películas híbridas nanoestructuradas.	46
5.1	Mecanismo de reacción en fase de gas entre fullereno $[C_{60}]$ y el grupo amina (NH).	50
5.2	Películas de Si/ C_{60} , Si/ $C_{60}DA$ y Si/ $C_{60}DF$: (a) sin tolueno y (b) en tolueno.	51

LISTA DE FIGURAS

5.3	Mecanismo de entrelazamiento producido por la reacción entre moléculas de fullereno C_{60} con los vapores de las moléculas bi-funcionales: 1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol.	52
5.4	Imágenes de AFM de la superficie de las películas: a) Si/C_{60} , b) $Si/C_{60}DA$ y c) $Si/C_{60}DT$	53
5.5	Imágenes de AFM en 3D de las películas: a) Si/C_{60} , b) $Si/C_{60}DA$ y c) $Si/C_{60}DT$	54
5.6	Espectros RMN de fullereno C_{60} prístino (a) y funcionalizados con 1,8-octanodiamina (b), muestra en polvo.	56
5.7	Esquema del monoadducto de fullereno C_{60} con 1,8-octanodiamina. Los números indican las posiciones de los átomos de carbono que dan origen a las nuevas señales en el espectro de RMN.	57
5.8	Espectros de masas de películas de Si/C_{60} (iones positivos (a) y iones negativo (b)) y de $Si/C_{60}DT$ (iones positivos (c) y iones negativos (d)).	58
5.9	Espectro de masas de iones negativos en el rango de 600 a 900 m/z de la película $Si/C_{60}DT$	59
5.10	Espectro IR de polvos (imagen superior) y películas (imagen inferior) de fullereno C_{60} con y sin tratamiento con vapores de 1,8-octanodiamina.	62
5.11	Espectro IR de polvos (imagen superior) y películas (imagen inferior) de fullereno C_{60} con y sin tratamiento con vapores de 1,8-octanoditiol.	63
5.12	Espectros Raman de las películas Si/C_{60} y $Si/C_{60}DA$	65
5.13	Espectro Raman normalizados al modo $A_g(2)$ de las películas de Si/C_{60} y $Si/C_{60}DA$ en las regiones de altas y bajas frecuencias.	66
5.14	Espectros Raman de las películas de Si/C_{60} y de $Si/C_{60}DT$	68
5.15	Espectros Raman dividido en regiones de frecuencias (bajas, intermedias y altas) de las películas de Si/C_{60} y de $Si/C_{60}DT$	69
5.16	Espectros Raman de sólidos C_{60} prístino y fotopolimerizado ^[89]	70
5.17	Espectros de absorción en la región del UV-Visible de las películas de Si/C_{60} , $Si/C_{60}DA$ y $Si/C_{60}DT$	72
5.18	Espectros de absorción en la región del UV-Visible de las películas de Si/C_{60} , $Si/C_{60}DA$ y $Si/C_{60}DT$ en de región de 400 a 600 nm, obtenido de la figura 5.17.	73
5.19	Imágenes de HR-TEM correspondientes a: película de fullereno C_{60} (a), depósito de nanopartículas de Ag sobre películas de fullereno C_{60} sin funcionalizar (b y c) y al depósito de nanopartículas de Ag sobre películas de fullereno C_{60} funcionalizadas (d).	75
5.20	Imágenes de HR-TEM correspondiente al: depósito de nanopartículas de Au sobre películas de fullereno C_{60} sin funcionalizar (a y b) y funcionalizadas (c y d).	77
5.21	Resultado de los cálculos con DFT para: la geometría de la partícula Ag_4 (a); formación del complejo Ag_4C_{60} (b) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (c y d).	80
5.22	Estructura HOMO de: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Ag_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8NH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (e y f).	81

LISTA DE FIGURAS

5.23	Estructura LUMO calculada para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Ag_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8NH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (e y f).	81
5.24	Resultados de los cálculos <i>DFT</i> , con un nivel de teoría <i>BLYP/DND</i> , de la interacción entre partículas metálicas Au_4 (a) con moléculas de fullereno C_{60} (b) y sus aductos con ditiol (c y d).	83
5.25	Estructura HOMO de las especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Au_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8SH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAu_4$ (e y f).	84
5.26	Estructura LUMO calculada para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Au_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8SH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAu_4$ (e y f).	84
6.1	Espectros del coeficiente de absorción (α) correspondiente a las muestras Si/ C_{60} (1), Si/ $C_{60}DA$ (2), Si/ $C_{60}Ag$ (3) y Si/ $C_{60}DAAg$ (4).	88
6.2	Espectro de absorción en términos de las coordenadas $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, correspondientes a las películas de Si/ C_{60} (1), Si/ $C_{60}DA$ (2), Si/ $C_{60}Ag$ (3) y Si/ $C_{60}DAAg$ (4).	89
6.3	Espectros de fotoluminiscencia de las películas de Si/ C_{60} (1), Si/ $C_{60}DA$ (2), Si/ $C_{60}Ag$ (3) y Si/ $C_{60}DAAg$ (4).	90
6.4	Aproximación como suma de funciones gaussianas de los espectros de fotoluminiscencia para las de las películas de Si/ C_{60} (1), Si/ $C_{60}DA$ (2), Si/ $C_{60}Ag$ (3) y Si/ $C_{60}DAAg$ (4).	91
6.5	Espectros de transmitancia T_1 (espectros 1-4) y T_2 (espectros 1'-4') de las estructuras Au/ C_{60}/Si (espectros 1 y 1'), Au/ $C_{60}DA/Si$ (espectros 2 y 2'), Au/ $C_{60}Ag/Si$ (espectros 3 y 3'), y Au/ $C_{60}DAAg/Si$ (espectros 4 y 4').	92
6.6	Espectros de la eficiencia cuántica externa de las estructuras (Au)/ C_{60}/Si (1), (Au)/ $C_{60}DA/Si$ (2), (Au)/ $C_{60}Ag/Si$ (3) y Au/ $C_{60}DAAg/Si$ (4).	93
6.7	Espectros de la eficiencia cuántica interna de las estructuras (Au)/ C_{60}/Si (1), (Au)/ $C_{60}DA/Si$ (2), (Au)/ $C_{60}Ag/Si$ (3) y Au/ $C_{60}DAAg/Si$ (4).	94
6.8	Curvas de corriente oscura Vs voltaje de las estructuras Au/ C_{60}/Si (1), Au/ $C_{60}DA/Si$ (2), Au/ $C_{60}Ag/Si$ (3) y Au/ $C_{60}DAAg/Si$ (4).	95

Lista de Tablas

1.1	Número y simetría de los modos vibracionales de la moléculas de fullereno C_{60}	12
1.2	Frecuencias IR y Raman experimentales y teóricas.	13
1.3	Simetría de los orbitales moleculares s , p_{σ} y p_{π} del fullereno C_{60}	14
1.4	Transiciones ópticas permitidas $u - g$ determinadas por LDA.	16
5.1	Energías de enlace	50
5.2	Fragmentos del polímero fullereno C_{60} -ditiol.	60
5.3	Frecuencias Raman (en cm^{-1}) de las películas Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA comparadas con los valores reportados para sólidos de fullereno C_{60} ^[89]	67
5.4	Frecuencias Raman (en cm^{-1}) de las películas Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA comparadas con los valores reportados para sólidos de fullereno C_{60} y fullereno C_{60} fotopolimerizado ^[89]	71
5.5	Transiciones electrónicas determinadas por UV-visible para las películas de Si/ C_{60} , Si/ C_{60} DA y Si/ C_{60} DT.	74
6.1	Energías de la brecha prohibida y grosor de las diferentes muestras.	88
6.2	Valores de la posición (X_i) e intensidad (A_i) de las bandas de los espectros de luminiscencia de la figura 6.4.	91

0.1 Introducción

El descubrimiento de nuevas formas alotrópicas de carbono atrajo la atención de muchas ramas de la ciencia como la química y la física; muy particularmente en el área de materiales. Luego de su descubrimiento se intensificaron los estudios para determinar sus propiedades físico-químicas, las cuales difieren de las formas alotrópicas antes conocidas (carbón amorfo, grafito y diamante). Los resultados de dichos estudios han vislumbrado una gran cantidad de aplicaciones en diversas áreas tales como: biología, medicina, química y ciencia de materiales.

Dentro de estas nuevas formas de carbono se encuentra la molécula formada por 60 átomos, a la cual se le conoce como fullereno C_{60} . Sus propiedades físico-químicas, así como su geometría cuasi-esférica, han hecho que se considere a esta molécula como el último bloque de construcción.

Los sólidos cristalinos del fullereno C_{60} presentan una estructura fcc y han tenido un gran desarrollo en el área de dispositivos de conversión de energía luminosa, debido a la banda de absorción ancha que presentan en la región del espectro visible e infrarrojo (IR). El desarrollo de este tipo de dispositivo se basa en el depósito de películas delgadas de fullerenos (grosor < 100 nm), sobre la superficie de algún material semiconductor.

El radio de la molécula de fullereno C_{60} es 10 veces mayor que el de un átomo, esto abrió la posibilidad de construir una nueva clase de sólido mediante la inserción de iones y átomos dentro los sitios intersticiales de la estructura cristalina. Algunos tipos de materiales como los mencionados presentan una fase superconductora.

La naturaleza hidrofóbica de la molécula de fullereno C_{60} , limitó muchas de las posibles aplicaciones previstas para ésta molécula como por ejemplo; en las áreas de medicina y ciencia de materiales. Sin embargo, el carácter electrofílico del fullereno C_{60} se ha aprovechado para sobrepasar este inconveniente. La incorporación de moléculas con grupos funcionales a la superficie del fullereno C_{60} , puede producir un incremento de su solubilidad en distintos solventes, incluyendo medios acuosos. En el área de materiales, el incremento en la solubilidad se ha utilizado para generar monocapas ordenadas de moléculas de fullereno C_{60} , mediante el uso de técnicas como la de autoensamble o Langmuir-Blongett. Este tipo de estructuras bien ordenadas pueden tener aplicaciones en el desarrollo de nanodispositivos opto-electrónicos.

La modificación química de la molécula de fullereno C_{60} también ha permitido desarrollar una gran cantidad de materiales basado en dichas nanoestructuras, como por ejemplo una gran variedad de polímeros. En los últimos años, ha crecido el interés en síntesis de materiales basados en la unión de moléculas de fullereno C_{60} con especies electroactivas y foto-activas, debido a las posibilidades de utilizarlas en sistemas de fotosíntesis artificial. Dentro de las especies electro y fotoactivas que se han utilizado para elaborar este tipo de materiales, se encuentran moléculas tales como porfirinas así como también, nanopartículas metálicas. En el último caso, se suele utilizar nanopartículas metálicas como centros de aglomeración de moléculas de fullereno C_{60} a través del uso de diferentes moléculas bi-funcionales. Uno de los grupos se utiliza para sujetar a la molécula de fullereno C_{60} mientras que el otro tiene la función de enlazarse al nanocentro metálico, generalmente de Au.

Las propiedades de los materiales dependen del método y condiciones de síntesis, por lo que el

desarrollo de materiales basados en nanoestructuras de carbono, es un área de intensa actividad a nivel mundial.

0.2 Resumen

La síntesis de materiales basados en nanoestructuras de carbono ha atraído la atención de varias áreas de la ciencia y la tecnología debido a sus potenciales aplicaciones. Un caso particular de este tipo de materiales son los que se basan en la unión de moléculas de fullereno C_{60} con átomos metálicos. El interés en el desarrollo de estos materiales híbridos fue impulsado por el descubrimiento de una fase superconductora en sólidos de fullereno C_{60} dopados con metales alcalinos.

En la actualidad, existe un gran interés a nivel mundial en el desarrollo de materiales basados en nanoensambles de moléculas de fullereno C_{60} con aglomerados metálico. Estos materiales pueden ser utilizados para desarrollar sistemas de fotosíntesis artificial con aplicaciones en nano-electrónica. Su síntesis se lleva a cabo mediante la reacción en solución de las diferentes especies y posteriormente se transfieren hacia un sustrato sólido.

En este trabajo se presentan los resultados de la *elaboración y caracterización de películas híbridas basadas en fullereno C_{60}* , mediante una técnica alternativa a la tradicional reacción en solución. Para ello, se realizó la modificación química directa de películas de fullereno C_{60} con compuestos bifuncionales y posteriormente, el depósito de nanopartículas metálicas (oro y plata).

La modificación química de las películas de fullereno C_{60} soportadas sobre silicio (Si), se realizó a través de la técnica de funcionalización en fase de gas, con el propósito de adicionar grupos funcionales. Los compuestos utilizados para el proceso de funcionalización (1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol) permitieron obtener dos tipos de películas, Si/ C_{60} DA y Si/ C_{60} DT, las cuales facilitan el depósito de nanopartículas de plata (Ag) y oro (Au) respectivamente.

La caracterización de las muestras se realizó por comparación con películas sin modificar. Los efectos de la modificación en fase de gas de las películas de fullereno C_{60} , se estudiaron por: microscopía de fuerza atómica (*AFM*), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (*RMN*), desorción/ionización de masas (*LDI*), infrarrojo (*IR*), Raman, y de absorción en el UV-visible; mientras que el depósito de nanopartículas se analizó por microscopía electrónica de alta resolución (*HR-TEM*). Adicionalmente se realizaron estudios acerca de las propiedades ópticas y fotoeléctricas de las nuevas estructuras desarrolladas.

Los resultados de la funcionalización en fase de gas indican que no hay cambios que sean apreciables a simple vista en las películas; sin embargo, se producen una reducción de su solubilidad en tolueno, así como algunos cambios en la morfología superficial de las películas. Este comportamiento se explica en términos de un mecanismo conocido como entrelazamiento, en el cual, los grupos funcionales sirven como puente de enlace entre moléculas de fullereno C_{60} .

La adición de grupos funcionales sobre la molécula de fullereno C_{60} produce la conversión de hibridación de sp^2 hacia sp^3 , rompiendo con ello su simetría icosaédrica. En consecuencia, los espectros de LDI, RMN, IR, Raman y UV-visible se modifican; observándose el ensanchamiento y corrimiento de algunas señales, así como la aparición de otras nuevas.

Los resultados del depósito de nanopartículas metálicas (observados por HRTEM), indican que el proceso de funcionalización induce un depósito más homogéneo en tamaño y distribución. Este

comportamiento se asoció a que la presencia de los grupos funcionales, permite que se coordinen (enlacen) las nanopartículas metálicas a la superficie de las películas; provocando que se inmovilicen. La confirmación de este mecanismo se realizó mediante algunos cálculos teóricos basados en la teoría de funcionales de densidad (*DFT*) en la aproximación de gradiente generalizado (*GGA*). Los resultados mostraron que la formación de los complejos metálicos con moléculas de fullereno C_{60} es energéticamente más favorable cuando están presentes los grupos funcionales.

Los estudios ópticos realizados sobre la serie de películas Si/ C_{60} , Si/ C_{60} DA, Si/ C_{60} -Ag y Si/ C_{60} DA-Ag, indican que el proceso de funcionalización no produce cambios en la energía asociada con la brecha prohibida; sin embargo, el depósito de nanopartículas de Ag produce una ligera reducción de esta energía por alrededor de 0.1 eV.

Las propiedades fotoeléctricas de esta misma serie de películas, se determinaron a través de estructuras tipo fotodiodo (creadas mediante la evaporación de una película delgada de oro sobre la superficie de fullereno C_{60}). Los resultados indican que los diferentes procesos a los que fueron sometida las películas, reducen la eficiencia cuántica de los fotodiodos. Esta reducción es más marcada en el caso del depósito de nanopartículas de Ag, con un comportamiento idéntico tanto en la película funcionalizada como sin funcionalizar.

Capítulo 1

Fullereno C_{60} y sus Propiedades

El estudio de los materiales basados en nanoestructuras de carbono ha tenido un creciente desarrollo desde su descubrimiento hasta el día de hoy. A lo largo de estos años, se han desarrollado diferentes métodos para la síntesis de materiales basados en dichas nanoestructuras; para lo cual, se utilizan tanto en estado prístino como modificado. Las propiedades que presentan este tipo de materiales tienen un amplio campo de aplicación en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Por ejemplo en el área de ciencia de materiales pueden servir como recubrimientos lubricantes, sensores de gas y dispositivos opto-electrónicos entre otras aplicaciones. A este tipo de materiales también se le han encontrado amplias aplicaciones en áreas como medicina y biología.

Para el diseño de nuevos materiales basados en nanoestructuras de carbono, así como para el desarrollo nuevos métodos de síntesis, se requiere el entendimiento de sus propiedades básicas en estado prístino, muchas de las cuales son heredadas a los nuevos materiales. Por tal razón, en este capítulo se hace un repaso de las propiedades básicas de la molécula de fullereno C_{60} sobre la cual se basa el presente trabajo de investigación.

1.1 Formas Alotrópicas de Carbono

Una de las propiedades más interesantes que presenta el átomo de carbono es su capacidad para generar enlaces múltiples mediante la formación de orbitales moleculares híbridos sp^1 , sp^2 y sp^3 . Esta característica le permite enlazarse con otros átomos de carbono, así como también con átomos de otra especie. Particularmente, la unión covalente entre átomos de carbono da origen a una gran cantidad de compuestos tanto de cadena larga como cíclicos^[1]. En estado sólido los átomos de carbono pueden adoptar diferentes configuraciones dependiendo de las condiciones de formación. Éstas se conocen como formas alotrópicas.

Hasta antes de 1985 se conocían sólo: el *amorfo*, el *grafito* y el *diamante*. La diferencia entre estas formas radica en la estructura que adoptan los átomos (figura.1.1), misma que determina sus propiedades^[2]. Por ejemplo: el grafito se forma a presión normal y su estructura está constituida por capas planas paralelas de átomos de carbono. En cada capa los átomos permanecen unidos mediante enlaces sp^2 formando un arreglo hexagonal similar a un panal, mientras que los orbitales π se extienden perpendicularmente por ambos lados del plano, produciendo la deslocalización de los electrones situados en estos orbitales. Como consecuencia de la deslocalización se producen una alta conductividad eléctrica en la dirección paralela a los planos. Las capas permanecen unidas por interacciones tipo Van der Waals, lo cual confiere propiedades lubricantes y lo hacen un material relativamente suave. En el caso del carbono amorfo, los átomos forman una red altamente desordenada con un predominio de enlaces sp^2 , aunque también están presentes enlaces sp^1 . Esencialmente, el carbono amorfo es grafito en el cual se pierde la macro-estructura cristalina. A muy altas presiones, los átomos de carbono adoptan la estructura del diamante; en la que los átomos se unen mediante enlaces sp^3 en un arreglo tetrahedral caracterizado por un fuerte enlace químico, lo cual le proporciona una alta dureza, un carácter eléctricamente aislante y una estructura cristalina cúbica similar a la del silicio (Si) o el germanio (Ge).

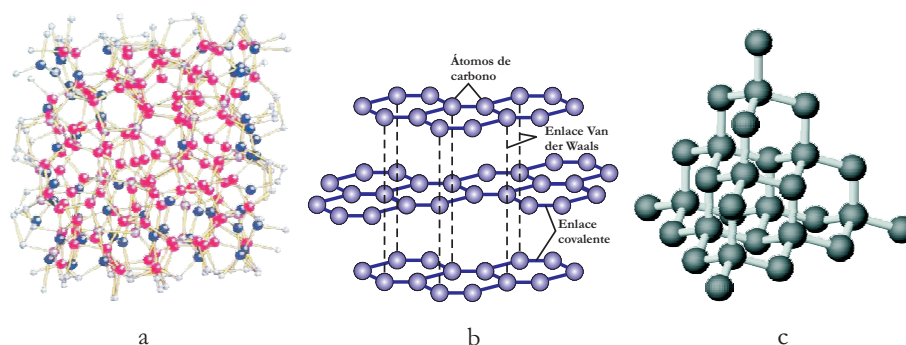


Figura 1.1: Formas alotrópicas del carbono: amorfo (a), grafito (b) y diamante (c).

1.2 Nanoestructuras de Carbono

En 1985, se descubrieron unas nuevas formas alotrópicas de carbono a las que se les conoce hoy en día como *fullerenos*. Tales estructuras fueron obtenidas por Kroto y Smalley mediante la evaporación de grafito por la interacción con un láser^[3]. Poco tiempo después Krätshmer y Huffman hicieron posible la producción de fullerenos en grandes cantidades. Para ello utilizaron la descarga de un arco eléctrico sobre una barra de grafito^[4]. Algunas variaciones de las técnicas mencionadas, han permitido sintetizar una gran cantidad de nuevas estructuras de carbono. Dentro de los productos finales se incluyen moléculas reactivas como el C_{36} , una gran cantidad de fullerenos estables (por ejemplo C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} y mayores), cebollas de carbono multicapas, así como también nanotubos de pared simple y múltiple.

En general, estas nuevas formas alotrópicas de carbono presentan una estructura similar al grafito con la diferencia de que el empaquetamiento hexagonal se combina con pentágonos, lo cual produce la curvatura de los planos y permite la aparición de estructuras de forma esférica, elipsoidal o cilíndrica. En el caso particular de los fullerenos: estos se componen de un número par de átomos de carbono fundidos en un sistema poli-cíclico de anillos, adoptando una estructura hueca cerrada con 12 anillos de cinco miembros (pentágonos) y el resto de seis (hexágonos)^[5]. La estructura básica de los nanotubos de carbono reportados por Ijima en 1991^[6], es un cilindro generado por el enrollamiento de una hoja de *grafeno* cuyas propiedades dependen del ángulo de enrollamiento o ángulo *quiral*^[7]. Mientras que las cebollas de carbono presentan una estructura que consiste en el empaquetamiento de capas esféricas concéntricas. Estas nanoestructuras pueden verse en la figura 1.2.

Las dimensiones de estas nuevas formas alotrópicas de carbono abarcan sólo unos cuantos nanómetros (nm), es por esto que se consideran como nanoestructuras. Por ejemplo, el fullereno C_{60} tiene un diámetro aproximado de 10 Å y se considera como una nanopartícula de dimensión cero (o punto cuántico). En el caso de los nanotubos de pared simple, aún cuando su longitud puede alcanzar algunos micrómetros (μm), su diámetro cae en el rango de 10 a 20 nm por lo que consideran partículas de dimensión uno (o alambres cuánticos). El diámetro de las cebollas de carbono está dentro del rango entre de 3 a 50 nm, aunque sus dimensiones son mayores que la de

los fullerenos, caen dentro del rango de los materiales nanoestructurados.

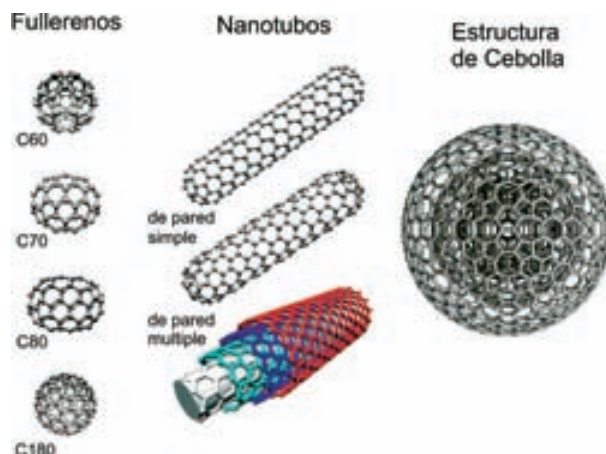


Figura 1.2: Nanoestructuras de carbono: fullerenos (primera columna), nanotubos (segunda columna) y cebolla (tercer columna).

1.3 Fullerenos

De acuerdo con la IUPAC^[5], el término fullereno hace referencia a cualquier estructura cerrada que contiene 20 o más átomos de carbono; cada uno coordinado con otros tres átomos. De acuerdo con la nomenclatura recomendada, ésta debe incluir entre paréntesis el número de átomos de carbono, el símbolo del grupo puntual al que pertenece y entre corchetes el tamaño de los anillos que forman al fullereno. De esta forma, la notación para las moléculas con 60 y 70 átomos de carbono queda de la manera siguiente: *fullereno (C₆₀-Ih)[5,6]* y *fullereno (C₇₀-D_{5h}(6))[5,6]* respectivamente. En la literatura existen otras notaciones adicionales, una en la cual se nombra al fullereno indicando entre corchetes el número de electrones π sobre la molécula y la más sencilla que es a través de su fórmula molecular. Como ejemplo del primer caso: la notación para la molécula que contiene 60 átomos de carbono es *fullereno [C₆₀]*; mientras que para molécula que contiene 70 átomos de carbono, su notación es *fullereno [C₇₀]*. En el caso de la notación molecular, la molécula con 60 átomos de carbono suelen denotarse simplemente como C₆₀, aunque también suele nombrarse como: *carbono C₆₀*, o *fullereno C₆₀* (*por simplicidad, en este trabajo se utilizará ésta notación*). La notación en el caso de la molécula con 70 átomos de carbono se realiza de manera similar.

1.3.1 Síntesis de fullerenos

Existen varias técnicas para la síntesis de fullerenos, dentro de las cuales se encuentran: calentamiento resistivo de carbono sólido en vacío, descarga de plasmas sobre electrodos de carbono, ablación láser de electrodos de carbono y combustión de gases ricos en carbono. El método más eficiente de producción es el de descarga entre electrodos de grafito en una atmósfera de He^[9]. El

producto de la reacción que se obtiene en cualquiera de las técnicas es un *hollín*, cuya composición es una mezcla de varias especies de fullerenos y carbono amorfo. La separación de las distintas especies se realiza principalmente mediante dos métodos distintos: el método de *solventes* y el de *sublimación*. En el primero, los fullerenos son dispersados en algún solvente apropiado (como tolueno) y separado por filtración o decantación. En el segundo método, el hollín se calienta dentro un tubo de cuarzo en una atmósfera de He o al vacío. Los vapores de fullereno son arrastrados hacia otra zona del tubo en la cual se genera un gradiente de temperatura, donde las distintas especies se depositan en diferentes zonas dependiendo de la temperatura. Ambos métodos dejan pasar un cierto grado de impurezas por lo que se requiere de un proceso de purificación, el cual, se puede realizar de dos maneras: por *cromatografía de líquidos*^[10] o repitiendo el método de *sublimación* tantas veces como lo requiera el grado de pureza.

1.4 Propiedades de la Molécula de Fullerenos C_{60}

Las propiedades fisicoquímicas que presentan las nanoestructuras de carbono son únicas y han atraído la atención hacia diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. En consecuencia se han producido una gran cantidad de trabajos, principalmente en relación con la molécula de fullereno C_{60} y los nanotubos. Sus propiedades han permitido desarrollar una gran cantidad de materiales basados en estas estructuras mediante la incorporación de diversas moléculas sobre su superficie; a través de enlaces covalentes y no covalentes. Particularmente, en el caso del fullereno C_{60} , su forma esférica, sus propiedades ópticas y electrónicas, han hecho que se considere a esta molécula como el último bloque para la construcción de conductores orgánicos. Para ello, se ha aprovechado la gran estabilidad que posee la molécula así como su rica estructura vibracional y electrónica.

1.4.1 Estructura molecular

En la molécula de carbono C_{60} , los 60 átomos residen sobre una esfera de aproximadamente 7 Å de diámetro a partir de la cual las funciones de onda se extienden de hacia dentro y hacia afuera de la esfera por una distancia de 1.5 Å. Por lo tanto, la molécula posee un diámetro total de aproximadamente 10 Å, con una cavidad interior de 4 Å^[11]. Los átomos de carbono se posicionan en los 60 vértices de una estructura de icosaedro truncado, formado por 12 pentágonos y 20 hexágonos que dan origen a un total de 90 lados (figura 1.3). Los 60 sitios en molécula de fullereno C_{60} tienen simetría equivalente.

Las operaciones de simetría de la molécula incluyen planos espejo; ejes de rotación de orden 5, que pasan a través de los centros de dos pentágonos opuestos; ejes de rotación de orden 3, que pasan a través de dos hexágonos opuestos; ejes de rotación de orden 2, que pasan a través de los puntos medios de dos enlaces dobles opuestos; además, de un centro de inversión. La relación de las 120 posibles operaciones de simetría diferentes define la simetría del grupo, la cual es equivalente al grupo icosaédrico I_h . Este grupo se puede descomponer en representaciones irreducibles de dimensionalidad $d=1, 3, 4$ y 5 , denotadas por A, T, G y H respectivamente. Debido a la presencia de la simetría de inversión, las representaciones vienen en parejas con carácter simétrico (g) y anti-simétrico (u) para cada representación^[12].

La estructura posee dos enlaces de diferentes longitudes; el enlace compartido por miembros

hexagonales (enlace 6-6) y el que comparte un pentágono con un hexágono (enlace 5-6). La longitud promedio de los enlaces 6-5 es de 1.458 Å y la de los enlaces 6-6 es de 1.401 Å^[13]. Por comparación con los enlaces de carbono en otras formas alotrópicas ($d_{C-C} = 1.42$ Å para el grafito y 1.54 Å para el diamante), los enlaces 6-6 son frecuentemente llamados dobles; mientras que los enlaces 5-6 suelen llamarse enlaces sencillos a pesar de que tienen un carácter aromático. La presencia de dos diferentes longitudes de enlace indica que los electrones π no están deslocalizados uniformemente sobre todos los enlaces.

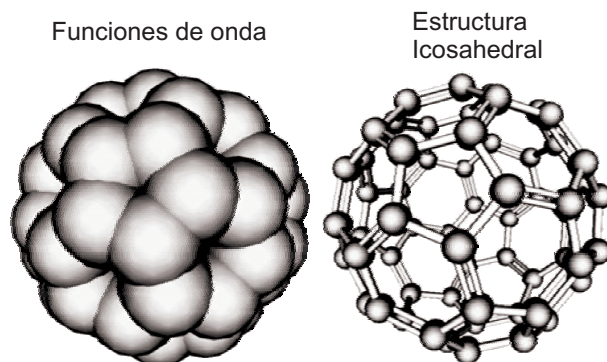


Figura 1.3: Estructura de la molécula de fullereno C_{60} .

1.4.2 Estructura vibracional

Como consecuencia de la alta simetría icosaedral, la molécula de fullereno C_{60} tiene sólo 46 modos normales de vibración distribuidos sobre 174 grados de libertad. El número y simetría de los modos de vibración permitidos para esta molécula se pueden determinar a partir de un análisis de teoría de grupos^[15]. De acuerdo con dicho análisis, la representación irreducible de los modos normales de vibración es:

$$\Gamma^{vib} = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (1.1)$$

De los 46 modos de vibración distintos, los cuatro modos de simetría T_{1u} , son activos en la región del infrarrojo; los dos modos de simetría A_g junto con los ocho modos de simetría H_g son activos Raman y los 32 restantes son modos silenciosos. El número y la simetría de los modos con carácter radial y tangencial se resumen en la tabla 1^[15].

1.4 Propiedades de la Molécula de Fullerenó C_{60}

Tabla 1.1: Número y simetría de los modos vibracionales de la moléculas de fullerenó C_{60} .

Cárcater	A_g	T_{1g}	T_{2g}	G_g	H_g	A_u	T_{1u}	T_{2u}	G_u	H_u
Radial	1	1	1	2	3	0	2	2	2	2
Tangencial	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Total	2	3	4	6	8	1	4	5	6	7

En el modo de simetría T_{1u} de mayor frecuencia, un pentágono se constriñe mientras que el del lado opuesto se distiende. Esta distorsión del núcleo, conforme se alterna, produce un corrimiento simétrico de la carga a lo largo de un eje que pasa a través del centro de los pentágonos y define el eje de un dipolo. En el modo de menor frecuencia, dos pentágonos de lados opuestos se mueven hacia arriba y hacia abajo conjuntamente mantienen su tamaño, mientras el núcleo restante se mueve en dirección opuesta creando un momento dipolar a lo largo del eje que pasa a través de ambos pentágonos. Los dos modos restantes generan momentos dipolares en direcciones ortogonales.

Los dos modos no degenerados A_g consisten del modo conocido como "*pentagonal pinch*", en altas frecuencias y del modo de respiración o "*breathing*" a bajas frecuencias. Ambos modos se caracterizan por que solo la longitud de los enlaces cambia mientras que los ángulos permanecen constantes e igual a su valor en el equilibrio.

En altas frecuencias, los modos normales corresponden principalmente a movimientos tangenciales de los átomos de carbono. Este movimiento distorsiona la compresión (*stretching*) y flexión (*bending*) de los enlaces en un grado mayor que el movimiento radial. Como consecuencia, el modo tangencial "*pentagonal pinch*" A_g presenta una mayor frecuencia que el modo radial A_g *breathing*. En los modos T_{1u} y H_g , se ha observado una progresión a partir del movimiento tangencial al radial, conforme decrece la frecuencia. Por ejemplo, el modo H_g de mayor frecuencia es casi puramente tangencial; mientras que el modo H_g de baja frecuencia (conocido como *squashing* o aplastamiento), presenta una distorsión enteramente radial de la esfera hacia un elipsoide. En general, para frecuencias por arriba de 1000 cm^{-1} los modos de vibración tienen un carácter más tangencial; mientras que por debajo de 800 cm^{-1} los modos presentan un carácter más radial.

La predicción de 4 modos activos en IR y de 10 modos activos Raman, realizada por la teoría de grupos, está en acuerdo con los datos tanto teóricos como experimentales hechos por diferentes grupos. En la tabla 1.2^[15], se presentan algunos resultados experimentales de espectroscopia IR realizados en fase de gas, en solución y en fase sólida. Además de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman de muestras en solución y en fase sólida. Los resultados se comparan con los valores teóricos obtenidos mediante el modelo de enlace de carga (bond charge model^[15]).

1.4 Propiedades de la Molécula de Fullerenos C_{60}

Tabla 1.2: Frecuencias IR y Raman experimentales y teóricas.

Modo Vibracional	IR (Experimental)			Raman (Experimental)		Datos Teóricos
	Gas	Solución	Sólido	Solución	Sólido	
T_{1u}	527	528	526			527
T_{1u}	570	578	576			586
T_{1u}	1170	1183	1183			1177
T_{1u}	1407	1429	1430			1423
A_g				497	495	496
A_g				1469	1468	1435
H_g				273	271	265
H_g				433	431	408
H_g				—	710	726
H_g				774	772	786
H_g				1101	1100	1149
H_g				1252	1250	1207
H_g				—	1425	1433
H_g				1575	1574	1651

1.4.3 Estructura electrónica

La curvatura de la superficie de la molécula de fullerenos C_{60} induce una desviación de la planaridad de los tres enlaces σ en un átomo de carbono (con respecto al grafito), esto produce una re-hibridación. Como consecuencia, los orbitales π dejan de tener un carácter puramente "p", y los orbitales σ dejan de tener todo el carácter de los orbitales "s". En su lugar, la hibridación de los enlaces σ es un intermedio entre el del grafito (sp^2) y el del diamante (sp^3). La desviación de los enlaces σ de la planaridad se expresa mediante el llamado ángulo de piramidización $[(\theta_{\pi\sigma} - 90^\circ)]$, donde $\theta_{\pi\sigma}$ es el ángulo entre los orbitales σ y π . Este ángulo de piramidización es 0° para el grafito, 11.6° para el fullerenos C_{60} y decrece para fullerenos mayores (figura 1.4). El ángulo de piramidización de 11.6° del fullerenos C_{60} le permite una re-hibridación fraccional $sp^{0.09}$ para el orbital π y $sp^{2.28}$ para los tres orbitales σ ^[16].

La alta simetría de la molécula, produce un alta degeneración de los niveles moleculares; de los 180 orbitales atómicos s, p_x y p_y , se producen sólo 48 niveles distintos de energía molecular tipo σ y la hibridación entre los 60 orbitales atómicos p_z produce 16 niveles distintos de energía molecular tipo π ^[12:15]. En la tabla 3.1 se presentan un resumen de los orbitales: tangenciales, σ derivados de los orbitales atómicos p_x y p_y , denotados como p_σ ; mientras que los orbitales moleculares π , derivados del orbital atómico p_z , se denotan como p_π .

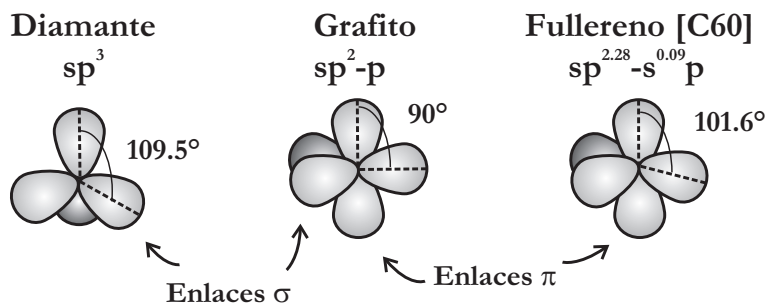


Figura 1.4: Ángulo entre enlaces para distintas formas alotrópicas de carbono.

 Tabla 1.3: Simetría de los orbitales moleculares s , p_σ y p_π del fullereno C_{60} .

Orbital (No.)	a_g	t_{1g}	t_{2g}	g_g	h_g	a_u	t_{1u}	t_{2u}	g_u	h_u
s (60)	1	1	1	2	3	0	2	2	2	2
p_σ (120)	1	3	3	4	5	1	3	3	4	5
p_π (60)	1	1	1	2	3	0	2	2	2	2
p (180)	2	4	4	6	8	1	5	5	6	7

El uso de métodos computacionales ha permitido entender la estructura electrónica de la molécula de fullereno C_{60} a través de modelos simples. Por ejemplo: en la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO-linear combination of atomic orbitals)^[15], se toma en cuenta la hibridación entre los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$. Estos orbitales dan origen a los estados σ de enlace y anti enlace; mientras que los orbitales $2p_z$, que están dirigidos radialmente, se pueden mezclar para formar los orbitales moleculares π . El débil acoplamiento entre los orbitales σ y π permite tratar a éstos como estados separados en primera aproximación. De los 240 electrones con que cuenta la molécula de fullereno C_{60} , cada átomo de carbono utiliza 3 electrones para unirse con sus vecinos mediante tres enlaces σ ocupando un total de 180 electrones. Dichos enlaces le proporcionan estabilidad a la estructura pero no contribuyen a la conducción. Los 60 electrones restantes se distribuyen alrededor de la molécula sobre los estados moleculares π , originados a partir de los orbitales p_z . Considerando sólo los estados π y bajo la suposición de que todos los enlaces son equivalentes, este modelo produce el esquema que se presentan en la figura 1.5. A partir de este esquema, se pueden obtener algunos resultados importantes como por ejemplo el hecho de que el llenado de los orbitales con los 60 electrones π produce una configuración de capa cerrada que le proporciona una alta estabilidad a la molécula. Además, se puede ver que las transiciones ópticas del *HOMO* (highest occupied molecular orbital) al *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital), $h_u \rightarrow t_{1u}$, son del tipo dipolo prohibido debido a que presentan la misma simetría. La separación

$HOMO-LUMO$ calculada (1.9 eV) esta en el rango del valor experimental (1.8 - 2.3 eV)^[17;18].

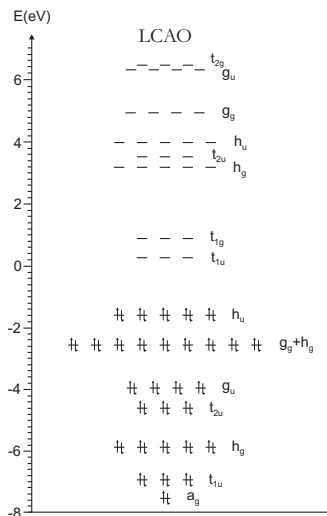


Figura 1.5: Estructura electrónica del fullereno C_{60} determinada mediante LCAO.

1.4.4 Transiciones electrónicas

Gensterblum^[15] hace una comparación teórica y experimental de los espectros de absorción de la molécula de fullereno C_{60} . La parte experimental se realizó en solución de hexano^[17], mientras que el espectro calculado se realizó mediante el método $CNDO/S-CI$ para estados de singulete^[19], y por LDA para transiciones ópticas^[20]. Como se puede ver en la figura. 1.6, el espectro presenta tres bandas intensas alrededor de 213 nm (5.82 eV), 257 nm (4.28 eV) y 329 nm (3.77 eV). Además de una banda no tan intensa pero bien definida en 404 nm (3.07 eV) y una estructura débil y muy ancha en el rango entre 670 y 440 nm (1.9-2.7 eV). Algunas transiciones ópticas obtenidas por LDA se enlistan en la tabla 1.4; donde se puede ver que la banda ubicada en 404 nm (3.07 eV) corresponde a la primer transición óptica permitida. La señal observada en el rango de 450-650 nm se origina probablemente a partir de 3 estados excitados. Una posible asignación para estas señales es la siguiente: el máximo en 600 nm (2.06 eV) recibe una gran contribución del acoplamiento H-T (Herzberg-Teller) de los modos T_{1u} (0.178 eV) y H_u (0.204 eV), para dar origen a la transición $1^1A_g \rightarrow 1^1T_{1g}$ en 1.87 eV; la estructura en 625 nm (1.984 eV) se deriva de la misma transición, pero acoplada con una vibración en 0.114 eV, o de una transición vibronica hacia otro estado excitado derivado de la configuración $h_u \rightarrow t_{1u}$; mientras que, las señales por debajo de 600 nm reciben una importante contribución de otros estados diferentes al 1^1T_{1g} ^[15].

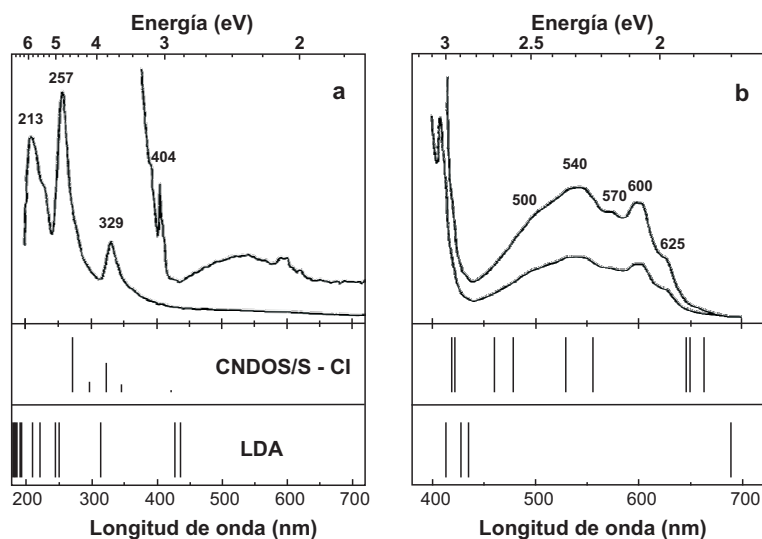

 Figura 1.6: Espectro de absorción del fullereno C_{60} ; experimental y calculada por LCAO.

 Tabla 1.4: Transiciones ópticas permitidas $u \rightarrow g$ determinadas por LDA.

Estado inicial	Estado final	Energía (eV)	Dipolo activo	Representación irreducible
HOMO (h_u)	\rightarrow LUMO+1 (t_{1g})	2.85	si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+3 (h_g)	3.95	si	$A_u + T_{1u} + T_{2u} + 2G_u + 2H_u$
	LUMO+5 (g_g)	5.90	si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + 2H_u$
HOMO-1 (h_g)	\rightarrow LUMO (t_{1u})	2.90	si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+2 (t_{2u})	4.95	si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+4 (h_u)	6.45	si	$A_u + T_{1u} + T_{2u} + 2G_u + 2H_u$
HOMO-2 (t_{1u})	\rightarrow LUMO (t_{1u})	3	no	$T_{2u} + G_u + H_u$
	LUMO+2 (t_{2u})	5.05	si	$T_{1u} + G_u + H_u$
	LUMO+4 (h_u)	6.55	si	$T_{1u} + T_{2u} + G_u + 2H_u$

1.4.5 Estabilidad

La estabilidad de los fullerenos depende en gran parte del medio que los rodea. Por ejemplo, si se mantienen en solución a la luz del sol, son más estables en benceno o tolueno que en cloroformo. El deterioro de las moléculas se puede determinar por un cambio en color de la solución, la cual pasa del púrpura al rosa o al café. El calor de formación de fullereno C_{60} (determinado por calorimetría)

es de 10.15 kcal/mol^[15], por lo que es menos estable que el grafito y el diamante. Ésto es consistente con las expectativas de que la estabilidad se incrementará conforme la superficie del fullereno se vuelva más plana.

Sin embargo, ésto último no es válido en pequeñas dimensiones ya que, durante el proceso de formación de los fullerenos se producen pequeños fragmentos de carbono que poseen enlaces sueltos. Para estas pequeñas redes de carbono, las consideraciones energéticas favorecen que se forme una estructura cerrada que involucra la liberación de energía mediante la eliminación de los enlaces reactivos que están sueltos sobre los bordes de la hoja plana^[21]. Debido a que la red de hexágonos no puede cerrarse sobre sí misma, se requiere la incorporación de pentágonos en la red hexagonal para que se produzca una curvatura local y el cierre de los enlaces sueltos. La formación preferente de los fullerenos, se incrementa debido a un valor alto del factor A de Arrhenius (alta frecuencia de colisión) como resultado de los procesos intramoleculares. La alta concentración de vapor de carbono favorece las reacciones intermoleculares, lo cual, se debe tomar en cuenta para la producción variable de fullerenos con el cambio de presión del gas inerte en el reactor^[22]. Conforme se agregan más pentágonos, la hoja se vuelve más curva y los esfuerzos inducidos en los enlaces (por este efecto) son superados por la reducción del número de enlaces sueltos. Las estructuras más estables son aquellas en las que las deformaciones asociadas con la curvatura se propagan isotrópicamente, es decir, que los pentágonos deben estar aislados en la mayor extensión posible^[23].

1.4.6 Reactividad

Diversos cálculos teóricos indican que el LUMO de la molécula fullereno C_{60} es capaz de aceptar hasta 6 electrones para formar la especie diamagnética C_{60}^{-6} (figura 1.5). La existencia de tal especie se ha confirmado mediante diversos estudios electroquímicos, como el realizado por Xie^[24], quien determinó que los potenciales se ubican alrededor de -0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85 y -3.26 V. Estos resultados implican que las moléculas de fullereno C_{60} son especies electrofílicas que favorecen las reacciones con especies nucleofílicas. La molécula de fullereno C_{60} se reduce fácilmente aceptando un electrón de una especie nucleofílica, por lo que se considera como agente oxidante.

La reactividad química del fullereno C_{60} se ha entendido viendo a la molécula como un arreglo octaedral de seis unidades de piracileno y ocho hexágonos separados por tales unidades (figura.1.7). Cada unidad de piracileno está formada por dos anillos pentagonales, separados por dos anillos hexagonales. Sus sitios reactivos se localizan en los enlaces 6-6. Las unidades de piracileno pueden ser responsables de las 6 reducciones electroquímicas observadas en los estudios. Como se mencionó anteriormente, la curvatura inducida por la presencia de los pentágonos en el sistema π , produce una desigualdad entre los enlaces de orden 6-6 con respecto a los enlaces 5-6. Ésto hace que la densidad electrónica sea mayor en los enlaces 6-6, proporcionándoles un carácter de enlace doble y por lo tanto reaccionan más fácilmente. La curvatura natural provoca que los pentágonos queden más tensos, por lo que tienden a tener un carácter de enlace simple.

Las principales transformaciones químicas primarias posibles para la molécula de fullereno C_{60} son: las reacciones de *adición* y *redox*, las cuales permiten el enlace covalente de los aductos y la formación de sales respectivamente^[38]. Muchas de las reacciones de adición del fullereno C_{60} involucran la disociación del enlace doble localizado en el centro de la unidad de piracileno. En las

reacciones con nucleófilos, se forma una especie intermedia inicial $Nu_n C_{60}^{-n}$, la cual se puede estabilizar por: (1) la adición de electrófilos E^+ , como H^+ o carbocationes, (2) la adición de electrófilos neutros E-X como halogenuros alcalinos, (3) reacciones de adición interna, o (4) por oxidación (en aire). La adición de radicales libres como $R_3C\cdot$, $R_3Si\cdot$, $R_3Sn\cdot$ Y $RS\cdot$ se puede generar química, fotoquímica o térmicamente y permite la sustitución *dihidro*- o polihidrofullerenos. La adición nucleofílica y la adición de radicales en muchos casos están estrechamente relacionadas, por lo que es difícil determinar el mecanismo que está operando.

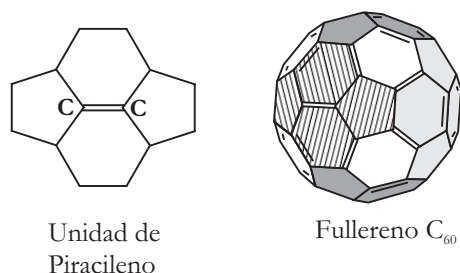


Figura 1.7: Unidades de piracileno en la molécula de fullereno [C_{60}].

En el caso particular del grupo amina, ésta se adhiere a la superficie del C_{60} mediante una reacción nucleofílica. El fullereno C_{60} puede experimentar adiciones múltiples de aminas primarias (RNH_2), en donde R es un grupo alquilo o aryl (aromático) terminado en un grupo amina (-NH).

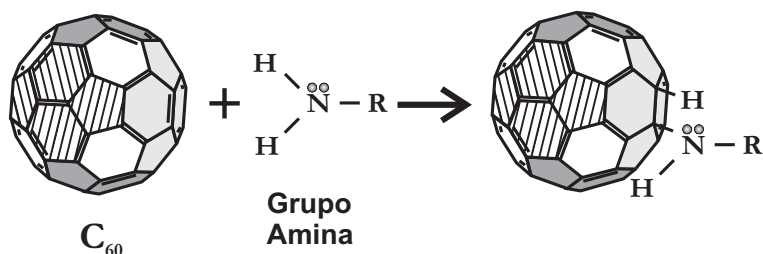


Figura 1.8: Reacción entre la moléculas de fullereno [C_{60}] y el grupo amina ($R - NH_2$).

El fullereno C_{60} no reacciona con especies electrofílicas, por lo que para promover su reacción primero se reduce a un anión mediante alguna reacción.

1.5 Sólidos de Fullerenos C_{60}

1.5.1 Estructura en fase sólida

Los sólidos de fullereno C_{60} se han obtenido mediante técnicas tales como la cristalización a partir de alguna solución o bien por sublimación. Ésta última tiene la ventaja de producir cristales más

puros sin la presencia de residuos de solvente. Diferentes estudios han mostrado que a temperatura ambiente, en la fase sólida, las moléculas de fullereno C_{60} se acomodan adoptando una estructura cristalina fcc (figura 1.8). Dentro de la estructura, las moléculas se mantienen unidas por interacciones tipo van der Waals con una energía de cohesión de alrededor de 1.6 eV por molécula [1.24]. A esta temperatura las moléculas permanecen rotando aleatoriamente aunque, en un tiempo promedio se puede considerar como esferas situadas en sitios equivalentes. El parámetro de red determinado para la estructura fcc es de 14.17 Å con una distancia de 10.02 Å entre moléculas vecinas^[27].

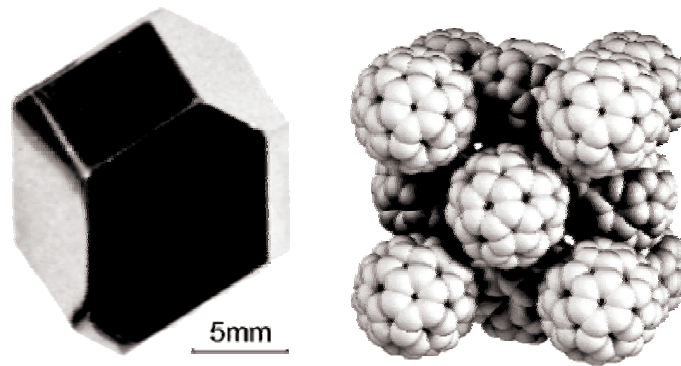


Figura 1.9: Estructura de los monocristales de fullereno C_{60} .

A bajas temperaturas, la simetría fcc de los cristales de fullereno C_{60} se reduce a una estructura cúbica simple con grupo espacial Pa3. Esta transición de fase es de primer orden y esta acompañada por un decremento discontinuo en la constante de red por aproximadamente 0.048 Å. En esta estructura los enlaces dobles que conectan a dos hexágonos, están próximas a las caras pentagonales (deficientes de electrones) sobre las moléculas vecina más cercana, por lo que las interacciones electrostáticas se estabilizan. La transición de fase ocurre a 260 K y a temperaturas por abajo de 90 K las reorientaciones moleculares se congelan.

1.5.2 Estructura electrónica y vibracional

Como consecuencia de la condensación hacia la fase sólida, los modos intramoleculares no sufren grandes cambios. La estructura electrónica de los sólidos está determinada por dos diferentes escalas de energía. Las propiedades electrónicas globales, como el ancho de las bandas (ocupadas y desocupadas), están definidas por los enlaces covalentes intramoleculares; mientras que, las débiles interacciones intermoleculares determinan el desdoblamiento y ensanchamiento de los orbitales moleculares. La formación de bandas de dispersión de energía se origina por la interacción débil del campo cristalino^[7;15]. Como consecuencia de la condensación hacia la fase cristalina, se produce una reducción de la simetría del grupo puntual I_h hacia el grupo espacial T_h produciendo con esto el desdoblamiento de los niveles de energía molecular con degeneración mayor a tres, los cuales, generan 37 modos vibracionales directos (o gerade).

1.5.3 Estructura de bandas

La formación de la estructura de bandas está gobernada por un traslape débil de orbitales moleculares π . Diferentes cálculos han mostrado que los sólidos de fullereno C_{60} son semiconductores de banda directa. Por ejemplo, Saito^[28] determinó una banda estrecha de conducción cuyo ancho se calculó de 0.5 eV y deriva del nivel t_{1u} . El ancho de banda prohibida (o *gap*) es de alrededor de 1.5 eV, el cual está subestimado por un factor mayor a dos. La estructura de bandas refleja la degeneración de los niveles moleculares (ver figura 1.10). El ancho de banda relativamente pequeño, indica que las propiedades electrónicas de los sólidos están dominadas por el carácter molecular. Como consecuencia de la interacción débil entre moléculas dentro del sólido; el carácter molecular y la simetría de los estados electrónicos se alteran ligeramente permitiendo la transición a través de la brecha óptica prohibida.

La estructura electrónica de los sólidos de fullereno C_{60} tiene su nivel de Fermi entre las bandas derivadas h_u y t_{1u} . La transición entre estos dos estados está prohibida por consideraciones de simetría, por lo que la primera transición permitida se realiza entre los estados h_u y t_{1g} (ver figura 1.5), con una energía de transición cercana a 2.6 eV.

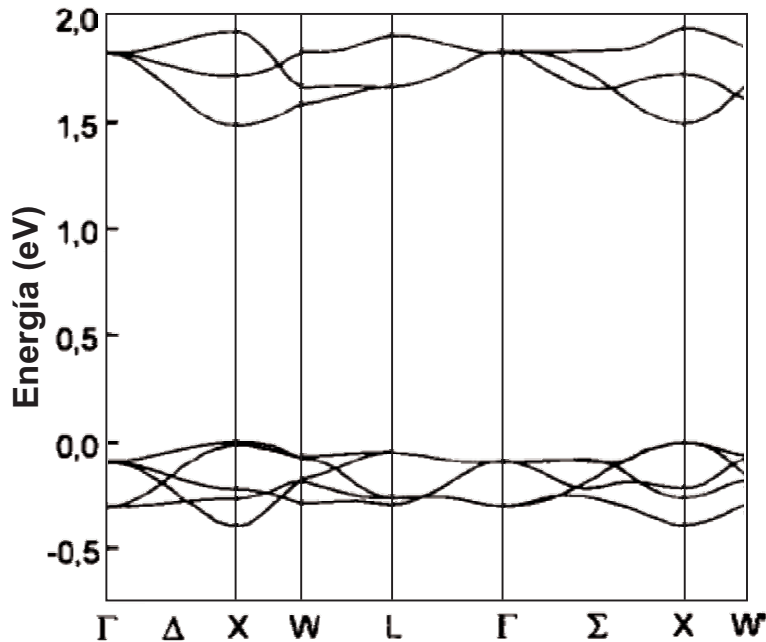


Figura 1.10: Estructura de bandas de un sólido de fullereno C_{60} .

1.5.4 Transiciones electrónicas

Las transiciones en estado sólido poseen una estructura vibracional similar a las de las moléculas aisladas. Todas las transiciones moleculares permitidas de orden mayor, aparecen en el espectro

de estado sólido con un ligero corrimiento hacia el rojo. Los sólidos de fullereno C_{60} se comportan como un sólido molecular clásico, en el cual, las funciones de onda moleculares sufren una mínima perturbación. La principal influencia del ambiente cristalino se observa en el rompimiento de la simetría. La presencia de una banda de absorción ancha centrada alrededor de 450 nm, que está ausente en espectros de *EELS* (Electron Energy Loss Spectroscopy) de fullereno C_{60} en solución y en fase gaseosa, sugiere que es el resultado del ambiente en estado sólido. La banda consiste de dos absorciones: una alrededor de 511 nm y otra alrededor de 460 nm. Su existencia se ha asociado a la influencia del estado sólido sobre las propiedades electrónicas y es el resultado de una transferencia de carga intermolecular entre estados excitados.

Capítulo 2

Antecedente: Materiales Basados en Fullerenos C_{60}

2.1 Funcionalización de Moléculas de Fullerenos C_{60}

La estructura cuasi-aromática de la molécula de fullereno C_{60} afecta su solubilidad en solventes polares (como alcoholes y medios acuosos), y no-polares (como tolueno y benceno)^[12]. La alta afinidad electrónica del fullereno C_{60} hace de la molécula una eficiente especie aceptora de electrones, por lo que pueden formar complejos donador-aceptor con relativa facilidad al interactuar con grupos funcionales que tienen la capacidad de donar electrones como por ejemplo: *aminas, olefinas, tioles*, etc. La incorporación de grupos funcionales hacia la molécula fullereno C_{60} induce la conversión de enlaces sp^2 hacia sp^3 . Como consecuencia de interferir con la conjugación de la esfera del fullereno C_{60} , se producen cambios en las propiedades de la molécula como por ejemplo, el incremento de su solubilidad en varios medios. Dicho incremento se ha aprovechado en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, como en química médica, en donde la naturaleza hidrofóbica, tridimensionalidad y efectos electrónicos del fullereno C_{60} son muy valoradas. Estas características permiten que la molécula de fullereno C_{60} se pueda acomodar dentro de regiones hidrofóbicas de enzimas o células, lo cual, tiene aplicaciones en diferentes campos de la biología^[29;30]. En el área de ciencia de materiales el incremento en la solubilidad ha permitido generar ensamblajes ordenados de monocapas moleculares, mediante técnicas como la de auto ensamblaje de monocapas o Langmuir en interfaz aire-agua^[31;32].

La funcionalización de la molécula de fullereno C_{60} ha facilitado el diseño de complejos órgano-fullerenos basados en unidades donador-aceptor, los cuales pueden servir como bloques de construcción para una nueva clase de materiales con un amplio campo de aplicaciones debido a las interesantes propiedades ópticas y electrónicas que presentan^[33;34]. Las características como el alto grado de deslocalización del sistema π , sus dimensiones y su baja energía de organización, hacen del fullereno C_{60} un excelente candidato como bloque para la construcción de sistemas de conversión de luz a electricidad^[35]. La unión de especies electroactivas y fotoactivas con fullereno C_{60} ha atraído la atención por sus aplicaciones como interruptores (switches), receptores, fotoconductores y díadas foto-activas. Por otra parte, la incorporación de grupos funcionales capaces de reaccionar con otras moléculas se ha utilizado para formar una gran variedad de compuestos basados en fullerenos, los cuales, pueden tener aplicaciones potenciales en el desarrollo de nuevos materiales como en polímeros, unidades electro- y foto-activas, cristales líquidos, etc.^[36].

2.2 Materiales Basados en Fullerenos C_{60}

Las características estructurales y propiedades fisicoquímicas que presenta el fullereno C_{60} son únicas, y se han aprovechado en ciencia de materiales y química supramolecular para el desarrollo de una gran cantidad de materiales con nuevas propiedades^[12;37].

2.2.1 Polímeros basados en fullereno C_{60}

Se ha visto que los fullerenos embebidos en polímeros son más fáciles de procesar y pueden ser utilizados como recubrimientos, dispositivos fotoconductores y también para crear nuevas redes moleculares. La incorporación de moléculas de fullereno C_{60} en polímeros puede producir materi-

ales electro-activos o con propiedades de limitación óptica^[38;39]. La forma más simple de combinar fullerenos con polímeros es mediante la mezcla de ambas especies en fase sólida o en solución. En el último caso se requiere el uso de algún solvente común para ambos componentes, el cual, es evaporado posteriormente. La interacción entre el fullereno C_{60} y el polímero en el producto final obtenido por estos métodos, es por lo general no-covalente^[37]. Para obtener el enlace químico entre la molécula de fullereno C_{60} y los átomos del polímero se han desarrollado diferentes metodologías, como por ejemplo: a) que el fullereno C_{60} esté presente durante la polimerización de unidades monoméricas, durante este proceso la molécula de fullereno puede reaccionar y quedar atada a la cadena polimérica; b) mediante el tratamiento de un polímero pre-formado bajo condiciones adecuadas que favorecen el enlace del fullereno C_{60} ; c) mediante la polimerización o co-polimerización de monómeros que contiene una unidad de fullereno C_{60} ; d) la construcción de un dendrímero a partir de núcleos de fullereno C_{60} . Estas técnicas permiten obtener una gran variedad de polímeros basados en fullereno C_{60} , de los cuales se presentan algunos ejemplos en la figura 2.1^[40].

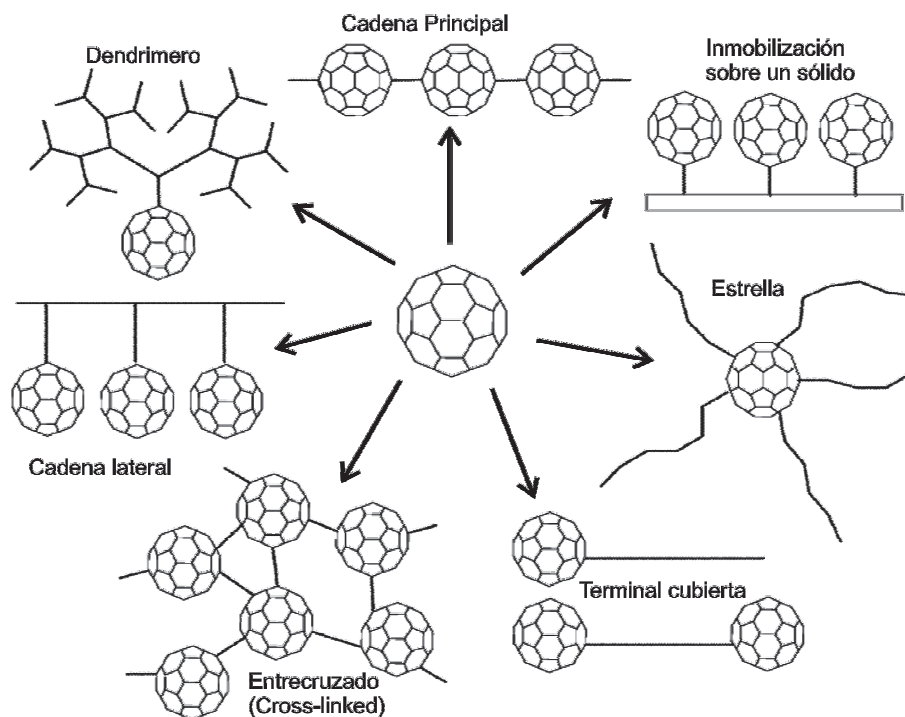


Figura 2.1: Diferentes tipos de polímeros basados en fullereno C_{60} ^[40].

2.2.2 Fullerenos C_{60} fotopolimerizado

Cuando las moléculas de fullereno C_{60} son expuestas a la luz ultravioleta o visible pueden experimentar reacciones de foto-transformación, las cuales se caracterizan por la unión de las moléculas mediante una adición cíclica del tipo [2+2]. La ciclo-adición establece un anillo ciclo-butano entre

las moléculas. Durante el proceso de fotopolimerización, la radiación excita a un electrón hacia un nivel energético superior desocupado, y cuando las moléculas se encuentran relativamente cerca, la reacción se produce casi espontáneamente produciendo una estructura polimérica^[12], ver figura 2.2. Diferentes tratamientos aplicados a las moléculas de fullereno C_{60} tales como; la irradiación con haz de electrones, tratamiento en altas presiones o por tratamiento con plasma, producen estructuras similares a las que se obtienen por fotopolimerización. Dentro de las estructuras resultantes se incluyen polímeros uni-dimensionales (cadenas lineales), bidimensionales y tridimensionales (ver figura 2.2). Se ha observado que este tipo de estructuras poliméricas pueden mejorar las propiedades fotoconductoras de los sólidos de fullereno C_{60} .

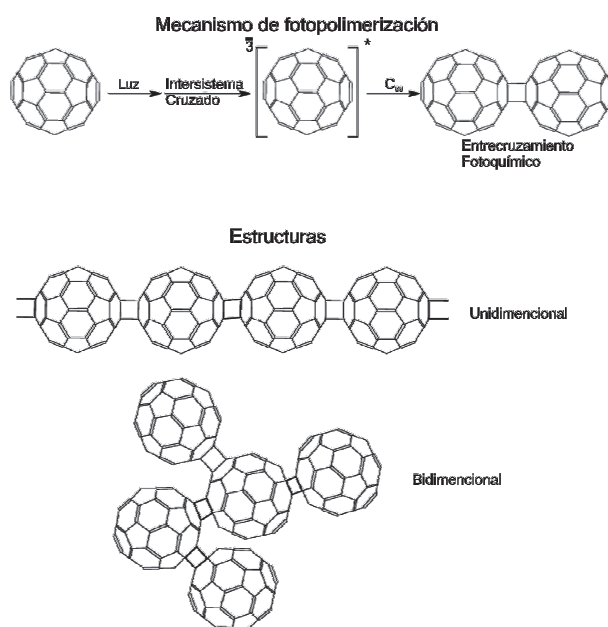


Figura 2.2: Mecanismo de fotopolimerización (parte superior) y ejemplos de estructuras obtenidas por fotopolimerización (parte inferior).

2.2.3 Compuestos de fullereno C_{60} con metales

La incorporación de átomos metálicos hacia los sitios intersticiales de la estructura "fcc" de los sólidos cristalinos de fullereno C_{60} , puede producir una nueva especie de polímero. Cuando la interacción entre los átomos metálicos y las moléculas de fullereno C_{60} es fuerte, los átomos metálicos pueden hacer el papel de puente de enlace entre moléculas cercanas de fullereno C_{60} . Este mecanismo produce un nuevo tipo de estructura polimérica. Este tipo de sólidos se obtienen generalmente por la evaporación simultánea (co-evaporación) de ambas especies. Por ejemplo, la co-evaporación de titanio Ti con moléculas de fullereno C_{60} produce compuestos Ti_xC_{60} . Estudios de XPS y Raman, sugieren que hay una transferencia parcial de carga desde el Ti hacia la molécula de fullereno C_{60} ^[41] con un enlace similar al que se ha observado en compuestos con paladio (Pd), en donde

cada átomo de Pd se enlaza a una o más moléculas de fullereno C_{60} , produciendo una cadena similar a un polímero (figura 2.3). Resultados similares se obtuvieron con metales de transición, tales como hierro (Fe) y niobio (Nb)^[42].

El estudio de este tipo de materiales fue motivado por el descubrimiento de la fase superconductora en algunos sólidos cristalinos de fullereno C_{60} , tratados con vapores de metales alcalinos como: sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y calcio (Ca). Los átomos alcalinos se alojan en los sitios intersticiales (octaédricos o tetraédricos) para producir estructuras estequiométricas en un amplio rango de composición^[11] (ver figura 2.4). Al igual que en el caso anterior, en estos materiales hay una transferencia de carga entre los átomos de los metales alcalinos y las moléculas de fullereno C_{60} . La fase superconductora se ha explicado en términos de la transferencia de carga.

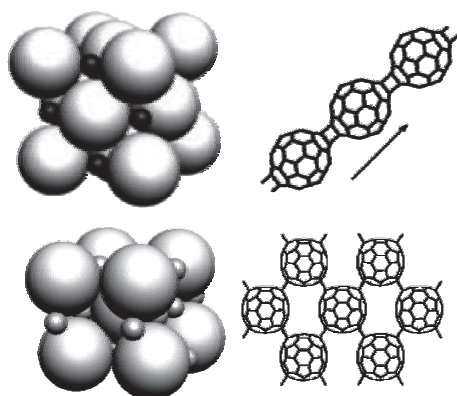


Figura 2.3: Estructuras poliméricas de sólidos de fullereno C_{60} dopados con átomos metálicos^[11].

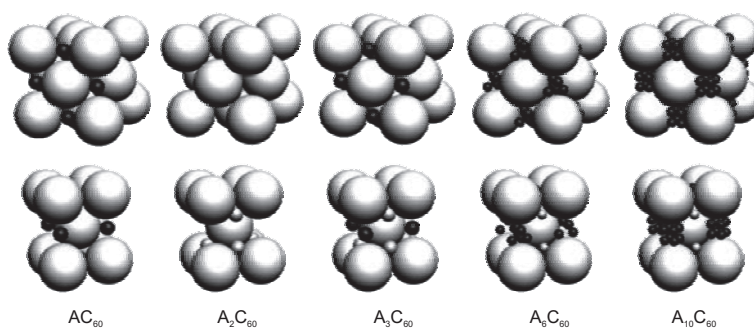


Figura 2.4: Estructuras de compuestos de fullereno C_{60} dopados con metales alcalinos^[11].

2.2.4 Fullerenos C_{60} como soporte de nanoestructuras

En el área de catálisis heterogénea, se han utilizado diferentes materiales de carbono para dispersar y estabilizar nanopartículas metálicas. Se ha observado que las propiedades catalíticas de dichos sólidos, depende de la interacción entre el soporte de carbono y las partículas metálicas, la cual debe ser fuerte^[43]. Algunas partículas metálicas presentan una fuerte interacción con el fullereno C_{60} , por lo que los materiales basados en ambas especies pueden tener aplicaciones en esta área.

La interacción entre moléculas de fullereno C_{60} con diferentes superficies metálicas tales como, Au (100), Au (110), Cu (100) y Ag policristalina, se ha investigado mediante la absorción de monocapas de fullereno C_{60} sobre dichas superficies. Los resultados muestran efectos como hibridación y transferencia de carga entre las superficies metálicas y las moléculas de fullereno C_{60} ^[44;45;46]. Por ejemplo, se ha observado que cuando se depositan moléculas de fullereno C_{60} sobre la superficie de Au (100), el LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) del fullereno C_{60} experimenta una fuerte hibridación con la banda "d" del Au^[44]. Mientras que en superficies de Al (111) y Pt (100) no se observa una transferencia de carga considerable que permita establecer la formación de enlaces covalentes entre las moléculas de fullereno C_{60} y las superficies^[47;48].

Por otra lado, las características topográficas de las películas de fullerenos C_{60} se han propuesto como soporte para el crecimiento de super-estructuras (arreglos de aglomerados). Las depresiones entre las moléculas son suficientemente grandes para alojar aglomerados de más de 20 átomos. La forma en que crece un material sobre la superficie del fullereno C_{60} está gobernada por, la topografía, la movilidad de los átomos adsorbidos, los sitios preferenciales de enlace y la nucleación de aglomerados. Para formar arreglos de aglomerados de manera controlada, las depresiones tienen que funcionar como centro de nucleación primaria. Sin embargo, se ha observado que en el crecimiento de aglomerados de Si y Au (depositados por evaporación) intervienen diferentes mecanismos. Mientras que los aglomerados de Si prefieren residir en las depresiones entre moléculas, los aglomerados de Au no tienen un sitio específico de enlace o de nucleación^[49;50].

2.2.5 Monocapas de fullereno C_{60}

El ensamble de moléculas de fullereno C_{60} de manera ordenada podría asistir al diseño de nanodispositivos opto-electrónicos con la capacidad de realizar funciones específicas; como por ejemplo, los procesos de transferencia electrónica^[37]. El uso de técnicas como la de auto-ensamble de monocapas (SAM self-assembled monolayer) o Langmuir-Blodgett, han permitido transferir sobre sustratos sólidos las propiedades de la molécula de fullereno C_{60} (tanto prístino como modificados), mediante el depósito de monocapas en arreglos bien ordenados.

La obtención de monocapas de fullereno C_{60} mediante la técnica de auto-ensamble, generalmente se realiza sobre superficies de oro; para lo cual, se aprovecha la alta afinidad química entre el azufre (S) y el oro (Au). El proceso inicia con la modificación de una superficie de oro con moléculas que contienen grupos tioles o disulfuros, los cuales presentan la propiedad de auto-ensamblarse para formar arreglos bien ordenados^[51;52]. Posteriormente, la superficies de oro modificadas se sumergen en una solución en donde se encuentran dispersas las moléculas de fullereno C_{60} , esto produce el auto-ensamblaje de las monocapas (figura 2.5). Por ejemplo, Caldwell and Mirkin^[53] obtuvieron

la modificación de una superficie del oro con fullereno C_{60} mediante el uso de una monocapa de alquenotiol, a la que describen como altamente ordenada e impenetrable. Sahoo^[54] utilizó una molécula bifuncional con terminaciones amina y tiol para generar monocapas de fullereno C_{60} sobre la superficie del Au, en donde los átomos de azufre se enlazan a la superficie de éste mientras que, el grupo amina se enlaza covalentemente al fullereno C_{60} (figura 2.5).

Otro método para generar el auto-ensamblaje de monocapas de fullereno C_{60} es mediante la modificación directa de esta molécula y su posterior ensamble sobre una superficie sólida. Por ejemplo, Shon reporta la modificación de la molécula de fullereno C_{60} mediante un disulfuro asimétrico. El resultado de la síntesis es un alcano-tiolato con terminación en fullereno^[55], el cual, se auto-ensambla por sí misma sobre una superficie de Au.

Por otra parte, para la obtención de monocapas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, es necesario generar primero las monocapas en una interfase aire/líquido para después transferirlas hacia algún sustrato sólido^[56]. En este método, la funcionalización de la molécula de fullereno C_{60} juega un papel muy importante, ya que permite obtener las monocapas en la interfase aire/líquido.

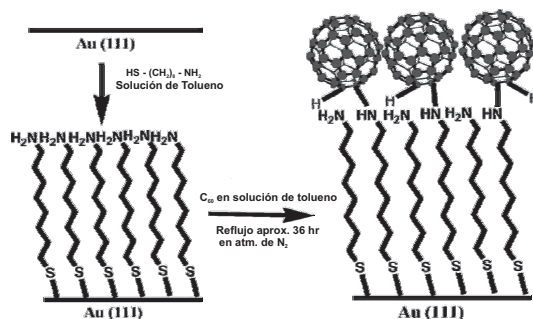


Figura 2.5: Esquema de depósito de monocapas de C_{60} mediante el auto-ensamblaje de compuestos de azufre^[54].

2.2.6 Aglomerados de fullereno C_{60}

En sistemas de recolección de energía luminosa como en celdas solares, en donde los sistemas deben experimentar una separación de carga mediante la excitación de moléculas foto-activas, se ha observado que se obtiene una mayor separación de cargas cuando las moléculas de fullerenos C_{60} forman aglomerados. La aglomeración de moléculas de fullereno C_{60} y de sus derivados se puede obtener mediante el método de mezcla de solventes polar/no polar. Por ejemplo, el método de inyección rápida, en donde una solución concentrada de fullereno C_{60} en tolueno se inyecta rápidamente en acetonitrilo, con lo cual se generan aglomerados cuyo diámetro está en el rango de 100-300 nm^[57] (ver figura 2.6). La formación de aglomerados de fullereno C_{60} prístinos tiene la ventaja de que proveen una forma más conveniente de incorporar especies donantes de electrones hacia la red de aglomerados, debido a que la concentración local de las moléculas de fullereno es mucho mayor en estos aglomerados y el ambiente micro-heterogéneo facilita atrapar moléculas

donantes. El depósito de los aglomerados mediante técnicas electroforéticas sobre los electrodos, produce películas cuya morfología presenta un efecto pronunciado que depende de la magnitud del voltaje "dc" aplicado. Para voltajes altos, el empaquetamiento de los aglomerados es más denso^[58]. El control de la morfología de las películas a través del voltaje de depósito se ha propuesto para su uso en aplicaciones de dispositivos orientados.

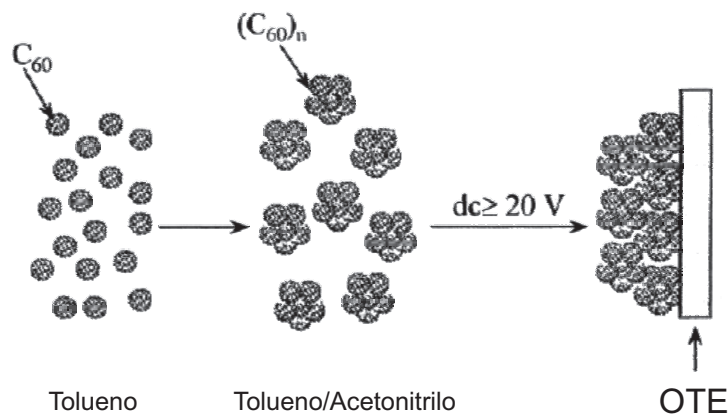


Figura 2.6: Esquema del depósito de películas nanoestructuradas de fullereno C_{60} a partir de aglomerados generados por mezcla de solvente,^[58].

2.2.7 Fullerenos C_{60} con especies electro-activas

El acoplamiento de las propiedades de la molécula de fullereno C_{60} con otras especies electro-activas y foto-activas puede jugar un papel muy importante en el diseño de nuevos dispositivos electrónicos moleculares, los cuales pueden tener aplicaciones en fotosíntesis artificial^[35]. Ésto ha motivado la síntesis de materiales mediante la unión de moléculas de fullereno C_{60} con unidades donantes ricas en electrones, como por ejemplo porfirinas y tetratrafalvaleno^[59;60], entre otras. La síntesis de una gran variedad de díadas y tríadas electro-activas se produce por medio del enlace covalente de las moléculas ricas en electrones con la molécula de fullereno C_{60} , el cual actúa como un aceptor electrónico. La síntesis de dichos materiales se lleva a cabo haciendo reaccionar las distintas especies en solución y posteriormente son transferidos hacia sustratos sólidos para producir películas.

2.2.8 Nanoensambles: *fullereno C_{60} -nanopartículas metálicas*

Además del uso de especies electro-activas y foto-activas, los aglomerados metálicos son de gran interés debido a que presentan un potencial considerable para aplicaciones de dispositivos en nanoelectrónica^[61]. Los aglomerados metálicos juegan un papel muy importante en áreas tales como, catálisis y nanoelectrónica. Además, pueden influenciar las propiedades mecánicas y ópticas de los materiales compuestos.

Cuando los aglomerados están formados por unos cuantos cientos de átomos, su comportamiento está dominado por efectos cuánticos y sus propiedades (como la reactividad), están determinadas por el número de átomos y la forma del potencial de confinamiento electrónico^[62].

El acoplamiento de las propiedades opto-electrónicas de las nanopartículas metálicas con moléculas cromóforas puede producir una nueva clase de nanomateriales híbridos, para lo cual se requiere el control de la organización, tamaño, forma y estructura. La molécula de fullereno C_{60} se ha visto como un candidato ideal para usarse como bloque de construcción de arreglos bidimensionales y tridimensionales basados en este tipo de materiales nanohíbridos^[63;64].

La síntesis de este tipo de materiales nanohíbridos se basa en el uso de nanocentros metálicos, generalmente nanopartículas de oro (Au). Los nanocentros sirven como soporte para enlazar varias unidades de fullereno C_{60} a su alrededor, a través del uso de moléculas funcionales que sirven como puente de enlace entre el centro metálico y las moléculas de fullereno C_{60} , ver figura 2.7.

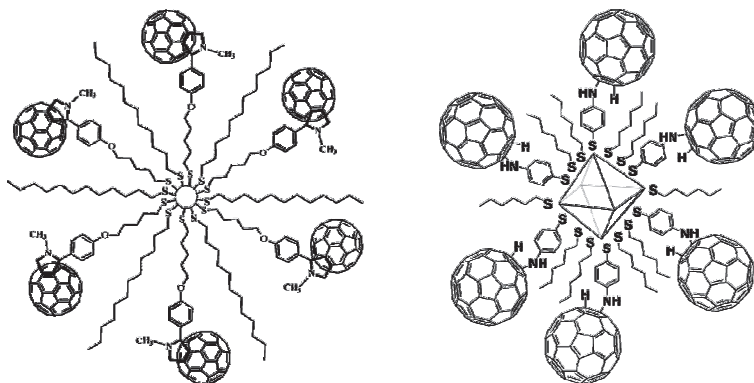


Figura 2.7: Ejemplos de estructuras de fullereno C_{60} con nanocentros metálicos^[65;66].

Como ejemplo de este tipo de materiales, se presenta el que obtuvo Fujihara^[65] mediante una reacción de intercambio entre nanopartículas de Au estabilizadas con octanotioles y moléculas de fullereno C_{60} funcionalizadas con alkenotioles. Como resultado de la reacción se obtuvieron nanopartículas de Au funcionalizadas con fullereno-tiol. Estas nanopartículas híbridas, presentaron un diámetro promedio de alrededor de 2 nm. Las nanopartículas sintetizadas tienen la característica de que se inmovilizan sobre electrodos de Au mediante la técnica de auto-ensamblaje, además de que son considerablemente estables en solventes orgánicos.

Por otra parte, Lu ensambló moléculas de fullereno C_{60} sobre la superficie de nanopartículas de Au, utilizando moléculas de tioles de cadena larga^[66]. Dichos tioles pueden, en principio, producir un incremento en la densidad de empaquetamiento de la molécula de fullereno C_{60} . Como resultado se obtuvieron nanocentros metálicos cubiertos de una capa de fullereno-tiol con un grosor de entre 4 y 5 nm sin embargo, la distribución de tamaños de los nanocentros resultó ser relativamente ancha, entre 40-80 nm. Los estudios de óptica no-lineal realizados sobre dichos ensambles indican que pueden tener posibles aplicaciones en limitación óptica.

Deng^[67] utilizó nanopartículas de Au estabilizadas con moléculas de aminotiofenolato para atar moléculas de fullereno C_{60} . La unión se llevó a cabo mediante una reacción de acoplamiento entre moléculas de fullereno C_{60} con las aminas periféricas de los nanocentros. Las propiedades espectroscópicas y electroquímicas que exhibe este material compuesto, lo hacen candidato para aplicaciones en opto-electrónica.

El auto-ensamble de un sistema de antena foto-activa que contiene nanopartículas de oro como nanocentro y moléculas de fullereno C_{60} como esfera hidrofóbica fotoreceptiva, fue reportado por Sudeep^[64]. Los estudios realizados sobre el sistema indican que, nanocentros de Au son activos redox y tienen la capacidad de modificar las trayectorias de desactivación sobre la superficie del fullereno C_{60} . El bajo rendimiento del singulete y el triplete observado en las moléculas de fullereno C_{60} en el ensamble, confirman que la energía de excitación se disipa rápidamente vía la transferencia de energía desde la molécula de fullereno C_{60} hacia las nanopartículas de Au. El depósito de tales nanopartículas híbridas mediante técnicas electroforéticas, produce películas nanoestructuradas robustas y con mejores propiedades electrónicas que las obtenidas por ensamble de monocapas. El incremento de las propiedades electrónicas está asociado con la aglomeración de las nanopartículas híbridas en la película.

Capítulo 3

Justificación y Objetivos

3.1 Justificación

En la literatura se reportan diferentes métodos para elaborar materiales basados en nanoestructuras de carbono; en muchos casos, la adición de grupos funcionales a la molécula de fullereno C_{60} juega un papel muy importante, ya sea como etapa intermedia o final. Sus características y propiedades se suelen determinar tanto en solución como en películas delgadas. Estas últimas son muy valoradas para fines de aplicación en dispositivos de estado sólido.

Dentro de las categorías generales de reacción con moléculas de fullereno C_{60} conocidas, se encuentran: la hidrogenación, la alquilación, la aminación, la halogenación, la cicloadición y las reacciones en estado sólido^[12]. El método de funcionalización que más frecuentemente se utiliza para la síntesis de derivados de fullereno C_{60} consiste en llevar a cabo la reacción en solución. Para ello, a una solución de fullereno C_{60} , en la cual se dispersan las moléculas, se le agrega el compuesto que contienen los grupos funcionales que reaccionarán con las moléculas de fullereno C_{60} . Por lo general, la solución se mantiene en agitación por varias horas, generalmente más de 24 hrs^[68]. Después de esta etapa, sigue un proceso de separación y enjuague del producto con diferentes disolventes con el objetivo de eliminar las moléculas que no reaccionaron. El proceso concluye con una etapa de secado en el cual se elimina el solvente. Dependiendo del compuesto que se desea sintetizar, el producto puede someterse a otra reacción, mediante el mismo método para obtener un producto final. La transferencia de los compuestos, desde la solución hacia películas delgadas, se suele llevar a cabo por técnicas como la de autoensamble de monocapas, Langmuir-Blodgett o técnicas electroquímicas. Se ha observado que los sólidos obtenidos mediante la última técnica, presentan mejores propiedades electrónicas debido a que promueven la formación de aglomerados^[58;64]

Un método alternativo para la funcionalización de nanoestructuras de carbono, consiste en exponer dichas nanoestructuras a los vapores de compuestos que contienen los grupos funcionales. Esta técnica es conocida como "*funcionalización en fase de gas*" y forma parte de un grupo conocido como técnicas de "*química verde*" debido a que la reacción se lleva a cabo con un mínimo de disolventes o en ausencia de ellos. Este tipo de técnicas contribuyen a minimizar los daños ecológicos producidos por el uso excesivo de disolventes.

La funcionalización en fase de gas se ha utilizado en la aminación de polvos de fullereno C_{60} y nanotubos de carbono, así como también en tiolación de los últimos^[69;70;71]; dando excelentes resultados como, la adición covalente de hasta seis moléculas de nonilamina sobre la superficie de la molécula de fullereno C_{60} . La adición del grupo amina se lleva a cabo a través de los enlaces 6-6 de la molécula de fullereno C_{60} ^[69] en un periodo de tiempo aproximado de 3 hrs, el cual es menor que el tiempo requerido para la funcionalización en solución.

Por otra parte, las nanopartículas metálicas tienen un amplio campo de aplicación en áreas como catálisis y nanoelectrónica, debido a las propiedades físicas y químicas que presentan. Como consecuencia de la alta reactividad química que presentan las nanopartículas, su superficie suele ser estabilizada a través de un recubrimiento con molécula como amina, tioles y surfactantes entre otras^[72;73]. En áreas como catálisis, la síntesis de nanopartículas requiere del uso de un soporte que les proporcione estabilidad. En nanoelectrónica, el depósito de nanopartículas metálicas sobre superficies semiconductoras produce un incremento en la absorción óptica, lo cual es muy atractivo en fotoelectrónica para aplicaciones en fotodetectores y celdas solares^[72;74].

En la literatura se reportan muchos estudios dedicados al depósito de nanopartículas con diferentes dimensiones y arreglos, tales como nanopuntos y nanoalambres; debido a que las propiedades de las nanopartículas dependen de su tamaño, forma y distribución. Como se mencionó en el capítulo anterior, el acoplamiento de las propiedades de las moléculas de fullereno C_{60} con nanopartículas metálicas para la síntesis de nanomateriales híbridos, ha cobrado gran relevancia debido a sus potenciales aplicaciones para el desarrollo de nanodispositivos optoelectrónicos.

Las propiedades de los materiales dependen en gran medida de método y condiciones de síntesis. En este sentido, ha habido un gran esfuerzo a nivel mundial para obtener nuevos materiales basados en nanoestructuras de carbono, así como también en obtener nuevos métodos de síntesis.

El presente trabajo de investigación está dedicado a la obtención de películas híbridas basadas en películas de fullereno C_{60} y nanopartículas metálicas. Para ello, se propone un nuevo método de obtención de tales materiales híbridos. En términos generales el método consiste en modificar directamente películas de fullereno C_{60} con grupos funcionales adecuados que sean capaces de promover la adición de nanopartículas metálicas. Este método se presenta como una opción alterna a los reportados en la literatura para la elaboración de tales materiales híbridos, cuya preparación se lleva a cabo en solución.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

“Elaboración y caracterización de películas híbridas nanoestructuradas basadas en fullereno C_{60} y nanopartículas metálicas”.

3.2.2 Objetivos particulares

A partir del objetivo general, se desprenden los siguientes objetivos particulares:

1. Obtener películas delgadas de fullereno C_{60} prístino.
2. Modificar químicamente las películas con compuestos que tengan una fuerte afinidad tanto con las moléculas de fullereno C_{60} como con superficies metálicas.

3. Realizar el depósito de nanopartículas metálicas sobre la superficie de las películas de fullereno C_{60} prístino, así como también sobre películas de fullereno C_{60} modificadas.
4. Caracterizar las películas resultantes.

Con respecto al depósito de películas delgadas de fullereno C_{60} , la técnica de evaporación tiene la ventaja de que las películas resultantes no contienen residuos de solventes o electrolitos que puedan influir en sus propiedades. Además, esta técnica se suele utilizar para obtener películas de alta calidad para aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos, como en diodos rectificadores^[75], fotodiodos^[76], celdas solares^[77], transistores de efecto por campo^[78], etc. Otra característica de estas películas es que su estructura esta formada por aglomerados, cuyo tamaño depende de las condiciones de depósito como por ejemplo, la temperatura y la presión^[79]. Debido a ésta morfología, las películas de fullereno C_{60} se han propuesto como soporte para el crecimiento de nuevas superestructuras. Además, la morfología se pueden aprovechar para la incorporación de especies donadoras, debido a que, como se menciona en el capítulo anterior, la proximidad de moléculas de fullereno C_{60} en los aglomerados facilita la incorporación de los grupos funcionales adecuados.

Una manera conveniente de incorporar moléculas con grupos funcionales hacia los aglomerados que forman las películas de fullereno C_{60} es mediante la técnica de funcionalización en fase de gas. Esta técnica tiene la ventaja de que la reacción entre los grupos funcionales y las moléculas de fullereno C_{60} se lleva a cabo en forma directa, es decir, sin que intervengan efectos de algún solvente. Además, el compuesto que no reacciona se puede retirar fácilmente sin que se requiera del proceso de enjuague mediante el uso de algún solvente^[69].

Para lograr el objetivo, el uso de compuestos bi-funcionales con una alta afinidad química, tanto con las moléculas de fullereno C_{60} como con metales, juega un papel muy importante. Por una parte, la alta afinidad entre las moléculas de fullereno C_{60} y los grupos funcionales puede hacer que se establezca un mecanismo de entrelazamiento entre moléculas vecinas de fullereno C_{60} , en donde los compuestos bifuncionales hacen el papel de puente de enlace. Ésto le proporciona una mayor estabilidad a las películas de fullereno C_{60} , la cual se ve reflejada en la reducción de su solubilidad. Por otro lado, los grupos funcionales pueden servir como centros de nucleación para el crecimiento de aglomerados de átomos químicamente afines y pueden servir como sitios de enlace de aglomerados.

En cuanto a las nanopartículas metálicas, se han desarrollado diversas técnicas para su síntesis, por ejemplo; por evaporación, electrodeposición, reducción química, fotólisis y ablación láser. Sin embargo, una de las técnicas más simples y que más se han estudiado es la de reducción. Esta técnica se basa en la aglomeración de iones metálicos generados al hacer reaccionar una sal metálica con algún agente reductor. Por ejemplo, la reducción del ácido tetracloaurico con ácido cítrico produce nanopartículas de Au^[80]. En general, esta técnica produce una distribución de tamaños de partícula relativamente homogénea.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el proceso de obtención de muestras. Dicho proceso consta de 3 etapas que son: i) el depósito de películas delgadas de fullerenos C_{60} , ii) la modificación química de las películas y iii) el depósito de nanopartículas metálicas. La descripción del material utilizado para la obtención de muestras se presenta en el *apéndice A*.

4.1 Depósito de Películas Delgadas de Fullerenos C_{60}

El depósito de las películas se realizó en un equipo de vacío, el cual consta de una cámara de acero inoxidable conectada a un sistema de bombas de vacío modelo BALZERS- TMP050 (bombas mecánica y turbo-molecular acoplada); un detector de vacío modelo AMETEK-011 y una fuente de alimentación *dc* para el calentamiento resistivo del filamento.

Como sustratos se utilizaron obleas de Si (100) y rejillas de difracción de cobre recubiertas con *collodion* (normalmente utilizado como soporte de carbono). El uso del Si como soporte es conveniente para estudios de espectroscopia IR, Raman así como para estudio de propiedades ópticas, mientras el uso de rejillas de difracción es más conveniente para estudios de microscopía electrónica de transmisión.

Los sustratos de Si de aproximadamente 1 cm^2 , se obtuvieron a partir de obleas pulidas en una de sus caras, cuyo diámetro inicial era de 2". Los sustratos de Si se sometieron a un proceso de limpieza con el fin de eliminar el polvo y la grasa de la superficie que pudieran afectar la calidad de las películas. El proceso de limpieza consistió en someter a los sustratos a un baño ultrasónico de acetona por un periodo de tiempo aproximado de alrededor de 3 minutos. Posteriormente, los sustratos se enjuagaron con 1,2-isopropanol para retirar el exceso de acetona y por último, se enjuagaron con agua tridestilada para retirar el exceso de isopropanol. Inmediatamente después de concluir el proceso de limpieza, los sustratos se colocaron en un porta-muestras y se introdujeron dentro de la cámara de vacío.

La cámara de vacío cuenta con un filamento de tungsteno sobre el cual se colocan aproximadamente 5 mg de fullerenos C_{60} en polvo. Una vez sellado el sistema, se evacúa hasta alcanzar una presión aproximada de 8×10^{-7} torrs y posteriormente se calienta el filamento a una tasa aproximada de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Durante todo este tiempo, los sustratos se encuentran cubiertos con un diafragma, que se abre en el momento que el filamento alcanza los $250\text{ }^\circ\text{C}$. Durante el depósito, la presión del sistema se incrementa hasta aproximadamente 3×10^{-6} torr, mientras que los sustratos se mantienen sin calentamiento a una distancia aproximada de 12 cm por encima del filamento. El sistema permite obtener hasta 4 muestras por depósito con un grosor aproximadamente homogéneo, que se controla a través del tiempo de depósito.

4.2 Funcionalización de Películas de Fullerenos C_{60}

Esta etapa se realizó a través de la técnica de funcionalización en fase de gas, en la cual se hacen interaccionar las películas de fullerenos C_{60} con vapores de moléculas alifáticas bi-funcionales. La

reacción se llevó a cabo dentro de un reactor de vidrio pyrex, de 25 ml de volumen, acoplado a una bomba mecánica de vacío a través de una llave de paso.

En términos generales, el proceso de funcionalización en fase de gas consta de tres pasos. El primero; es la de desgasificación de las películas, en la cual, las películas de fullereno C_{60} se colocan dentro del reactor y se calienta el sistema a una temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos; mientras que el sistema permanece en proceso de evacuación. En esta etapa se retira el exceso de humedad y los gases adsorbidos en las películas, los cuales pueden interferir en la reacción o contaminar las muestras. Después de los 30 minutos de calentamiento, se deja enfriar el sistema sin interrumpir el proceso de vacío.

El segundo paso corresponde a la etapa de reacción, en la que se introducen los compuestos que contienen los grupos funcionales y se evacúa el sistema por un corto periodo de tiempo. Transcurrido éste, se cierra el sistema y se calienta hasta alcanzar una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. El sistema permanece a esta temperatura por un periodo de tiempo de aproximadamente 3 hrs. Aquí, el proceso de evacuación juega un papel muy importante, ya que por un lado retira la humedad y los gases adsorbidos por los compuestos que contienen los grupos funcionales y por otro lado, la reducción de la presión dentro del sistema, facilita la evaporación de dichos compuestos. Debido a que la reacción se lleva a cabo en condiciones de vacío, la interacción entre las moléculas de fullereno C_{60} y las moléculas que contienen los grupos funcionales, es directa; es decir, sin que intervengan moléculas de algún solvente durante la reacción.

El tercer paso consiste en retirar el exceso de compuesto; es decir, las moléculas que no reaccionaron. Para ello, se hace la evacuación del sistema cuando aún está a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantiene en estas condiciones por alrededor de 20 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se retira el calentamiento y se deja enfriar el sistema. Una vez frío, las muestras se retiran y se almacenan en vacío.

Para el propósito de este trabajo se utilizaron moléculas alifáticas bi-funcionales de cadena relativamente larga (1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol). La reactividad de los grupos funcionales y la longitud de las cadenas alifáticas de estas moléculas, pueden facilitar la unión entre moléculas vecinas de fullereno C_{60} , las cuales pueden localizarse tanto en el mismo aglomerado como en aglomerados vecinos, así como también la incorporación de partículas metálicas.

El grupo amina (NH) se eligió debido a que por un lado, este grupo establece una fuerte interacción con la molécula de fullereno a través de la formación de un enlace covalente entre el átomo de nitrógeno (N) y uno de carbono (C) del fullereno. Lo cual puede favorecer el mecanismo de entrecruzamiento entre moléculas de fullereno C_{60} . Por otro lado, el grupo amina también presenta una alta afinidad con los átomos de plata (Ag), por lo que pueden fungir como sitios de nucleación y/o enlace para aglomerados de átomos de este metal. Como consecuencia de dicha interacción, los aglomerados de Ag pueden quedar inmovilizados sobre la superficie de la película.

Por su parte, el grupo tiol (SH), es capaz de coordinarse con átomos de Au, debido a la alta afinidad química que existe entre los átomos de azufre (S) y los átomos de oro (Au). De forma similar al caso del grupo amina, los grupos tioles pueden fungir como sitios de nucleación y/o enlace de los aglomerados de Au. A pesar de que la interacción entre el S del grupo tiol y los C's del fullereno C_{60} es relativamente fuerte, no existen muchos reportes experimentales acerca de la

unión de estas dos especies a través de los átomos de S y C. Lo más común es utilizar grupos amina para que se adhieran a las moléculas de fullereno C_{60} , mientras que los grupos tioles se suelen usar para que se coordinen con átomos de Au.

Las condiciones para la funcionalización de las películas de fullereno C_{60} , una vez desgasificadas, fueron las siguientes: Para la funcionalización con 1,8-octanodiamina, se utilizó una cantidad aproximada de 5 mg de este compuesto, con un tiempo de evacuación de 3 minutos; En el caso de la funcionalización con 1,8-octanoditiol, se utilizó una cantidad de aproximada de 1 mg y un tiempo de evacuación menor a 1 minuto, debido a que el 1,8-octanoditiol se evapora rápidamente cuando disminuye la presión interna del sistema. Como se mencionó antes, en ambos casos la reacción se llevó a cabo a 150°C por un periodo de 3 hrs.

Además de las películas, también se funcionalizaron polvos de fullereno C_{60} mediante la misma técnica. Para ello, la reacción se realizó en ampollas selladas al vacío, dentro de la cual se colocó el polvo de fullereno C_{60} previamente desgasificado junto con los compuestos correspondientes en la misma proporción y en las mismas condiciones de reacción que las películas.

4.3 Depósito de Nanopartículas Metálicas

El depósito de nanopartículas metálicas se llevó a cabo mediante el método de reducción. Para lo cual, se utilizó ácido cítrico como agente reductor y sales de nitrato de plata ($AgNO_3$) para el depósito de partículas de Ag, y ácido tetracloraúrico ($HAuCl_4$) para el depósito de partículas de Au.

El depósito de nanopartículas de plata se realizó mediante el siguiente procedimiento: se prepararon dos soluciones, una de aproximadamente 17.2 mg de ácido cítrico en 10 ml de 2-propanol y otra de aproximadamente 8.2 mg de $AgNO_3$ en 10 ml de 2-propanol. Dentro de un vaso de precipitado se colocó una película de fullereno C_{60} prístina y otra funcionalizada con 1,8-octanodiamina, ambas películas se mantuvieron inmersas en 10 ml de 2-propanol. Ambas soluciones fueron vertidas por goteo simultáneo dentro del vaso que contenía las películas en un tiempo aproximado de 3 minutos. En todo momento el sistema permaneció en agitación con el propósito de homogenizar la solución. Una vez que vertieron ambas soluciones, el sistema se dejó en agitación por un periodo de 30 minutos, después del cual, las películas fueron retiradas, enjuagadas con 2-propanol, secadas y almacenadas en vacío.

Para el depósito de las partículas de Au se siguió el mismo procedimiento sustituyendo los 8.2 mg de $AgNO_3$ por 19.2 mg de ácido tetracloraúrico ($HAuCl_4$); y la película funcionalizada con 1,8-octanodiamina por la película funcionalizada con 1,8-octanoditiol.

En la figura 4.1 se presenta en forma esquemática los procesos involucrados en la elaboración de las películas híbridas nanoestructuradas basadas en fullereno C_{60} y nanopartículas metálicas.

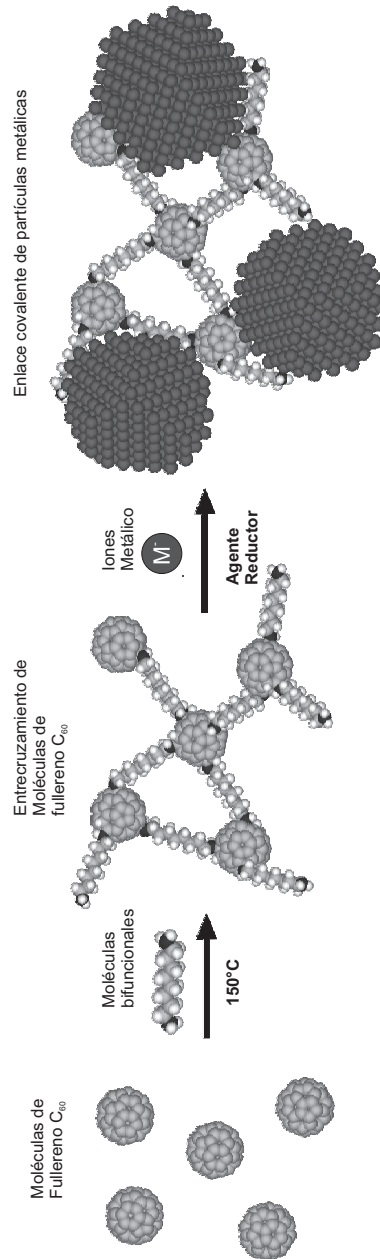


Figura 4.1: Esquema del proceso de obtención de películas híbridas nanoestructuradas.

Capítulo 5

Resultados y Análisis

La descripción de los equipos utilizados para la caracterización de las muestras se presenta en el *apéndice A*.

5.1 Mecanismo de Reacción en Fase de Gas

De acuerdo con Dresselhauss^[12], las moléculas de fullereno C_{60} se comportan químicamente como un *alqueno* (molécula de hidrocarburos que contienen enlaces dobles carbono-carbono). En este tipo de compuestos los electrones de los enlaces π (dobles) están unidos con menor fuerza que los electrones de los enlaces σ (sencillos). Esto favorece que los procesos de adición se lleven a cabo a través de los enlaces π . A continuación se describe un posible mecanismo de reacción de adición entre la molécula de fullereno C_{60} y el grupo amina (NH_2). El mecanismo propuesto está fundamentado en las reacciones típicas de los *alquenos*^[1].

En primer lugar se debe tener en cuenta que en el grupo amina (NH_2), el nitrógeno (N) es más electronegativo que el hidrógeno (H). La diferencia de electronegatividades produce un ligero corrimiento de la nube electrónica en el enlace que une a estos dos átomos. La polarización producida por el corrimiento de la nube electrónica hacia el nitrógeno ($N^{\delta-}$), deja al hidrógeno con una deficiencia de electrones ($H^{\delta+}$) convirtiéndolo en una especie electrofílica (figura 5.1).

La reacción entre el grupo amina y el fullereno C_{60} ocurre en dos etapas: La primera se inicia cuando el electrófilo del grupo amina, extremo con carga parcial positiva ($H^{\delta+}$), se aproxima a uno de los enlaces π del fullereno C_{60} localizado en el centro de cada unidad de piracileno. La proximidad de la especie electrofílica ($H^{\delta+}$) produce que fluyan dos electrones desde un enlace π del fullereno hacia el átomo de hidrógeno, provocando de esta forma su separación del grupo amina y su unión con uno de los átomos de C del fullereno a través de la formación de un enlace σ (figura 5.1). La transferencia de los electrones que inicialmente formaban el enlace covalente H-NH, hacia el átomo de N, dan lugar a la formación del anión NH^- . A medida que se forma el enlace σ entre el C y el H, el otro carbono del enlace C=C sobre el fullereno C_{60} adquiere el carácter de carbocatión, este proceso se indica con el número 1 en la figura 5.1.

En una segunda etapa se produce la reacción entre el ión NH^- y el carbocatión, este par iónico es menos estable en fase gaseosa que en solución, debido a que en la reacción en fase de gas, no hay moléculas de solventes que interactúen con el par iónico. Durante la reacción, el ión NH^- forma un segundo enlace σ con el carbocatión, generando de esta manera la adición de grupo amina al fullereno C_{60} . Esta etapa se indica con el número 2 en la figura 5.1.

En la primera etapa está involucrado el rompimiento de dos enlaces; uno π (C=C) y otro σ (H-N), así como también la formación del enlace σ C-H. Esto implica que la primera etapa debe ser lenta y por general endotérmica^[1]; mientras que, la segunda etapa debe ser más rápida debido a que implica sólo formación del enlace σ (C-N).

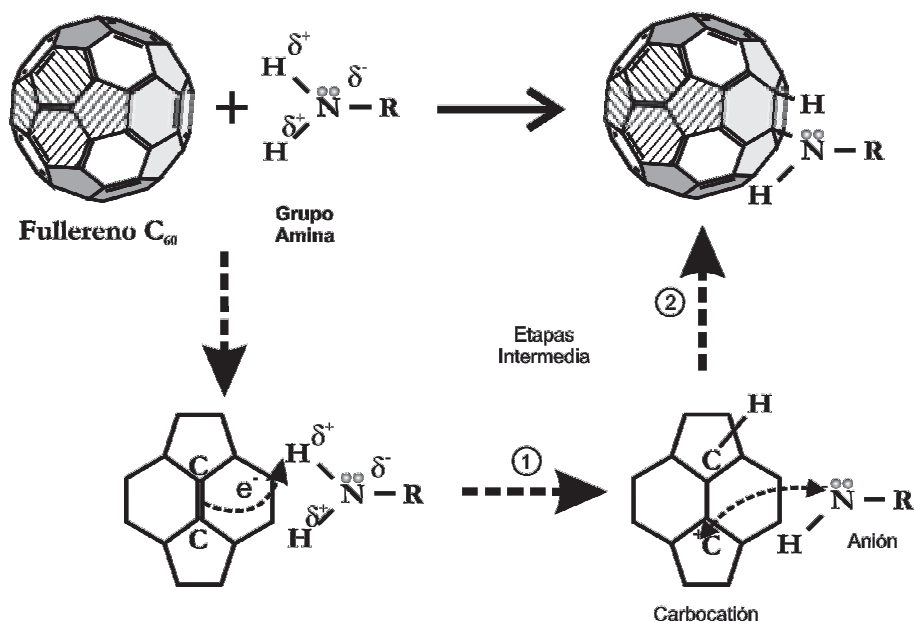


Figura 5.1: Mecanismo de reacción en fase de gas entre fullereno [C60] y el grupo amina (NH).

Tabla 5.1: Energías de enlace

Tipo de Enlace	Energía (kcal/mol)
$C - C$	83
$C = C$	146
$N - H$	93
$O - H$	11

Como se puede observar en la tabla 5.1, casi todos los enlaces σ con carbono son más fuertes que un enlace π C-C típico, o que en enlace electrófilo-nucleófilo común. Considerando que la energía de formación del enlace C-C es de 83 kcal/mol y la del enlace C=C es de 146 kcal/mol, la contribución de un enlace π en un alqueno será de 63 kcal/mol y en consecuencia la fuerza combinada de los dos enlaces que se forman (C-H y C-N) supera, por lo general, a la de los enlaces que se consumen (C-C y H-N), así que, la mayoría de las adiciones electrofílicas son exotérmicas^[1].

La reacción entre el grupo tiol (SH) y el fullereno C_{60} debe ser similar a la que ocurre en el caso del grupo amina, con algunas diferencias tales como la diferencia en tamaño de orbitales entre los átomos de azufre y carbono. Esta diferencia puede producir un enlace covalente más débil que en el caso del enlace entre nitrógeno y carbono, los cuales tienen tamaños parecidos. Otra diferencia es que la electronegatividad del azufre (2.5) es inferior a la del nitrógeno (3.1); sin embargo, el azufre es más fácil de polarizar debido a que sus electrones de valencia están más lejos del núcleo.

5.2 Solubilidad

El proceso de funcionalización no produce cambios visibles en las muestras, la funcionalización con ambos compuestos no cambia la coloración de las películas. Sin embargo, es bien sabido que la incorporación de grupos funcionales a la molécula de fullereno C_{60} puede modificar su solubilidad en diferentes medios^[12]. Por ello, una manera cualitativa de comprobar que el proceso de funcionalización se llevo a cabo, es observando si es que el proceso de funcionalización en fase de gas produjo cambios en la solubilidad de las películas o no.

Por simplicidad de notación, las películas de fullereno C_{60} sin tratamiento se denotarán como Si/C_{60} , las películas tratadas con vapores de 1,8-octanodiamina se denotarán como $Si/C_{60}DA$ y las películas tratadas con vapores de 1,8-octanoditiol se denotarán como $Si/C_{60}DT$.

Para realizar la prueba de solubilidad; en un recipiente de vidrio se colocaron las películas de Si/C_{60} , $Si/C_{60}DA$ y $Si/C_{60}DT$ y posteriormente se agregó tolueno hasta cubrirlas por completo. Los resultados de esta prueba se presentan en la figura 5.2, en donde la imagen izquierda corresponde a las películas de fullereno antes de agregar el tolueno, mientras que la imagen derecha corresponde a las mismas muestras inmersas en tolueno. Los resultados de la prueba indican que la película de Si/C_{60} se disuelve casi inmediatamente después de que se agrega el tolueno dejando al sustrato de Si prácticamente limpio. En contraparte, las películas de $Si/C_{60}DA$ y $Si/C_{60}DT$ permanecen casi sin cambio después de que se sumergen en tolueno. Este comportamiento se mantiene aún después de colocar las muestras en agitación ultrasónica por 2 minutos.

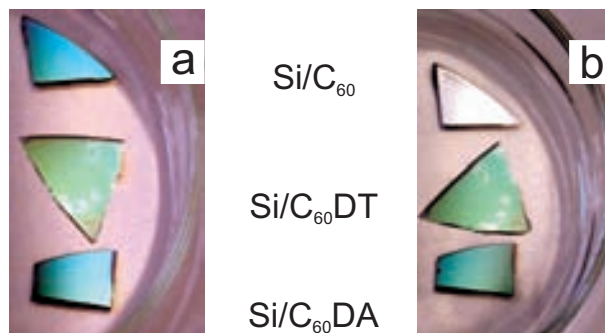


Figura 5.2: Películas de Si/C_{60} , $Si/C_{60}DA$ y $Si/C_{60}DT$: (a) sin tolueno y (b) en tolueno.

La reducción de la solubilidad observada en las películas que fueron tratadas en fase de gas, se puede entender en términos del mecanismo de entrelazamiento o reticulación (también conocido como *cross-linking* por su término en inglés^[81]). En este mecanismo las moléculas utilizadas en la reacción en fase de gas (1,8-octanodiamina, 1,8-octanoditiol) son capaces de usar sus dos grupo funcionales para unir a dos moléculas de fullereno C_{60} que se encuentren lo suficientemente cerca (figura 5.3), produciendo con esto la disminución de la solubilidad. Una disminución similar de la solubilidad se ha observado en sólidos de fullereno fotopolimerizados^[12].

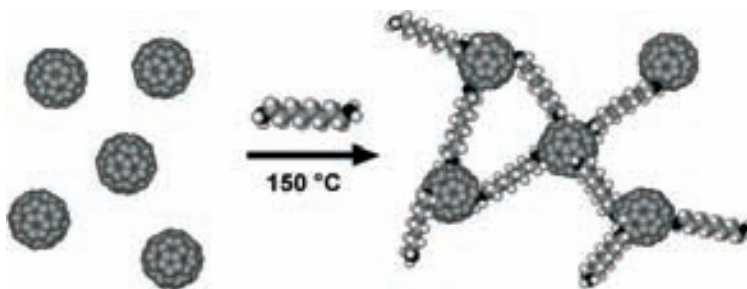


Figura 5.3: Mecanismo de entrelazamiento producido por la reacción entre moléculas de fullereno C_{60} con los vapores de las moléculas bi-funcionales: 1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol.

5.3 Microscopia de Fuerza Atómica (*AFM*)

La técnica de microscopia de fuerza atómica (mejor conocida como AFM por sus siglas en inglés), se utilizó para determinar los cambios en la morfología superficial de las películas. Dichos cambios son consecuencia de la reacción con los vapores de 1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol. Los resultados se presentan en las figuras 5.4 y 5.5, que corresponden a la vista superficial y a sus imágenes en 3-D respectivamente.

Las imágenes de AFM muestran que las películas de Si/C_{60} están compuestas por aglomerados bien definidos cuyo radio promedio es de aproximadamente 80 nm como se puede ver en las figuras 5.4 a) y 5.5 a). La estructura de aglomerados es típica para películas obtenidas por la técnica de evaporación^[82].

En las figuras 5.4 b) y 5.5 b) pueden verse los cambios superficiales producidos después de la reacción de las películas con vapores de 1,8-octanodiamina. La estructura de aglomerados de las películas se mantiene después del tratamiento; sin embargo, los aglomerados presentan una pérdida de nitidez de los bordes, además de un efecto de suavizado (figura 5.5 b)).

Las películas modificadas con vapores 1,8-octanoditiol presentan un comportamiento similar; manteniendo la estructura de aglomerados de la película. En este caso, la pérdida de nitidez no se limita al borde de los aglomerados sino que se extiende hacia toda su superficie, por lo que toda la estructura de aglomerados de la superficie se vuelva muy difusa (figuras 5.4 c) y 5.5 c)).

5.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

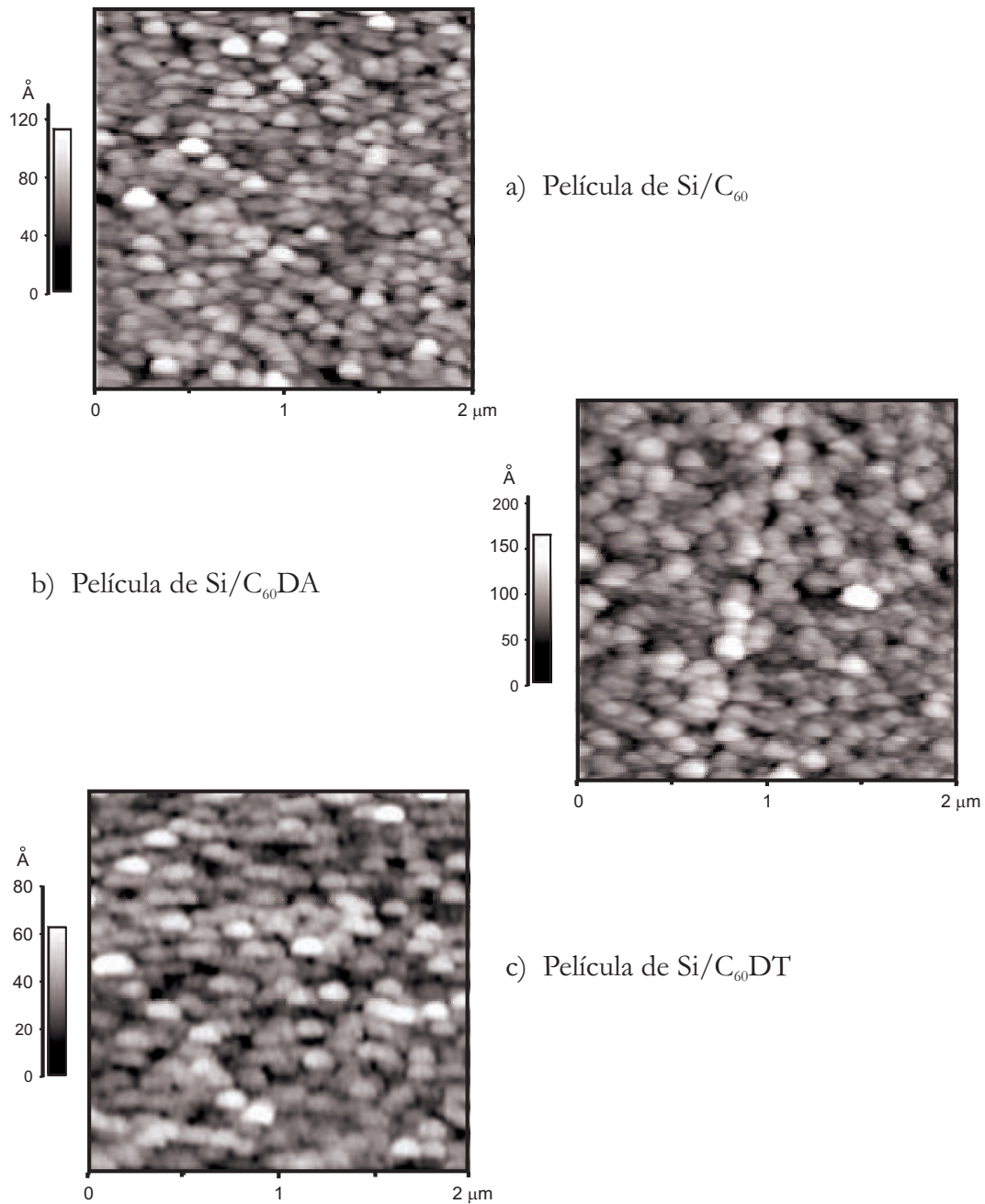


Figura 5.4: Imágenes de AFM de la superficie de las películas: a) Si/C₆₀, b) Si/C₆₀DA y c) Si/C₆₀DT.

5.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

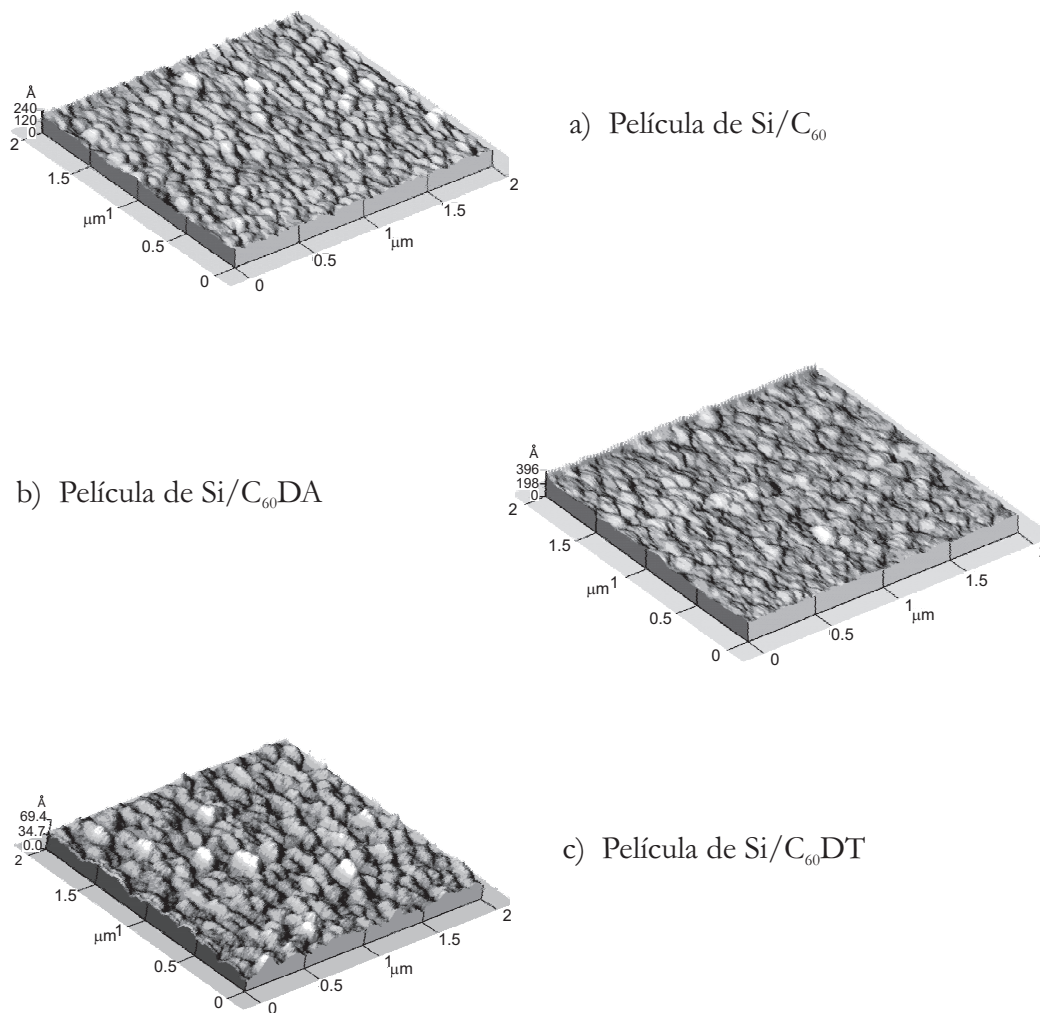


Figura 5.5: Imágenes de AFM en 3D de las películas: a) Si/C₆₀, b) Si/C₆₀DA y c) Si/C₆₀DT.

Los cambios topográficos observados en las películas de Si/C₆₀DA se pueden entender en términos de un mecanismo de entrelazamiento (como se mencionó en la sección anterior); las moléculas de fullereno C₆₀ se enlazan a través de las moléculas de 1,8-octanodiamina; las moléculas de fullereno C₆₀ pueden estar situadas tanto en el mismo aglomerado como en aglomerados vecinos. Debido a que las moléculas de diamina no cubren completamente el espacio entre moléculas de fullereno C₆₀, estas últimas experimentan un reacomodo que se ve favorecido por el tratamiento térmico, lo cual produce un efecto de suavizado en la superficie. La incorporación de las moléculas de 1,8-octanodiamina sobre la superficie de fullereno C₆₀, es la responsable de la pérdida de nitidez, debido a la presencia de cadenas alifáticas.

En el caso de las películas de Si/ C_{60} DT, la pérdida de nitidez se puede asociar con dos procesos. Por un lado, está el mecanismo de entrelazamiento y por otra parte está un efecto de disolución de la película, el cual se debe a que los vapores de 1,8-octanoditiol pueden disolver a las películas de fullereno C_{60} . Dicha solubilidad se observó en presencia de 1,8-octanoditiol, tanto en fase líquida como en fase de gas. El flujo interno de los vapores del 1,8-octanoditiol, producido durante la etapa de evacuación, puede remover las moléculas de fullereno C_{60} que aún no habían sido enlazadas, produciendo con ello un efecto de erosión. Este efecto es el responsable del incremento en la pérdida de nitidez de los aglomerados en las películas Si/ C_{60} DT.

5.4 Resonancia Magnética Nuclear (*RMN*)

El análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) se utilizó para verificar que la reacción entre las moléculas de fullereno C_{60} y vapores de 1,8-octanodiamina tiene lugar bajo las condiciones utilizadas. Debido a que la cantidad de fullereno C_{60} que contienen las películas no es suficiente para este análisis, los espectros se tomaron a partir de muestras en polvo, los cuales se prepararon de la misma manera que las películas (ver capítulo IV).

En la figura 5.6 se presenta una comparación entre los espectros de RMN (^{13}C) de los polvos de fullereno C_{60} prístino y del fullereno C_{60} tratado con vapores de 1,8-octanodiamina. El espectro del fullereno C_{60} prístino refleja la alta simetría de la molécula como consecuencia de que las posiciones de los 60 átomos de C en la molécula de fullereno C_{60} son equivalentes. El espectro consta de una sola señal muy angosta e intensa ubicada en 143 ppm (figura 5.6 a). Este valor concuerda con el que se reporta en la literatura^[83]. En contraparte, el tratamiento del polvo de fullereno C_{60} con vapores de 1,8-octanodiamina modifica drásticamente el espectro de RMN. En este caso, el espectro se caracteriza por una señal muy ancha que abarca la región comprendida entre 130 y 160 ppm, además de la presencia de nuevas señales en las regiones comprendidas entre 65-70, 40-50 y 23-38 ppm (figura 5.6. b).

El método de funcionalización en fase de gas puede producir la formación de un gran número de posibles isómeros; como por ejemplo, en el caso de fullereno C_{60} funcionalizado con nonilamina^[69] donde la adición de hasta seis moléculas de nonilamina a la molécula de fullereno C_{60} , a través de los enlaces 6-6, produce un considerable incremento en el número de isómeros.

La adición de moléculas de 1,8-octanodiamina sobre las moléculas de fullereno C_{60} produce una reducción de la simetría icosaédrica y en consecuencia, la señal característica del fullereno C_{60} se sustituye por una banda ancha que abarca la región comprendida entre 130 y 160 ppm. Las nuevas señales están asociadas con la presencia de moléculas de 1,8-octanodiamina, en donde la banda más intensa localizada alrededor de 30.2-28.8 ppm se puede asignar a los seis carbonos internos de la cadena alifática de la diamina. Estos carbonos tienen la característica de que no están enlazados directamente a los átomos de nitrógeno. Dichos carbonos internos se enumeran del 2 al 7 en el esquema de la figura 5.7. Las señales ubicadas en 46.9 y 42.7 ppm corresponden a los grupos terminales CH_2 de la cadena alifática de diamina los cuales están directamente enlazados a los grupos NH_2 y $NH(C_{60})$ respectivamente y corresponden a los números 1 y 8 de la figura 5.7. Por último, las señales en 67.6 y 66.3 ppm se atribuyen a los átomos de carbono del fullereno C_{60} que experimentaron un cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 como resultado de la adición electrofílica.

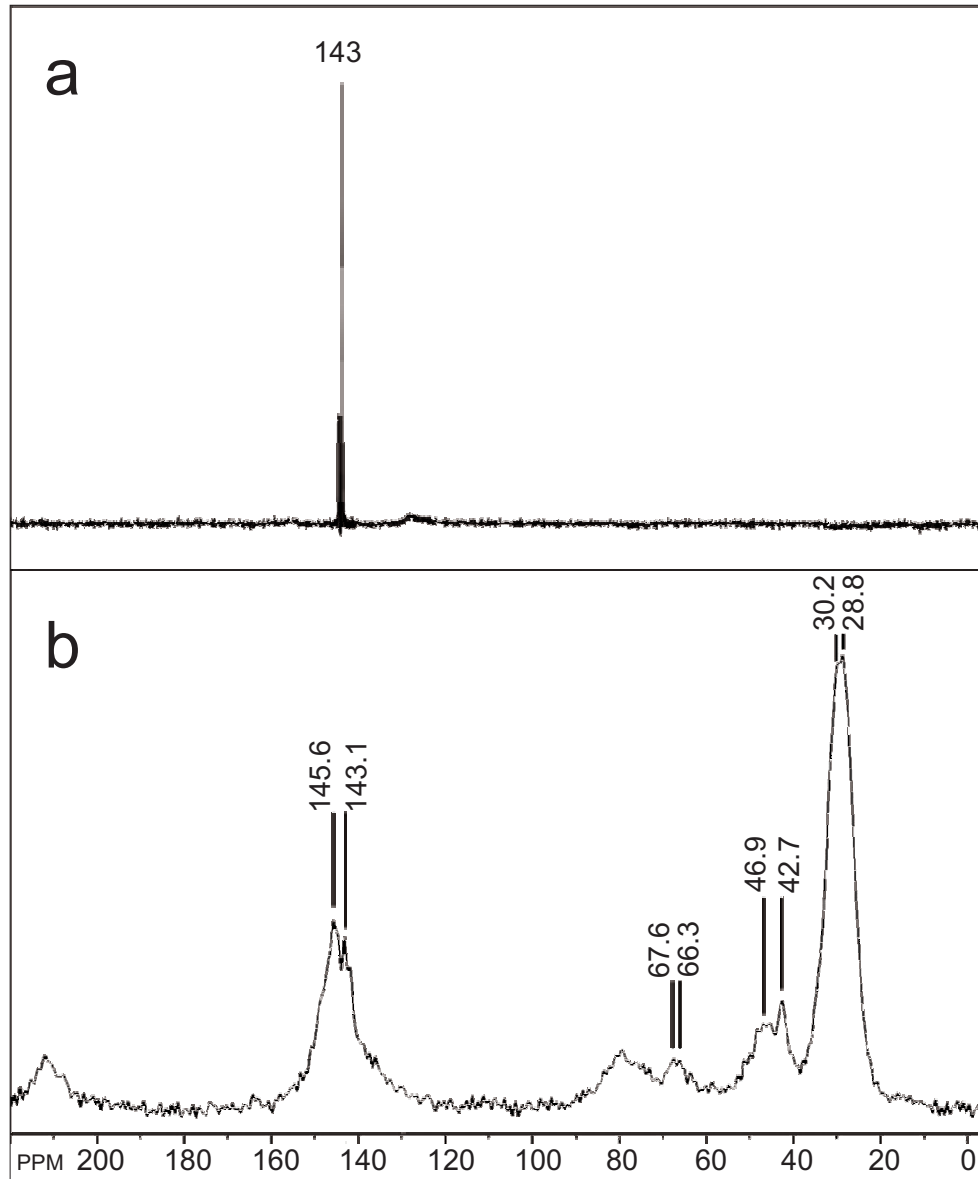


Figura 5.6: Espectros RMN de fullereno C_{60} prístino (a) y funcionalizados con 1,8-octanodiamina (b), muestra en polvo.

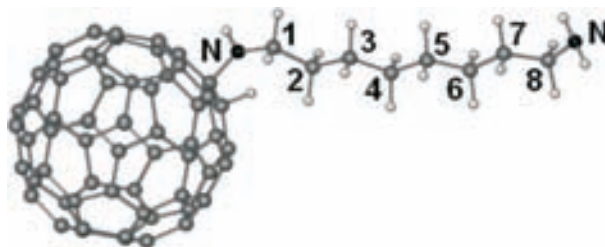


Figura 5.7: Esquema del monoadducto de fullereno C_{60} con 1,8-octanodiamina. Los números indican las posiciones de los átomos de carbono que dan origen a las nuevas señales en el espectro de RMN.

5.5 Espectrometría de Masas por Desorción Láser (*LDI*)

El análisis de espectrometría de masas se llevó a cabo por desorción/ionización láser mediante la técnica conocida como *LDI-TOF* por sus siglas en inglés (*Laser Desorption/Ionization - Time of Flight*). *LDI-TOF* es una variante de la técnica conocida como *MALDI* (*Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization*), la cual se utiliza para medir la relación masa/carga (m/z) de los iones generados bajo irradiación láser. Ambas técnicas proporcionan información sobre la composición física de la muestra a través de la generación de un espectro de masas, que representa los componentes presentes en la muestra. Su capacidad para detectar moléculas de masa mayor a 300,000 u.m.a hace de esta técnica una herramienta muy útil para el estudio de moléculas de gran tamaño en fase sólida, tales como polímeros^[84;85]. *MALDI* suele utilizarse para estudios de muestras en polvo, mientras que *LDI* es más adecuada para estudiar películas.

El análisis de espectrometría de masas por *LDI* se realizó tanto para películas de Si/C_{60} como para películas de $Si/C_{60}DT$ (de acuerdo con la notación mencionada anteriormente), con el propósito de comprobar que la reacción entre la película de fullereno C_{60} y las moléculas de 1,8-octanoditiol había tenido lugar bajo las condiciones utilizadas.

En la figura 5.8, se presenta una comparación de los resultados obtenidos tanto para iones positivos como para iones negativos. Los espectros de las películas de Si/C_{60} presentan una estructura similar para ambos tipos de iones (figura 5.8 a y b, iones positivos y negativos respectivamente). Estos espectros se caracterizan por la presencia de una banda muy intensa y agosta ubicada en 720 m/z , además de la presencia de algunas bandas anchas cuya intensidad decrece con el incremento de masa. La banda angosta en 720 m/z corresponde a los monómeros del fullereno C_{60} ; mientras que las bandas anchas localizadas alrededor de 1400, 2050 y 2700 m/z están asociadas con la presencia de dímeros, trímeros y tetrámeros de fullereno C_{60} que se producen durante la irradiación láser. Además de promover la formación de unidades poliméricas, la irradiación láser también produce fragmentación de dichas unidades, dando como resultado un ensanchamiento de las bandas así como un ligero corrimiento de sus posiciones ideales (ubicadas en 1440, 2160 y 2880 m/z).

5.5 Espectrometría de Masas por Desorción Láser (*LDI*)

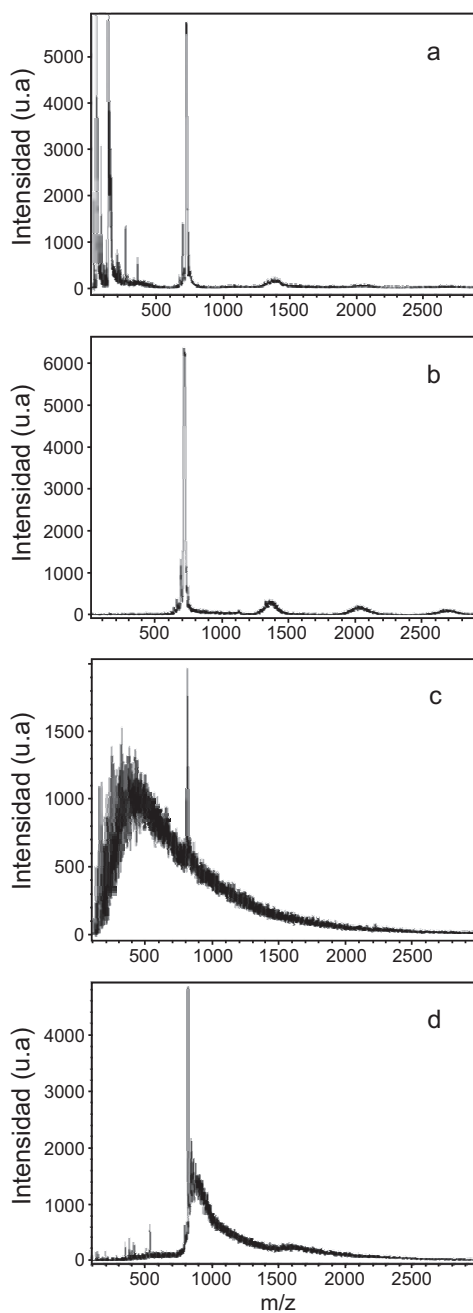


Figura 5.8: Espectros de masas de películas de Si/ C_{60} (iones positivos (a) y iones negativo (b)) y de Si/ C_{60} DT (iones positivos (c) y iones negativos (d)).

5.5 Espectrometría de Masas por Desorción Láser (LDI)

La funcionalización con moléculas de 1,8-octanoditiol produce un cambio drástico en la forma de los espectros de masas de las películas de Si/ C_{60} DT, los cuales pueden verse tanto en el espectro de iones positivos como en el de iones negativos (figura 5.8 c y d respectivamente). La banda asociada con los monómeros de fullereno C_{60} (en 720 m/z) presenta una disminución de su intensidad. Este efecto es más notable en el espectro de iones positivos (figura 5.8 c). Otra consecuencia de la funcionalización es la desaparición de las bandas asociadas con la formación de dímeros, trímeros, etc. En su lugar aparece un espectro complejo formado por gran número de iones de diferentes masas. El espectro de iones positivos de las películas Si/ C_{60} DT (figura 5.8 c), presenta una distribución muy ancha en la región de bajo peso molecular con un máximo localizado alrededor de 300 m/z; mientras que la intensidad en el espectro de iones negativos decrece después del pico en 720 m/z y presenta un máximo secundario alrededor de 1600 m/z (figura 5.8 d). La ausencia de las bandas asociadas con las unidades poliméricas producidas por el proceso de irradiación láser esta relacionado con el hecho de que las moléculas de 1,8-octanoditiol pueden funcionar como inhibidores del proceso de fotopolimerización, ya que, por un lado ocupan los posibles sitios de reacción y por otro sirven como espaciadores entre moléculas de fullereno C_{60} .

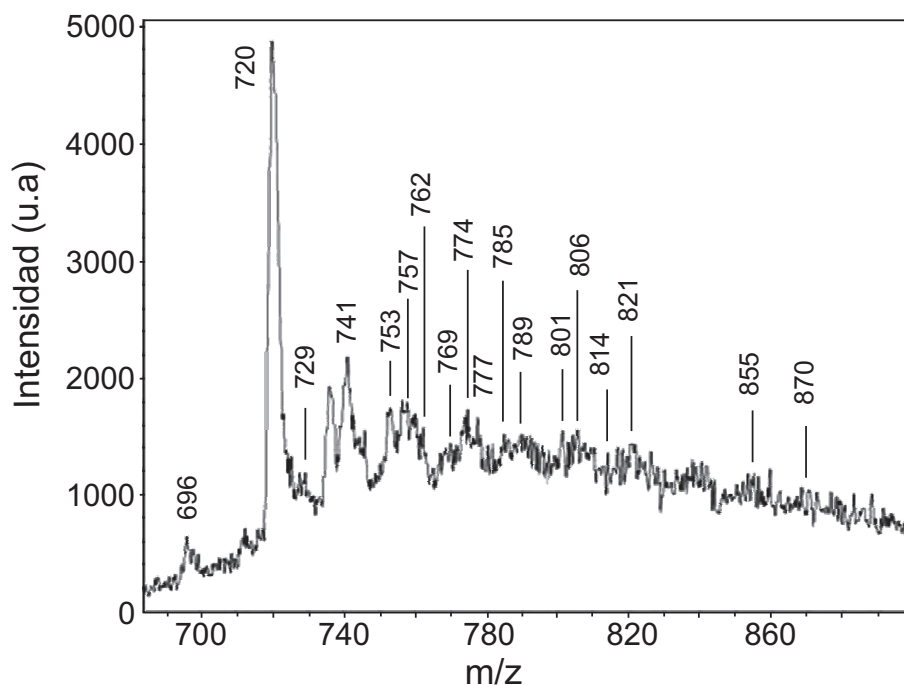


Figura 5.9: Espectro de masas de iones negativos en el rango de 600 a 900 m/z de la película Si/ C_{60} DT.

En la figura 5.9, se presenta un acercamiento en el rango de 600 a 900 m/z del espectro de iones negativos de la película de Si/ C_{60} DT, en donde se puede notar la presencia de iones moleculares de diferentes masas. Estos iones se producen por el rompimiento de enlaces C-C tanto en la molécula de fullereno C_{60} como en la cadena alifática de la molécula de 1,8-octanoditiol, así como también por el rompimiento de enlaces C-S de esta la molécula. En la tabla 5.2, se enlistan los posibles

5.6 Espectroscopia Infrarroja (*IR*)

fragmentos moleculares que puede dar origen a las diferentes masas que se observan en la figura 5.9.

Tabla 5.2: Fragmentos del polímero fullereno C_{60} -ditiol.

m/z	Iones moleculares	m/z	Iones moleculares
696	C_{58}	777	$C_{62}SH$
720	C_{60}	785	$C_{60}S_2H$
729	$C_{58}SH$	789	$C_{60}S_2H_5$
741	$C_{59}SH$	801	$C_{61}S_2H_5$
753	$C_{60}SH$	806	$C_{64}SH_6$
757	$C_{60}SH_5$	814	$C_{62}S_2H_6$
762	$C_{58}S_2H_2$	821	$C_{60}S_3H_5$
769	$C_{61}SH_5$	855	$C_{65}S_2H_{11}$
774	$C_{59}S_2H_2$	870	$C_{66}S_2H_{14}$

A partir de la tabla 5.2, es evidente que la irradiación láser produce la ruptura de los enlaces $C-S$ y $C-C$ de las moléculas de 1,8-octanoditiol. Durante la irradiación, los átomos de azufre enlazados directamente a las moléculas de fullereno C_{60} pueden fragmentarse llevándose átomos del fullereno C_{60} . Este efecto produce iones con números de átomos de carbono < 60 . La cadena alifática también se puede fragmentar a través de los carbonos internos produciendo iones con números de átomos de carbono > 60 . En la región analizada, la composición más frecuente es la de dos átomos de azufre unida a la molécula de fullereno C_{60} , como se puede ver a partir de la serie de picos en 762, 774, 785, 789, 801, 814, 855 y 870 m/z, los cuales corresponden a los iones ($C_{58}S_2H_2$), ($C_{59}S_2H_2$), ($C_{60}S_2H$), ($C_{60}S_2H_5$), ($C_{61}S_2H_5$), ($C_{62}S_2H_6$), ($C_{65}S_2H_{11}$) y ($C_{66}S_2H_{14}$) respectivamente (tabla 5.2). Sin embargo, la intensidad del espectro por arriba de la región analizada es diferente de cero lo que indica que existen iones para los cuales, el número de átomos de azufre unidos a la molécula de fullereno C_{60} es > 2 .

5.6 Espectroscopia Infrarroja (*IR*)

La espectroscopia IR ha sido una herramienta muy útil para el análisis de materiales basados en carbono C_{60} ; la cual es muy sensible a cambios en el ambiente químico de ésta molécula. Se ha utilizado para analizar: el grado de pureza, así como también fases poliméricas del C_{60} [86].

Como prueba de control, los espectros de absorción en la región del infrarrojo se tomaron tanto en muestras en polvo como en películas. Los resultados se presentan en las figuras 5.10 y 5.11

En la figura 5.10 se presentan los resultados de las muestras tratadas con vapores de 1,8-octanodiamina. Como puede verse, en la figura correspondiente a las muestras en polvo (imagen superior), el espectro del fullereno C_{60} prístino (indicado en la figura como C60) presenta los cuatro modos vibracionales con simetría T_{1u} que son activos en IR y que se localizan en 526, 576, 1182 y 1428 cm^{-1} . Las frecuencias determinadas para los modos vibracionales activos en IR, están en buen acuerdo con los reportados en la literatura^[74;87]. El tratamiento químico con vapores de 1,8-octanodiamina no produce cambios significativos sobre los cuatro modos característicos de la molécula; sin embargo, aparecen dos nuevas bandas anchas ubicadas entre 2800-3000 cm^{-1} y entre 1580-1750 cm^{-1} , como se puede observar en el espectro etiquetado como C60DA en la figura 5.10.

En el caso de las películas (imagen inferior de la figura 5.10), los espectros de las películas de Si/ C_{60} presentan sus cuatro bandas características bien definidas en las mismas posiciones que los polvos. Sin embargo, en este caso el tratamiento con vapores de 1,8-octanodiamina produce cambios notables en el espectro de las películas de Si/ C_{60} DA que se caracterizan por una disminución de la intensidad de los cuatro modos característicos, así como un prominente ensanchamiento de los mismos. También se puede ver la presencia de las dos bandas anchas ubicadas entre 2800-3000 cm^{-1} y entre 1580-1750 cm^{-1} , las cuales aparecen en los espectros de los polvos tratados con vapores de 1,8-octanodiamina.

La presencia de las señales anchas ubicadas entre 2800-3000 cm^{-1} y entre 1580-1750 cm^{-1} en las muestras funcionalizadas, está asociada con las vibraciones simétricas y asimétricas de los fragmentos ν_{C-H} y δ_{N-H} de las moléculas de 1,8-octanodiamina. Esta asignación se basa en el hecho de que en el rango de 3600 a 2500 cm^{-1} se localizan las vibraciones típicas del enlace $H-X$, en donde X puede ser cualquiera de los átomos C, O, N y S^[88]; mientras que en el rango entre 1650-1450 cm^{-1} se localiza la señal δ_{C-H} ^[88], que en este caso se origina por la presencia de la cadena alifática.

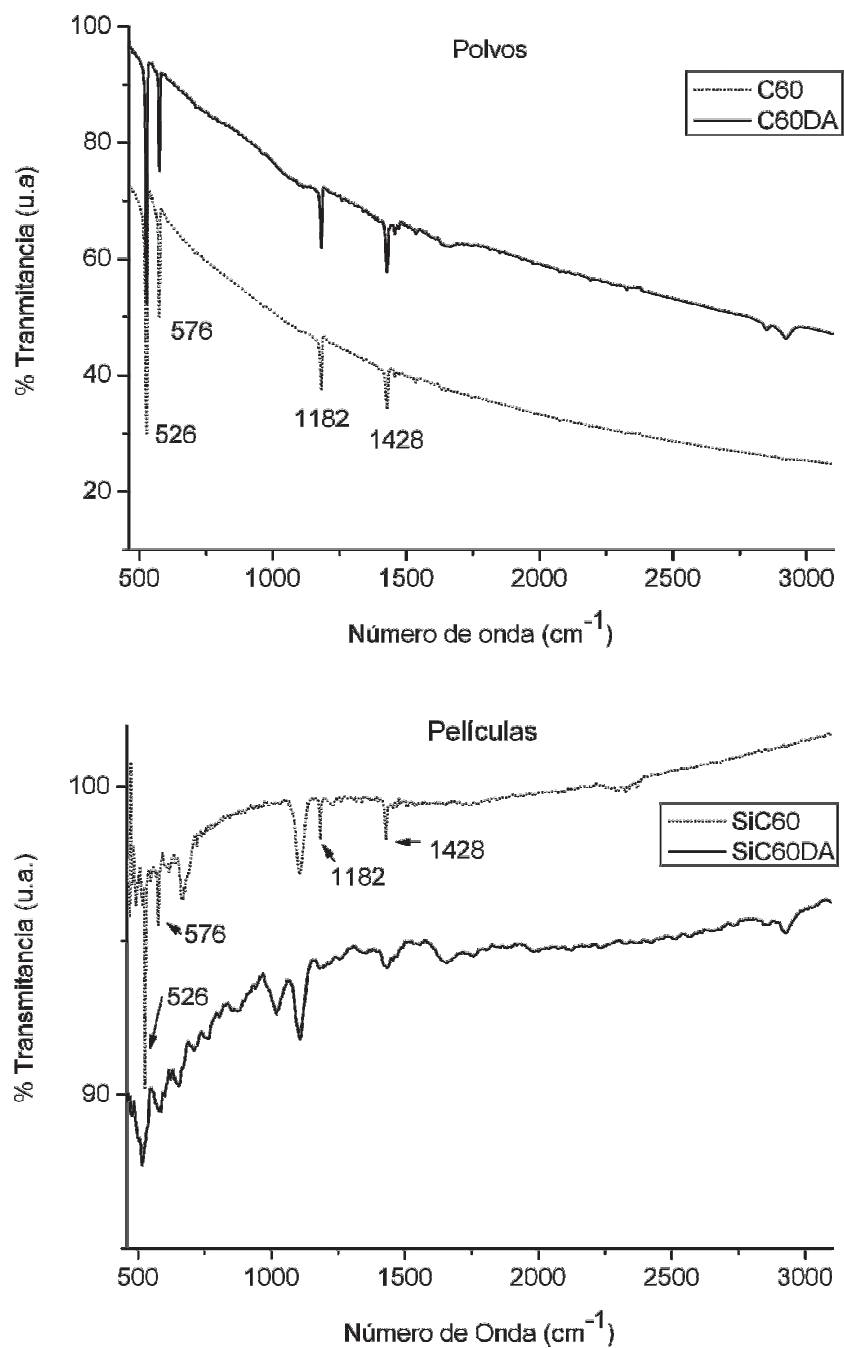


Figura 5.10: Espectro IR de polvos (imagen superior) y películas (imagen inferior) de fullereno C_{60} con y sin tratamiento con vapores de 1,8-octanodiamina.

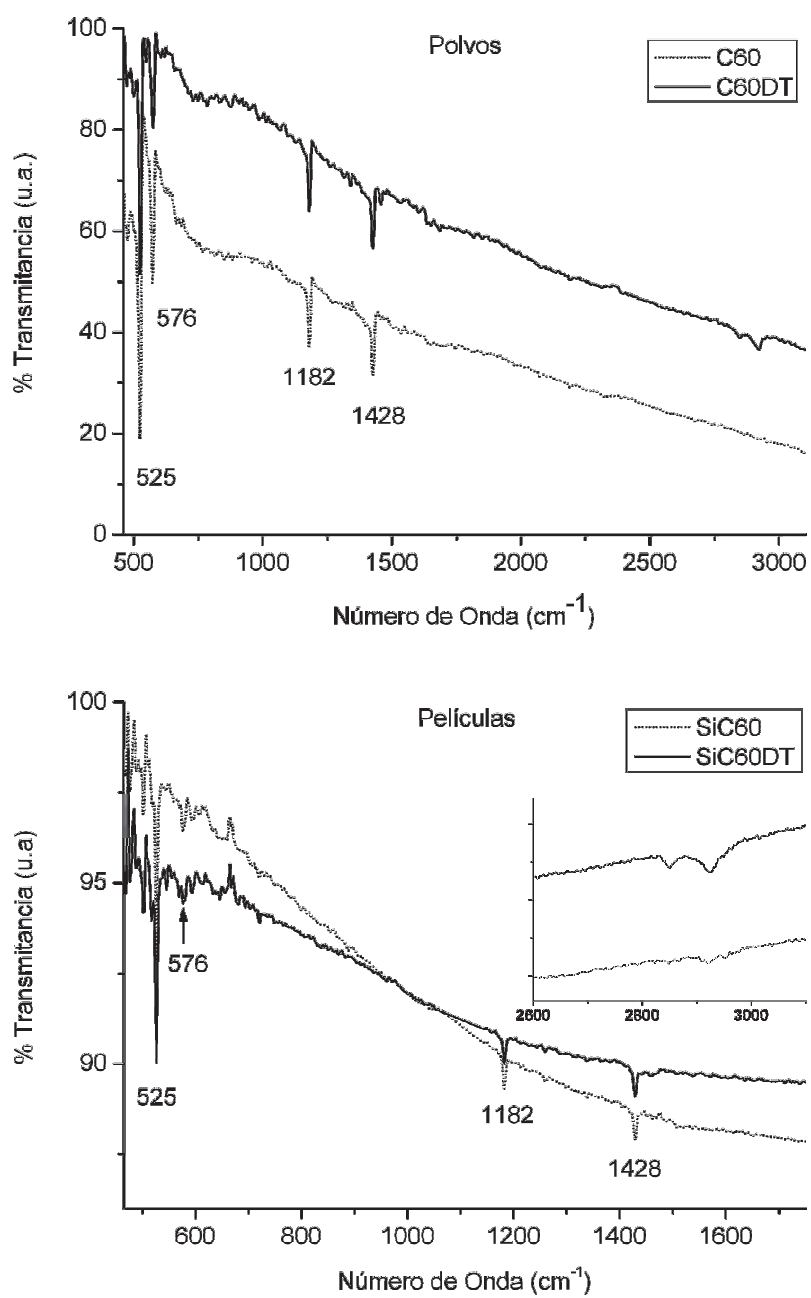


Figura 5.11: Espectro IR de polvos (imagen superior) y películas (imagen inferior) de fullereno C₆₀ con y sin tratamiento con vapores de 1,8-octanoditiol.

Los espectros correspondientes a las muestras tratadas con vapores de 1,8-octanoditiol se presentan en la figura 5.11, tanto para polvos como para películas. El espectro del polvo de fullereno C_{60} modificado con vapores de 1,8-octanoditiol (etiquetado como C60DT en imagen superior), presenta un comportamiento similar al del polvo de fullereno C_{60} funcionalizado con diamina, en donde se pueden ver claramente los cuatro modos activos IR en sus posiciones normales (526, 576, 1182 y 1428 cm^{-1}). Sin embargo, se observa un ligero decremento en la intensidad de los primeros dos modos (526 y 576 cm^{-1}) con respecto al polvo sin funcionalizar (etiquetado como C60 en imagen superior). Además, también se observa la presencia una señal muy ancha en el rango de 2800-3000 cm^{-1} ; así como de otra señal muy débil en la región entre 1580-1750 cm^{-1} .

El comportamiento de los espectros asociados con las películas de Si/ C_{60} DT es diferente al caso de las películas de Si/ C_{60} DA. El principal cambio se observa en el modo ubicado en 576 cm^{-1} , el cual presenta un ligero decremento en la intensidad, además de un ensanchamiento. Los modos restantes (en 526, 1182 y 1428 cm^{-1}) no sufren cambios significativos; sin embargo, aparece una señal ancha en la región de altas frecuencias entre 2800-3000 cm^{-1} , como se puede ver en el recuadro de la imagen inferior de la figura 5.11. La señal corresponde a las vibraciones ν_{C-H} simétrica y asimétrica de la cadena alifática de la molécula de 1,8-octanoditiol^[88]. En esta misma región de frecuencias aparecen las señales de ν_{S-H} pero son muy débiles^[88] y en este caso se opacan por las fuertes vibraciones de los enlaces C-H. Al igual que en el caso anterior, los cambios en los espectros están asociados con la reducción de la simetría de la molécula de fullereno C_{60} por la aparición de la hibridación sp^3 .

5.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman ha jugado un papel muy importante en la caracterización de materiales basados en fullerenos. La pérdida de simetría de la molécula tiene como consecuencia el desdoblamiento y corrimiento de los modos degenerados. Mediante esta técnica, se han podido determinar cambios en la estructura cristalina a bajas temperaturas, polimerización fotoinducida o generada por altas presiones, así como estados de transferencia de carga en cristales dopados con diferentes metales^[86;42].

En la figura 5.12 se presenta una comparación entre los espectros Raman obtenidos para las películas de Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA. Ambos espectros presentan los 10 modos característicos activos en Raman (dos de simetría A_g y ocho de simetría H_g) con un ligero decremento en la intensidad en el caso de las películas de Si/ C_{60} DA. La adquisición de los espectros se realizó aplicando el 16 % de la potencia del láser en un tiempo de 2 s y tomando el promedio sobre 16 barridos.

Las variaciones de la intensidad entre las películas C_{60} y Si/ C_{60} DA son muy pequeñas por lo que, para descartar posibles efectos de enfoque así como diferencias en el grosor de las películas, los espectros se normalizaron tomando como referencia el modo más intenso $A_g(2)$. En la figura 5.13 se presentan los resultados de la normalización en las regiones correspondiente a bajas y altas frecuencias, las cuales se sabe que son sensibles a modificaciones químicas de la molécula de fullereno^[12].

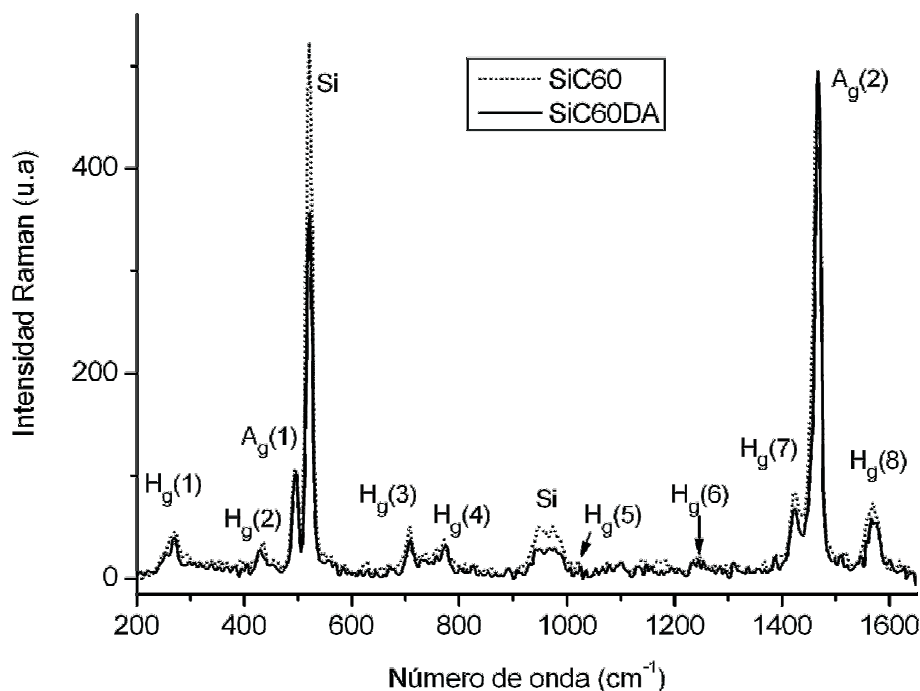


Figura 5.12: Espectros Raman de las películas Si/C₆₀ y Si/C₆₀DA.

En general, se observó que los espectros de las películas de Si/C₆₀DA mantienen la tendencia a disminuir la intensidad de todos los modos. En la tabla 5.3, se enlistan las frecuencias de los modos vibracionales determinadas para ambas películas (Si/C₆₀ y Si/C₆₀DA). Las frecuencias de las películas de Si/C₆₀, están en buen acuerdo con las que se han reportado para la fase sólida de esta molécula^[89].

Aún cuando las desviaciones que se observa están dentro del límite de resolución del equipo (4 cm^{-1}), los ligeros desplazamientos observados en los espectros de las películas de Si/C₆₀, podrían estar relacionados con el inicio de un proceso de foto-transformación inducido por el haz láser ($\lambda = 532$ nm). Esta hipótesis se basa en la tendencia que presenta el modo $A_g(2)$ a desplazarse hacia menores frecuencias en las películas de Si/C₆₀. Este comportamiento no es tan evidente en todos los espectros como en el caso de la figura 5.13 en la región de altas frecuencias. Sin embargo, su ensanchamiento con respecto al caso de las películas de Si/C₆₀DA es un factor constante en todos los espectros. Por otra parte, se ha reportado en la literatura que la irradiación con un láser verde (con $\lambda = 514$ nm) puede producir la fotopolimerización de las moléculas de fullereno C₆₀^[90]. Debido a que la longitud de onda que se utilizó durante la adquisición de los espectros Raman es ligeramente mayor que la reportada para fotopolimerización, es posible interpretar la tendencia al desplazamiento del modo $A_g(2)$ como el inicio de un proceso de foto-transformación.

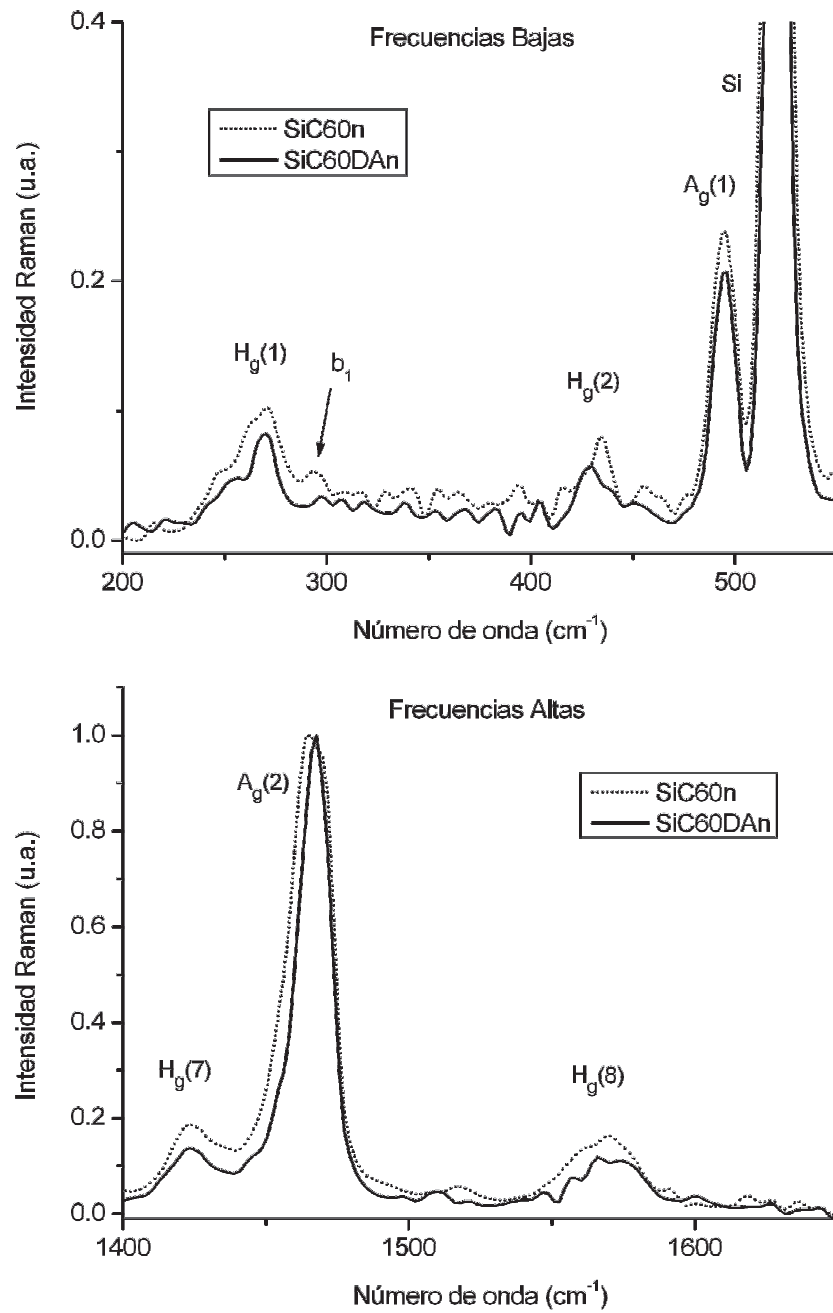


Figura 5.13: Espectro Raman normalizados al modo $A_g(2)$ de las películas de Si/C₆₀ y Si/C₆₀DA en las regiones de altas y bajas frecuencias.

Tabla 5.3: Frecuencias Raman (en cm^{-1}) de las películas Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA comparadas con los valores reportados para sólidos de fullereno C_{60} ^[89]

Modos	Si/ C_{60}	Si/ C_{60} DA	Sólido de Fullereno C_{60}
$H_g(1)$	272	270	273
$H_g(2)$	434	430	431
$A_g(1)$	495	495	495
$H_g(3)$	708	708	710
$H_g(4)$	771	773	772
$H_g(5)$	1101	1101	1100
$H_g(6)$	1249	1244	1250
$H_g(7)$	1423	1423	1425
$A_g(2)$	1465	1467	1468
$H_g(8)$	1570	1566	1574

En el caso de la película funcionalizada, los corrimientos se pueden asociar a dos efectos: por una parte la funcionalización de las películas y por otra, al inicio del proceso de foto-transformación de las moléculas que no fueron funcionalizadas. La modificación química de las películas produce cambios en el estado de hibridación de los átomos de carbono situados en las moléculas de fullereno C_{60} , los cuales pasan de hibridación sp^2 a la sp^3 . Esto induce un corrimiento y el decremento en la intensidad de los modos vibracionales, principalmente en la región de altas frecuencias en donde están involucrados desplazamientos tangenciales. Particularmente, los cambios de simetría bajo transformaciones químicas del fullereno C_{60} producen cambios en el modo $A_g(2)$; éste, se sabe que es muy sensible a este tipo de cambios cuando se incrementa la contribución de hibridación sp^3 ^[91].

En la figura 5.14 se puede ver el comportamiento de los espectros Raman para películas de Si/ C_{60} y para películas de Si/ C_{60} DT. En este caso, la adquisición de los espectros se realizó aplicando el 25% de la potencia del láser en un tiempo de 2 s y tomando el promedio sobre 32 barridos. Al igual que en el caso anterior, los espectros presentan los típicos modos vibracionales de la moléculas de fullereno C_{60} ; sin embargo, en este caso aparecen cambios significativos tanto en intensidades como en la posición de algunos modos vibracionales.

En la figura 5.15 se muestra el mismo espectro separado en regiones a las cuales se han denotado como de frecuencias bajas (200-550 cm^{-1}), de frecuencias intermedias (700-1400 cm^{-1}) y de frecuencias altas (1400-1700 cm^{-1}) con un reescalamiento diferente en cada región para tener una mejor apreciación de las diferencias.

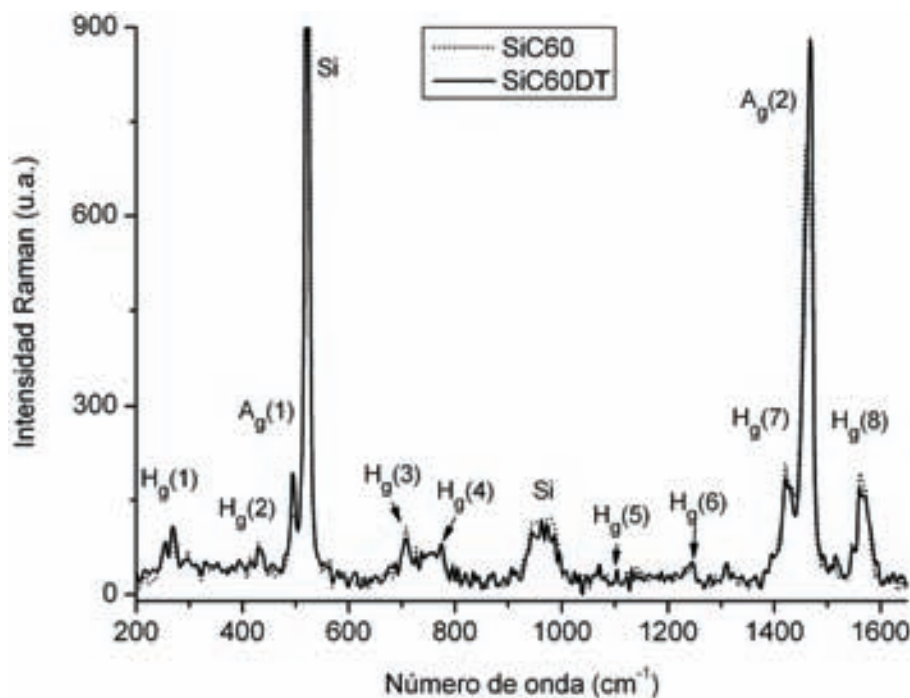


Figura 5.14: Espectros Raman de las películas de Si/ C_{60} y de Si/ C_{60} DT.

Como se puede observar, en la región de frecuencias bajas aparecen nuevas señales en la vecindad de los modos $H_g(1)$ y $H_g(2)$, con respecto a los modos reportados para sólidos de fullereno C_{60} . Las nuevas señales son más nítidas en el caso de las películas de Si/ C_{60} . La intensidad del modo $A_g(1)$ de las películas de Si/ C_{60} disminuye considerablemente con respecto en las películas Si/ C_{60} DT.

El comportamiento de los espectros en la región de frecuencias intermedias es muy parecido para ambas películas, en donde se puede ver que las señales en la región $920 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ son más pronunciadas en el espectro de las películas funcionalizadas.

En la región de altas frecuencias se puede apreciar una pérdida de nitidez (ensanchamiento) de las bandas que corresponden a los modos $H_g(7)$ y $H_g(8)$; además de la presencia de una pequeña protuberancia del lado derecho de cada banda. El modo $A_g(2)$ de las películas de Si/ C_{60} se caracteriza por una pérdida considerable de intensidad, así como un corrimiento hacia menores frecuencias.

El comportamiento de las películas de Si/ C_{60} es muy parecido al que se ha reportado para el fullereno C_{60} fotopolimerizado (figura 5.16), en donde el corrimiento de los modos y la aparición de nuevas bandas se asocia con el desdoblamiento de los modos degenerados producidos por la pérdida de simetría de la molécula de fullereno C_{60} [89;90].

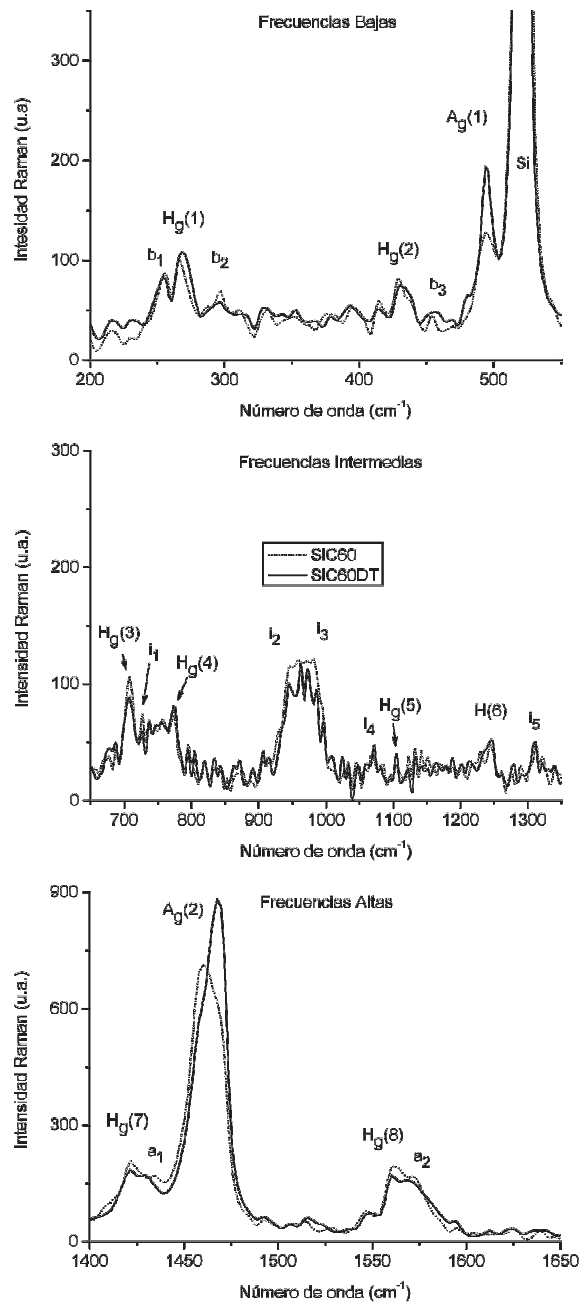


Figura 5.15: Espectros Raman dividido en regiones de frecuencias (bajas, intermedias y altas) de las películas de Si/C₆₀ y de Si/C₆₀DT.

En la tabla 5.4 se enlista las frecuencias de las diferentes señales observadas en las películas de Si/C₆₀ y Si/C₆₀DT junto con las frecuencias reportadas para el fullereno C₆₀ en fase sólida y para el fullereno C₆₀ polimerizado^[89].

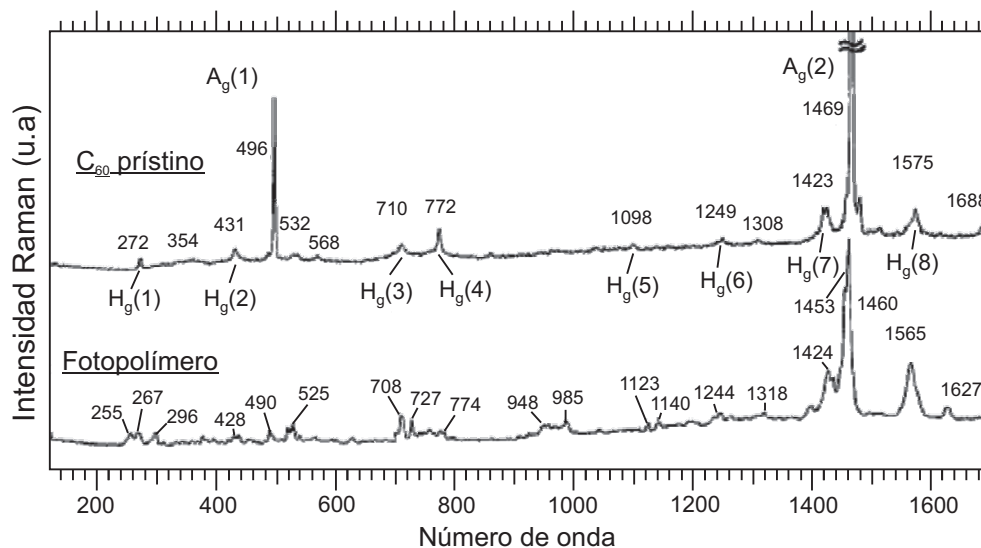


Figura 5.16: Espectros Raman de sólidos C₆₀ prístino y fotopolimerizado^[89].

Los corrimientos observados en los modos vibracionales, así como la reducción de la intensidad de los modos A_g, indican que las películas de Si/C₆₀ sufren una foto-transformación inducida por la interacción con el láser. La fototransformación observada en estas muestras está asociada con el incremento en la potencia del láser y también en el número de barridos durante la adquisición de los espectros.

En las películas de Si/C₆₀DT los modos A_g tienen un comportamiento diferente. Por un lado la reducción del modo A_g(1) no es tan intensa y por otro, el modo A_g(2) no presenta corrimiento hacia menores frecuencias. El comportamiento se debe a que las moléculas de 1,8-octanoditiol funcionan como espaciadores impidiendo que se produzca la cicloadición de las moléculas de fullereno C₆₀. Este resultado es congruente con lo que se observó por espectrometría de masas para las películas de Si/C₆₀DT.

Tabla 5.4: Frecuencias Raman (en cm^{-1}) de las películas Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA comparadas con los valores reportados para sólidos de fullereno C_{60} y fullereno C_{60} fotopolimerizado^[89].

Modos	Fullereno C_{60} (Sólido)	Si/ C_{60}	Si/ C_{60} DT	Fullereno C_{60} Fotopolimerizado
b_1		256	254	255
$H_g(1)$	272	266	268	267
b_2		297	295	296
$H_g(2)$	428	428	430	431
b_3		455	457	
$A_g(1)$	490	493	493	496
$H_g(3)$	710	708	707	708
i_1		727	727	727
$H_g(4)$	772	773	773	774
i_2		943	945	948
i_3		983	985	985
i_4		1066	1070	
$H_g(5)$	1098	1103	1103	
$H_g(6)$	1249	1244	1245	1244
i_6		1312	1312	1318
$H_g(7)$	1423	1421	1421	1424
a_1		1434	1431	
$A_g(2)$	1469	1460	1468	1460
$H_g(8)$	1575	1562	1560	1565
a_2		1571	1569	

5.8 Espectroscopia UV-visible

Esta es una de las técnicas más utilizada debido a que las propiedades de absorción junto con sus propiedades de emisión del fullereno C_{60} , pueden relacionarse con las propiedades de fotoconducción, las cuales son importantes para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos^[92]. Por lo general, los estudios de absorción en la región del UV-visible, que se reportan en la literatura, se realizan en el modo de transmisión tanto para muestras en solución como para películas^[93;94]. En el caso de las películas se requiere que los sustratos sean transparentes en esta región.

Los espectros en la región del ultravioleta-visible (UV-vis) para las películas de Si/ C_{60} , de Si/ C_{60} DA y de Si/ C_{60} DT se presentan en la figura 5.17. Los cambios inducidos por el proceso de modificación química en fase de gas, son evidentes. Debido a que el sustrato utilizado (Si) no es transparente en toda la región de análisis, los espectros se tomaron en el modo de reflexión difusa

que es el más adecuado para muestras en películas y polvos, en lugar del tradicional modo de transmisión.

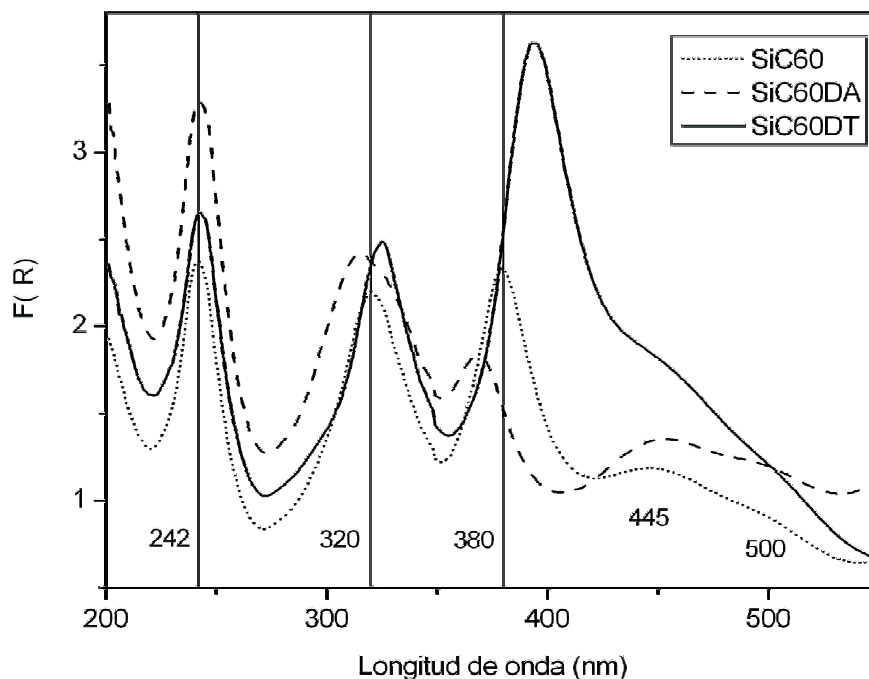


Figura 5.17: Espectros de absorción en la región del UV-Visible de las películas de Si/ C_{60} , Si/ C_{60} DA y Si/ C_{60} DT.

El espectro de la película de Si/ C_{60} (denotado como SiC60 en la figura 5.17) presenta: las señales características de las moléculas de fullereno C_{60} , que consiste en tres bandas intensas por debajo de los 400 nm y que corresponden a las transiciones dipolares ópticamente permitidas; así como una señal ancha localizada entre 400 y 600 nm, relacionada con el ambiente en el estado sólido^[95]. Las señales de origen molecular presentan un corrimiento hacia el azul, con respecto a las que se reportan en la literatura y que se han obtenido en el modo de transmisión^[4;56].

El espectro de la película funcionalizada con 1,8-octanodiamina (denotada como SiC60DA en la figura 5.17), presenta un incremento de la intensidad en las regiones: por debajo de 320 nm y por arriba de 420 nm. La presencia de las moléculas de 1,8-octanodiamina produce el corrimiento hacia menores longitudes de onda (mayores energías) de las bandas que se localizan en 320 y 380 nm; con un ensanchamiento de la señal cercana a 320 nm. Este corrimiento indica que la presencia de las moléculas de 1,8-octanodiamina induce un incremento en la energía relacionada con transiciones dipolares permitidas.

La intensidad de las señales asociadas con el ambiente sólido se incrementa ligeramente en toda la región (figura 5.18). En el caso particular de la señal que se localiza en 445 nm, ésta presenta un ligero corrimiento hacia longitudes de onda mayores.

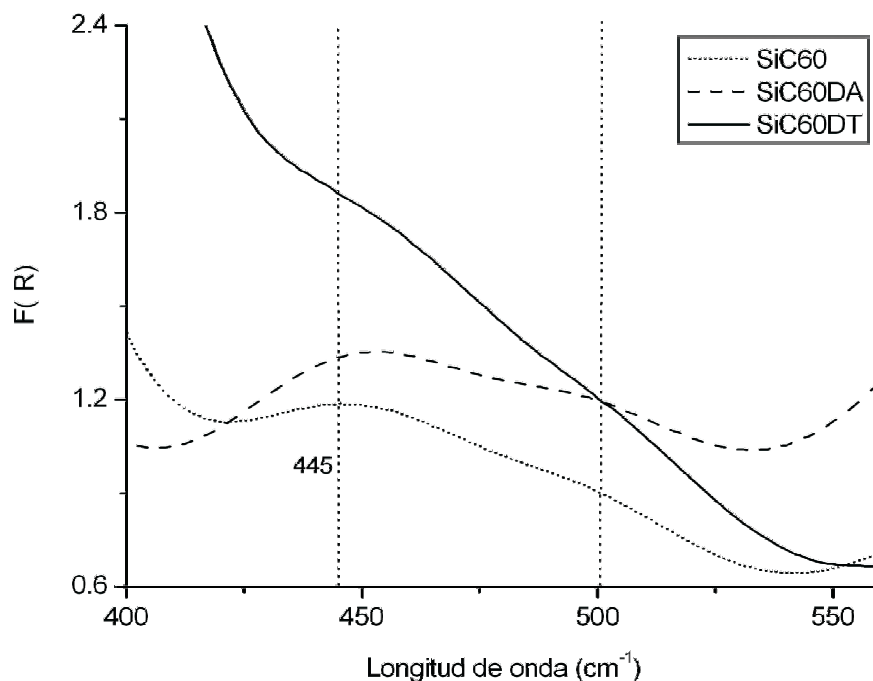


Figura 5.18: Espectros de absorción en la región del UV-Visible de las películas de Si/C₆₀, Si/C₆₀DA y Si/C₆₀DT en de región de 400 a 600 nm, obtenido de la figura 5.17.

Como consecuencia de la funcionalización con vapores de 1,8 octanoditiol, el espectro de la película de Si/C₆₀DT (denotada como SiC₆₀DT en la figura 5.17) presenta ligeros cambios de intensidad en la región por debajo de 380 nm (con respecto a la película de Si/C₆₀); mientras que por arriba de ésta región, la intensidad se incrementa considerablemente. Además, se observa un corrimiento hacia el rojo (longitudes de onda mayores) en la región por arriba de los 300 nm. Los cambios en la intensidad y la posición son más notables para la banda que se desplaza de 380 a 394 nm. El corrimiento hacia el rojo observado en las señales de origen molecular, indica que la presencia de las moléculas de 1,8-octanoditiol induce una reducción de la energía relacionada con transiciones dipolares permitidas.

En la región asociada con el ambiente en estado sólido, el espectro presenta un considerable incremento en la intensidad en casi toda la región. La banda en 450 nm proviene de una serie de estados de transferencia de carga y su aumento de intensidad sugiere que hay un incremento en los procesos de transferencia de carga^[96]. El ensanchamiento de esta banda esta asociada aparentemente con un incremento en la transiciones entre los orbitales moleculares más altos de una molécula, hacia los estados desocupados mas altos de otra; cuya función de onda se origina de una mezcla

5.9 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (*HR-TEM*)

de los estados moleculares con su vecino más próximo^[96].

En la tabla 5.5 se presentan una lista de las transiciones electrónicas determinadas para las películas de Si/ C_{60} , Si/ C_{60} DA y Si/ C_{60} DT, comparadas con las transiciones electrónicas permitidas calculadas por LDA. A partir de esta tabla, la asignación de las transiciones es inmediata.

Tabla 5.5: Transiciones electrónicas determinadas por UV-visible para las películas de Si/ C_{60} , Si/ C_{60} DA y Si/ C_{60} DT.

Transiciones intramoleculares calculadas por LDA (eV)	Si/ C_{60} eV (λ nm)	Si/ C_{60} DA eV (λ nm)	Si/ C_{60} DT eV (λ nm)
$h_g \rightarrow t_{2u}$ (4.95)	5.12 (241)	5.12 (242)	5.12 (242)
$g_g \rightarrow t_{2u}$ (5.05)			
$h_u \rightarrow t_{2u}$ (3.95)	3.85 (320)	3.93 (315)	3.81 (325)
$h_g \rightarrow t_{1g}$ (2.90)	3.27 (379)	3.37 (368)	3.15 (394)
	2.78 (445)	273 (454)	2.73 (454)
	2.48 (500)	2.48 (500)	2.48 (500)

5.9 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (*HR-TEM*)

Debido a las dimensiones que presentan las partículas metálicas obtenidas mediante el método de reducción, fue necesario utilizar la microscopia electrónica de alta resolución, mejor conocida como HR-TEM por sus siglas en inglés. Esta técnica permitió determinar la estructura y morfología de las películas de fullereno C_{60} antes y después del depósito de las partículas metálicas. Para tal propósito se utilizaron los depósitos realizados sobre las rejillas de difracción a los que se les aplicó el mismo tratamiento de funcionalización y depósito de partículas metálicas, que a las muestras soportadas sobre Si.

En la figura 5.19, se presentan las imágenes correspondientes al depósito de películas de fullereno C_{60} (5.19 a), al depósito de partículas de Ag sobre películas de fullereno C_{60} prístino (5.19 b y c) y al depósito de partículas de Ag sobre películas de fullereno C_{60} funcionalizadas con 1,8-octanodiamina (5.19 d).

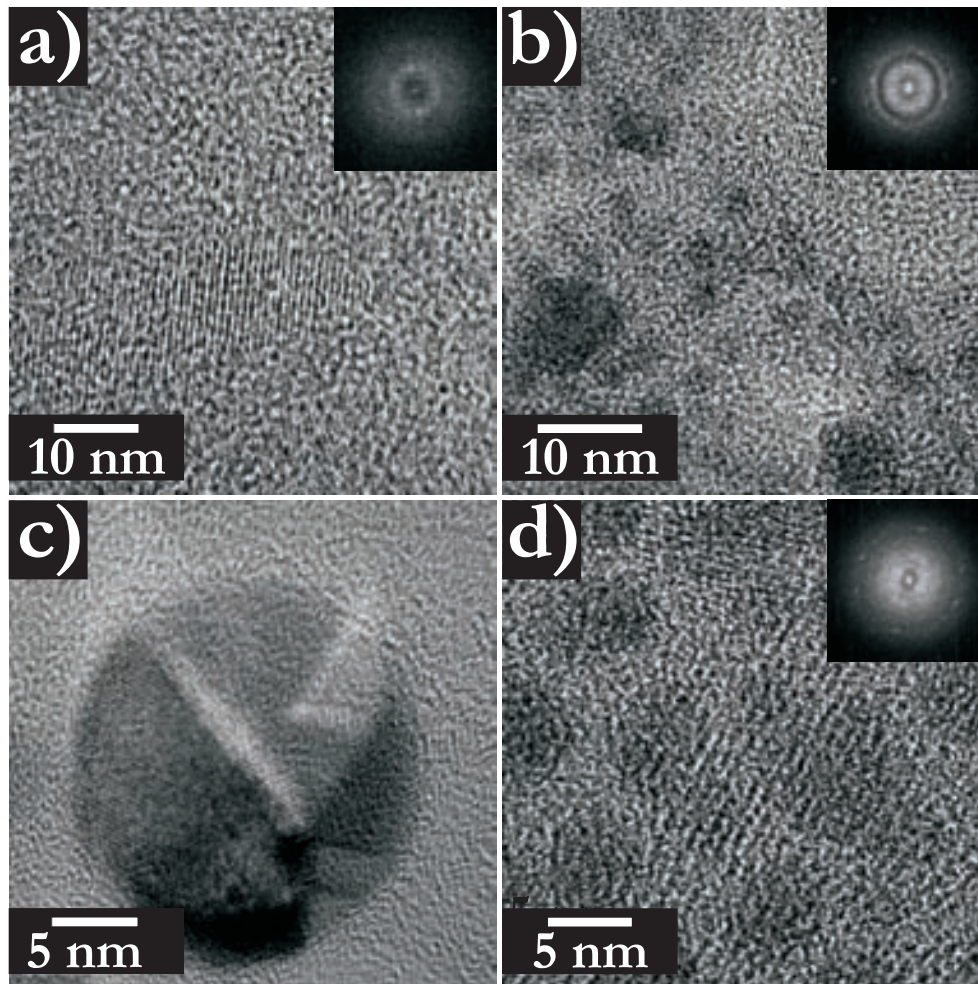


Figura 5.19: Imágenes de HR-TEM correspondientes a: película de fullereno C_{60} (a), depósito de nanopartículas de Ag sobre películas de fullereno C_{60} sin funcionalizar (b y c) y al depósito de nanopartículas de Ag sobre películas de fullereno C_{60} funcionalizadas (d).

Como se puede observar, las películas de fullereno C_{60} (tal como se depositaron) presentan una estructura amorfa, con la presencia de algunas regiones cristalinas dispersas (figura 5.19 a). A partir del patrón de difracción que se muestra en el recuadro, se determinaron los planos de difracción (111), (200), (222), y (311) que corresponden a los reportados para una estructura fcc en cristales de fullereno C_{60} ^[97].

Las nanopartículas de Ag depositadas sobre las películas de fullereno C_{60} prístino, presentan diferentes tamaños (figura 5.19 b). Además se puede observar la presencia de numerosas partículas relativamente grandes (más de 20 nm), las cuales se caracterizan por presentar en su interior indi-

5.9 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (*HR-TEM*)

cios de la coalescencias de varias partículas mas pequeñas (figura 5.19 c). La funcionalización de las películas con 1,8-octanodiamina no produce cambios en la estructura cristalina de las películas; sin embargo, sí modifica la forma en que se depositan las partículas metálicas. En este caso, la distribución del tamaño de partícula resulta ser más homogénea; con un tamaño promedio de alrededor de 5 nm. Los patrones de difracción mostrados en los recuadros de las figuras 5.19 b) y d), permitieron identificar sólo dos distancias interplanares que corresponden a los planos (111) y (222). Estos planos también fueron observados en nanopartículas de Ag con diametro de alrededor de 4.4 nm, las cuales se obtuvieron por la reducción de iones de Ag(I) con dimetilsulfuroxido^[98].

El resultado del depósito de partículas metálicas de Au, tanto en películas de fullereno C_{60} prístino como en películas funcionalizadas con 1,8-octanoditiol, se presenta en la figura 5.20.

En el caso del depósito de nanopartículas de Au sobre las películas de fullereno C_{60} prístino, se encontró que la mayor parte de la superficie de la película esta prácticamente limpia, con la presencia de algunas nanopartículas de Au dispersas (figura 5.20 a); así como también la aparición de algunos aglomerados aislados. En este caso, los aglomerados están formados por una gran cantidad de nanopartículas (figura 5.20 b). Contrario al caso de nanopartículas de Ag, las nanopartículas de Au no presentan el fenómeno de coalescencia; en su lugar, las nanopartículas se aglomeran formando una especie de racimo. A partir del patrón de difracción del recuadro de la figura 5.20 b), se determinó que las distancia interplanares corresponden a los planos de difracción (111), (200), (220) y (311) que corresponden a la estructura fcc del Au cristalino.

En películas funcionalizadas con 1,8-octanoditiol, el depósito de partículas de Au presenta características similares a las que se observan en el caso del depósito de partículas de Ag, en donde se puede apreciar un incremento en la densidad de partículas depositadas (figura 5.20 c), así como una distribución del tamaño de las partículas más uniforme. La figura 5.20 d) corresponde a la ampliación de la zona marcada en la figura 5.20 c), como se puede obsrvar, el tamaño de las nanopartículas está dentro del rango de 3-5 nm.

El depósito de partículas metálicas sobre películas de fullereno C_{60} presenta una fuerte dependencia con la modificación química. En general, los depósitos de nanopartículas metálicas sobre la superficie de las películas sin funcionalizar, presentan una distribución del tamaño de partícula inhomogénea; así como la presencia de grandes aglomerados de forma irregular. Mientras que, el tamaño y la distribución de partículas metálicas depositadas sobre la superficie de las películas funcionalizadas son más homogéneos. Estas diferencias se pueden entender en términos del incremento en el número de los sitios de enlace que se introducen durante la etapa de funcionalización. Como se mencionó anteriormente, en esta etapa se produce el entrelazamiento de las moléculas de fullereno C_{60} a través de las moléculas bi-funcionales. Sin embargo, es posible que varias de las moléculas bifuncionales utilicen un sólo grupo funcional para unirse a la molécula de fullereno C_{60} y mantener el otro grupo funcional sin enlazar. En principio, el grupo funcional libre puede servir como sitio de enlace de las nanopartículas metálicas. La afinidad electrónica que existe entre los átomos de Ag con los de N (del grupo NH) y entre los de Au con los del S del grupo (SH), permite que se establezca un enlace de coordinación entre los átomos. Es a través de esta interacción, que las partículas metálicas pueden ser inmovilizadas sobre la superficie de las películas de fullereno C_{60} evitando con ello que se desplacen y formen grandes aglomerados, como en el caso de las películas sin funcionalizar.

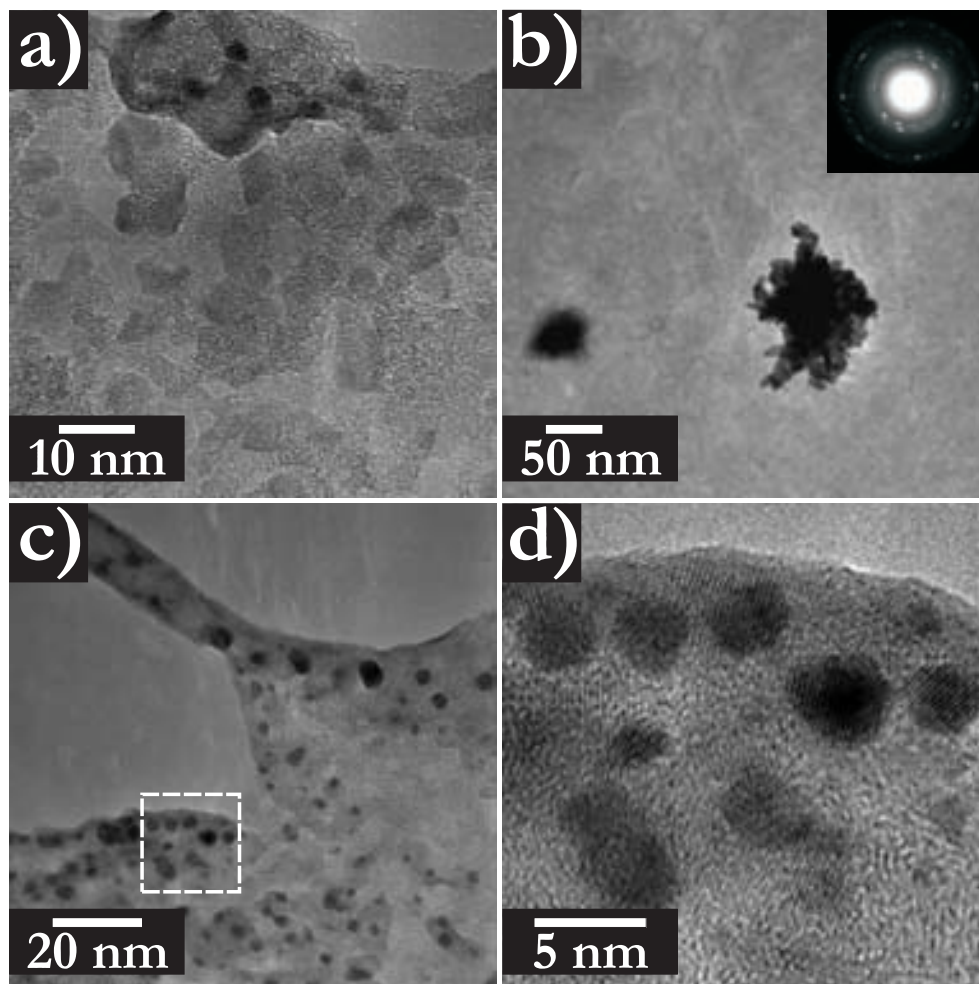


Figura 5.20: Imágenes de HR-TEM correspondiente al: depósito de nanopartículas de Au sobre películas de fullereno C_{60} sin funcionalizar (a y b) y funcionalizadas (c y d).

5.10 Cálculos Teóricos

Con el propósito de verificar los mecanismos propuestos para el enlace de las nanopartículas metálicas sobre las películas de fullereno C_{60} y fullereno C_{60} funcionalizadas, se realizaron una serie de cálculos acerca de la geometría, energía y características electrónicas de los diferentes sistemas. Estos cálculos fueron realizados en colaboración con el grupo del Dr. Vladimir Basiuk (ICN-UNAM).

Los cálculos fueron hechos con el software *Materials Studio Modeling 3.2* de la compañía *Accelrys Inc.*, mediante el modulo *DMol3*, basado en la teoría de funcionales de densidad (conocida como *DFT - Density Functional Theory*). Para ello se realizaron las siguientes aproximaciones: las nanopartículas metálicas se simularon a través de un sistema de cuatro átomos; las películas de fullereno C_{60} se representaron por moléculas de fullereno C_{60} ; mientras que, las películas de fullereno C_{60} funcionalizadas se representaron por sus monoadductos respectivos.

Los monoadductos se producen por la adición a la superficie del fullereno C_{60} , de uno de los grupos funcionales de los compuestos alifáticos (1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol); a través de los enlaces 6-6 de la unidad de piracileno. De esta manera la interacción entre las partículas metálicas y los monoadductos de fullereno C_{60} puede producir dos isomero; uno se forma por interacción a través de un grupo funcional libre (sin reaccionar) y el otro por la interacción con el grupo funcional que reaccionó. Ambos casos se tomaron en cuenta.

Las energías de formación de los complejos (ΔE_{Com}), formados por los aglomerados metálicos con moléculas de fullereno, se calcularon de acuerdo con la formula:

$$\Delta E_{Complejo} = E_{Complejo} - (E_{C_{60}} + E_{Metal}) \quad (5.1)$$

donde, E corresponde a la energía absoluta, $E_{C_{60}}$ a la energía del fullereno C_{60} y E_{Metal} a la energía del sistema metálico. Los resultados de los cálculos se presentan a continuación.

5.10.1 Formación de complejos $C_{60}Ag_4$ y $C_{60}DAAg_4$

Para estos cálculos se utilizó el funcional híbrido *BLYP* dentro de la aproximación de gradiente generalizado (*GGA*), en conjunción con una base numérica doble (*DND*), la cual tiene una función "d" de polarización sobre todos los átomos que no son de hidrógeno. Debido a la presencia de los átomos de plata, se utilizó el tratamiento de *DFT* con pseudo-potenciales semi-locales. La optimización se realizó tanto con el espín restringido como sin restricción, lo cual produjo sólo ligeras variaciones en los resultados. Sin embargo solo se presentan los datos obtenidos para los cálculos de espín sin restricción.

Sistema de partícula Ag_4

La optimización de la nanopartícula de plata, modelada por un sistema de cuatro átomos de plata (Ag_4), produce una estructura geométrica tetragonal con pequeñas variaciones en las longitudes de enlace Ag-Ag, las cuales se localizan en el rango entre 2.884 y 2.888 Å (figura 5.21 a).

Complejo $C_{60}Ag_4$

La interacción entre la partícula de Ag_4 con la molécula de fullereno C_{60} produce la formación del complejo $C_{60}Ag_4$, en el cual, un átomo de Ag interacciona con dos átomos de C del fullereno C_{60} . Las distancias de coordinación son de 2.305 y 2.644 Å, mientras que la energía de formación calculada del complejo es de -18.8 kcal/mol, lo que implica una reacción exotérmica que favorece la complejación. La interacción entre estas especies no produce cambios en la geometría tetragonal de la partícula metálica. Sin embargo, se observan pequeñas variaciones en las longitudes de enlace Ag-Ag que están dentro del rango entre 2.741 y 3.057 Å (figura 5.21 b).

Complejos $C_{60}DAAg_4$

En este caso existen dos posibles sitios de coordinación debido a que las partículas Ag_4 pueden interactuar con el N contenido en los grupos NH_2 y NH dentro del monoadducto, éstos corresponden a los grupos funcionales sin reaccionar y al grupo que sirve como puente de enlace entre la molécula de diamina y el fullereno C_{60} respectivamente. Los resultados indican que la interacción de la partícula Ag_4 con ambos isómeros modifica la geometría de la partícula metálica, la cual pasa de su forma tetragonal a una estructura plana cuya forma depende de la localización de grupos amina, con el que interactúa (ver figura 5.21. c y d).

Cuando la partícula Ag_4 interactúa con el monoadducto a través del grupo funcional libre, su forma tetragonal se modifica y adopta una forma similar a una "Y". Esta interacción produce cambios en las distancias de enlace Ag-Ag (figura 5.21 c). En esta configuración se aprecia la formación de un único enlace de coordinación entre la partícula Ag_4 y el grupo NH_2 , cuya longitud es 2.331 Å con una energía de formación de -36.6 kcal/mol.

Por otra parte, cuando la partícula Ag_4 reacciona con el grupo NH, situado en el enlace diamina-fullereno, su forma tetragonal se desdobra adoptando una geometría similar a un rombo, pero con las distancias de enlace Ag-Ag difieren entre sí (figura 5.21. d). En esta configuración se produce un enlace de coordinación Ag-N de 2.377 Å y un enlace adicional entre uno de los átomos de la partícula Ag_4 (localizado en el eje mayor del rombo) con uno de los átomos de carbono de la molécula fullereno C_{60} . La formación de este enlace extra de 2.891 Å, incrementa ligeramente la energía de formación del complejo (exotérmico de -38.1 kcal/mol) proporcionándole una mayor estabilidad.

Los valores de energía de formación calculada indican que la coordinación del Ag_4 al monoadducto $C_{60}(H)-NH(CH_2)_8NH_2$ es casi dos veces más fuerte que el enlace de la partícula Ag_4 con el fullereno C_{60} . Esto significa que la presencia del grupo amina en las películas de Si/ C_{60} DA favorece el depósito de las nanopartículas de Ag.

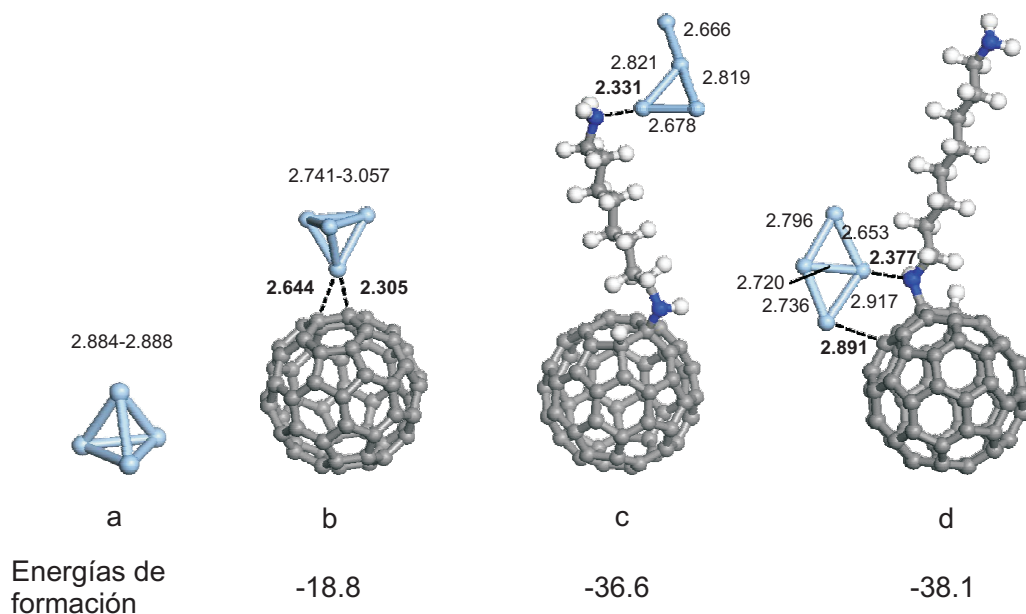


Figura 5.21: Resultado de los cálculos con DFT para: la geometría de la partícula Ag_4 (a); formación del complejo Ag_4C_{60} (b) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (c y d).

Estructura electrónica de los complejos $C_{60}Ag_4$ y $C_{60}DAAg_4$

Los nanoaglomerados metálicos son muy reactivos con respecto a los agentes electrofílicos; mientras que, el fullereno C_{60} es más reactivo con agentes nucleofílicos. Por esta razón se espera que el HOMO de los tres complejos permanezca en su mayor parte sobre el aglomerado metálico, mientras que el LUMO se debe localizar en su mayor parte sobre la molécula de fullereno C_{60} .

En la figura 5.22 se presenta la estructura del HOMO determinada para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Ag_4$ (c), monoaducto $C_{60}(H)NH(CH_2)_8NH_2$ (d) y los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (e y f). Como se puede ver, sólo en los complejos que se forman con los monoaductos se obtiene el resultado esperado. En el caso del complejo $C_{60} - Ag_4$, se determinó que el HOMO se localiza completamente sobre el fullereno C_{60} .

En a figura 5.23 se muestra la estructura del LUMO calculada para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Ag_4$ (c), monoaducto $C_{60}(H)NH(CH_2)_8NH_2$ (d) y los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (e y f). Nuevamente, sólo los complejos formados con los monoaductos presentan el comportamiento esperado, mientras que el complejo $C_{60}Ag_4$ presenta un comportamiento diferente. En éste último el LUMO se localiza sobre aglomerado de plata. Este comportamiento anómalo HOMO/LUMO, se reportó para el caso de interacción de porfirinas con nanotubos de carbono^[99]. Sin embargo, en el presente caso el comportamiento anómalo esta relacionado con la aproximación teorica utilizada en los cálculos.

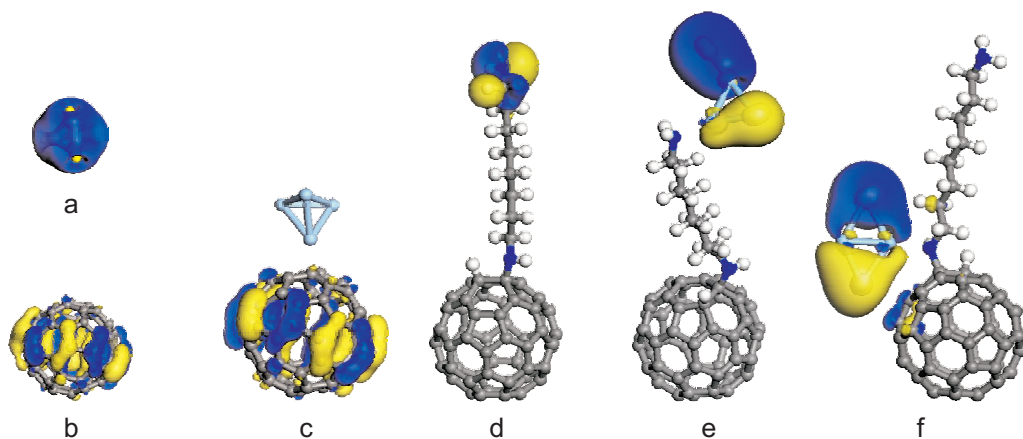


Figura 5.22: Estructura HOMO de: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Ag_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8NH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (e y f).

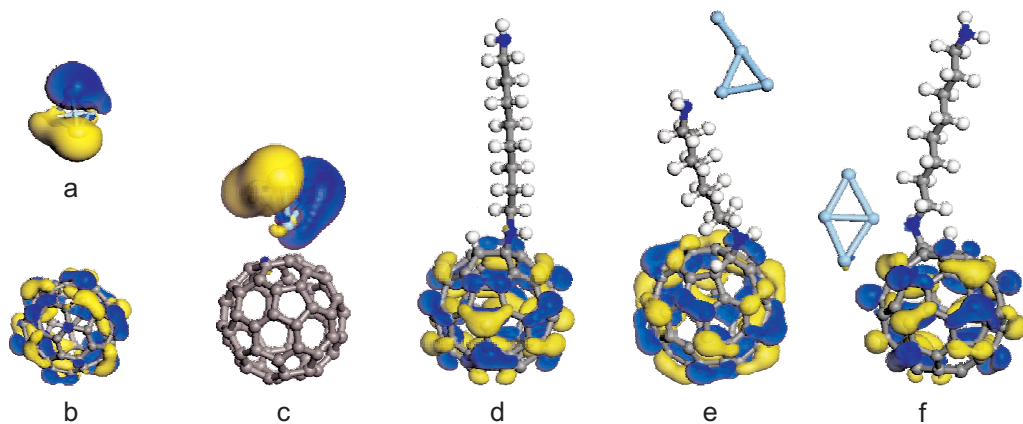


Figura 5.23: Estructura LUMO calculada para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Ag_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8NH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAg_4$ (e y f).

5.10.2 Formación de los complejos $C_{60}Au_4$ y $C_{60}DTAu_4$

En éste sistema, los cálculos se realizaron empleando el funcional *PBE* en la aproximación del gradiente generalizado (*GGA*), en conjunción con una base numérica doble (*DND*), la cual tiene una función de polarización sobre todos los átomos. Debido a la presencia de los átomos de oro (*Au*), se utilizó el tratamiento de *DFT* con semi-core pseudo-potencial.

Sistemas de partículas de Au_4

Como resultado del proceso de optimización del sistema de partículas metálicas Au_4 , la nanopartícula metálica adquiere una geometría en forma de rombo, con dos diferentes distancias de enlace Au-Au de 2.669 y 2.672 Å; con una distancia de separación entre vértices opuestos de 3.678 y 3.869 Å (figura 5.24. a).

Complejo $C_{60}Au_4$

La interacción entre la molécula de fullereno C_{60} con la partícula metálica Au_4 produce el complejo $C_{60}Au_4$, el cual presenta un energía de formación de -32.09 kcal/mol que favorece su formación. El complejo se forma por la unión de dos átomos de Au con dos de C de la molécula de fullereno C_{60} , a través del enlace 6-6 de una unidad de piracileno (figura 5.24 b). Las longitudes de éstos enlaces son diferentes entre sí (2.144 y 2.152 Å). Como consecuencia de la interacción, la partícula Au_4 sufre una alteración de las longitudes de enlace Au-Au produciendo una ligera deformación de la geometría inicial (figura 5.24 b).

Complejos $C_{60}DTAu_4$

La interacción entre la partícula Au_4 con el monoadducto $C_{60}(H) - S(CH_2)_8SH$ produce que la geometría del sistema metálico se modifique, pasando de la forma de rombo a un romboide irregular con alteración en las longitudes de enlace Au-Au. Esta variación en las longitudes de enlace depende del sitio de coordinación.

Cuando la coordinación se lleva a cabo a través del grupo funcional libre, se produce un enlace entre el átomo de azufre (S) con un átomo posicionado en el eje menor del romboide; con una longitud 2.328 Å y una energía de formación de -47.02 kcal/mol. La energía determinada favorece la formación del complejo (figura 5.24 c).

Cuando la coordinación se lleva a cabo a través del átomo de S que sirve como puente de enlace entre la molécula de ditiol y la de fullereno C_{60} , la geometría de romboide irregular se mantiene pero las longitudes de enlace se ven alteradas (figura 5.25 c). El complejo se forma estableciendo tres enlaces; uno de ellos a través de la unión del átomo de Au posicionado en la diagonal menor del romboide con el átomo de S (2.316 Å). Los otros dos enlaces se forman por la interacción entre un átomo de Au (ubicado sobre el eje mayor del romboide) con dos átomos de C (ubicados en el enlace 6-6 de la unidad de piracileno) del fullereno C_{60} . Las longitudes que presentan éstos enlaces (2.210 y 2.452 Å), son ligeramente mayores que en el caso del complejo $C_{60} - Au_4$. La energía de formación determinada para este isomero fué de -55.36 kcal/mol.

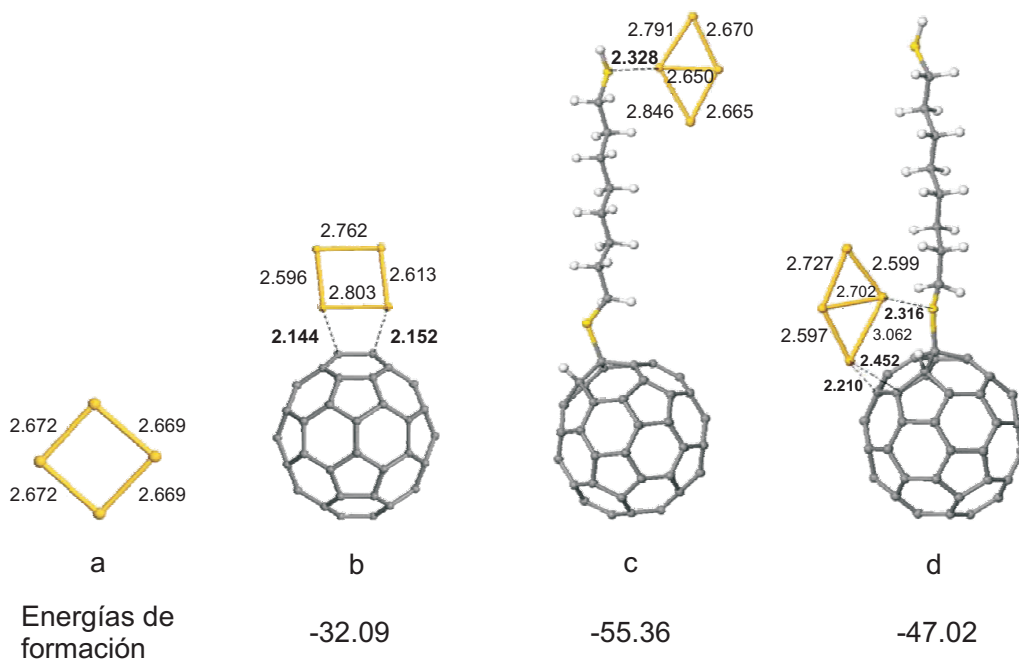


Figura 5.24: Resultados de los cálculos *DFT*, con un nivel de teoría *BLYP/DND*, de la interacción entre partículas metálicas Au_4 (a) con moléculas de fullereno C_{60} (b) y sus aductos con ditiol (c y d).

Estructura electrónica en los complejos $C_{60}Au_4$ y $C_{60}DTAg_4$

Los resultados de los cálculos acerca de la estructura de los orbitales HOMO, para este sistema, se presenta en la figura 5.25 para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Au_4$ (c), monoadducto $C_{60}(s) - NH(CH_2)_8SH_2$ (d) y los isómeros del complejo $C_{60}DTAg_4$ (e y f). En todos los complejos, el HOMO se localiza casi por completo sobre la partícula de Au_4 debido a su alta reactividad con agentes electrofílicos. Sin embargo, existe una transferencia del HOMO desde la partícula Au_4 hacia la molécula de fullereno C_{60} en el complejo $C_{60}Au_4$ y en el isómero de la figura 2.25 e. La mayor transferencia observada en el último caso, indica que la interacción de la partícula Au_4 con los átomos de azufre (*S*) se vuelve más débil que con la molécula de fullereno C_{60} . En el segundo complejo isomérico (figura 5.25 f), no se observa dicha transferencia del HOMO.

El LUMO se localiza sobre la superficie de la molécula de fullereno C_{60} debido a su reactividad con elementos nucleofílicos. Este efecto se observa en los tres complejos (figura 5.26). Sin embargo, en el complejo $C_{60}Au_4$ se encontró que una gran fracción del LUMO se distribuye sobre la partícula metálica (figura 5.26 c). Esto está bien correlacionado con la extensión del HOMO desde la partícula Au hacia el C_{60} . Ambos fenómenos apuntan a un fuerte acoplamiento electrónico entre los dos componentes.

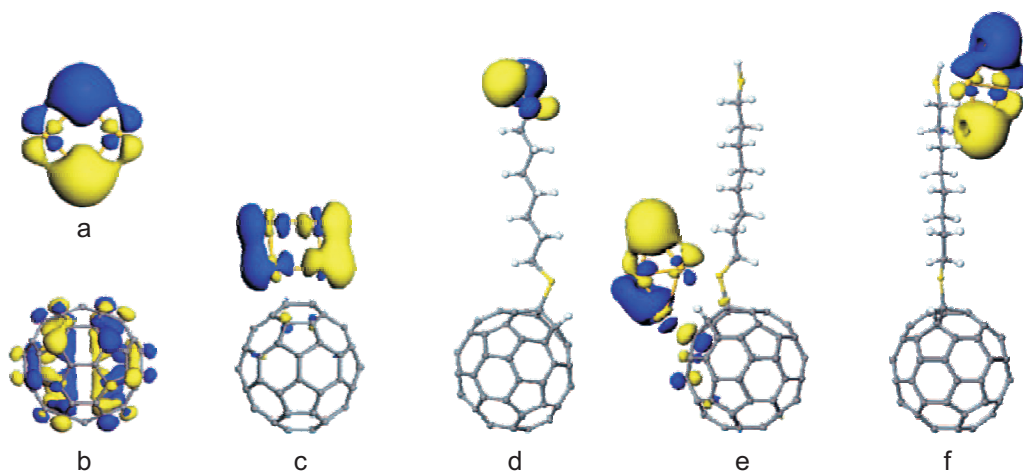


Figura 5.25: Estructura HOMO de las especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Au_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8SH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAu_4$ (e y f).

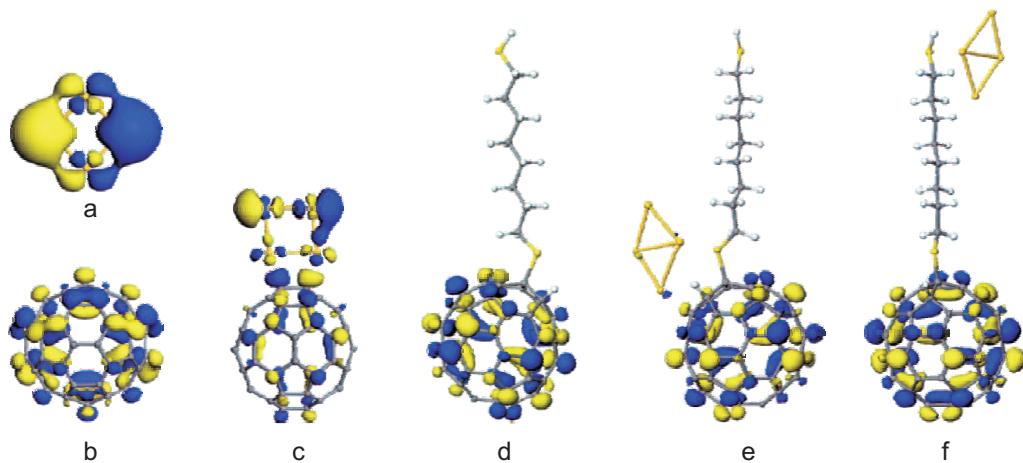


Figura 5.26: Estructura LUMO calculada para las diferentes especies: aglomerado metálico (a), molécula de fullereno C_{60} (b), complejo $C_{60}Au_4$ (c), monoadducto $C_{60}(H) - NH(CH_2)_8SH_2$ (d) y de los isómeros del complejo $C_{60}DAAu_4$ (e y f).

Capítulo 6

Propiedades Ópticas y
Fotoeléctricas

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios acerca de las propiedades ópticas y fotoeléctricas de los diferentes sistemas. Las propiedades ópticas se investigaron a través de medidas de reflectancia y fotoluminiscencia (PL -Photoluminiscence), mientras que para investigar las propiedades fotoeléctricas se utilizó una estructura de diodos fabricada mediante la evaporación de una capa delgada de Au. Los resultados que aquí se presentan, se obtuvieron mediante una colaboración con el Dr. Dmitruk del Instituto de Física de Semiconductores, que pertenece a la Academia Nacional de Ciencias de Ucrania.

6.1 Propiedades Ópticas

6.1.1 Absorción

Los espectros de reflectancia se tomaron en el rango de λ entre 400 y 1000 nm para varios ángulos de incidencia de luz polarizada s y p (perpendicular y paralela al plano de incidencia respectivamente). El ajuste de los espectros con las curvas teóricas obtenidas mediante el modelo de una capa para películas tratadas y sin tratamiento, permitió determinar el grosor de la capa de fullereno C_{60} (tabla 6.1).

A partir de los espectros de reflectancia se calculó el espectro del coeficiente de absorción ($\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$) para las diferentes muestras. Los resultados, presentados en la figura 6.1, indican que los espectros correspondientes a las películas de Si/ C_{60} y de Si/ C_{60} DA presentan un comportamiento similar (espectros etiquetados como 1 y 2) con un máximo cercano a los 450 nm. El depósito de nanopartículas de plata produce un decremento en la intensidad para longitudes de onda por debajo de 500 nm; mientras que por arriba de ésta, la intensidad se incrementa (espectros etiquetados como 3 y 4). La presencia de las nanopartículas de plata no produce cambios entre la película sin tratamiento y la funcionalizada; ambas se siguen comportando en forma similar.

En la figura 6.2, se presenta la dependencia espectral de la absorción en términos de las coordenadas $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. La existencia de la zona lineal observada en todos los espectros, indica que las películas se comportan como semiconductores de banda directa.

Para determinar el valor de la energía asociada con la brecha prohibida se realizó un proceso. Mediante el ajuste de esta zona a través de una línea recta se puede determinar el valor de la brecha prohibida, este valor corresponde a la intersección de la línea con el eje de coordenada $h\nu$. Como se observa en los espectros 1 y 3 de la figura 6.2, los cuales corresponden a las películas de Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA-Ag (con depósito de nanopartículas de plata), hay una pequeña reducción en la energía asociada con la brecha prohibida. Este mismo comportamiento se observa para el caso de las películas funcionalizadas, espectros 2 y 4 de la figura 6.2 en donde nuevamente se observa una ligera disminución de la energía de la brecha prohibida en la película de Si/ C_{60} DA-Ag (película funcionalizada con depósito de nanopartículas de plata), en relación a la película de Si/ C_{60} DA.

En la tabla 6.1 se presentan los valores obtenidos para la energía asociada con la brecha prohibida para las diferentes muestras. Como se puede ver, el proceso de funcionalización no produce cambios en valor de ésta energía. El valor determinado (2.41 eV) está dentro del rango repor-

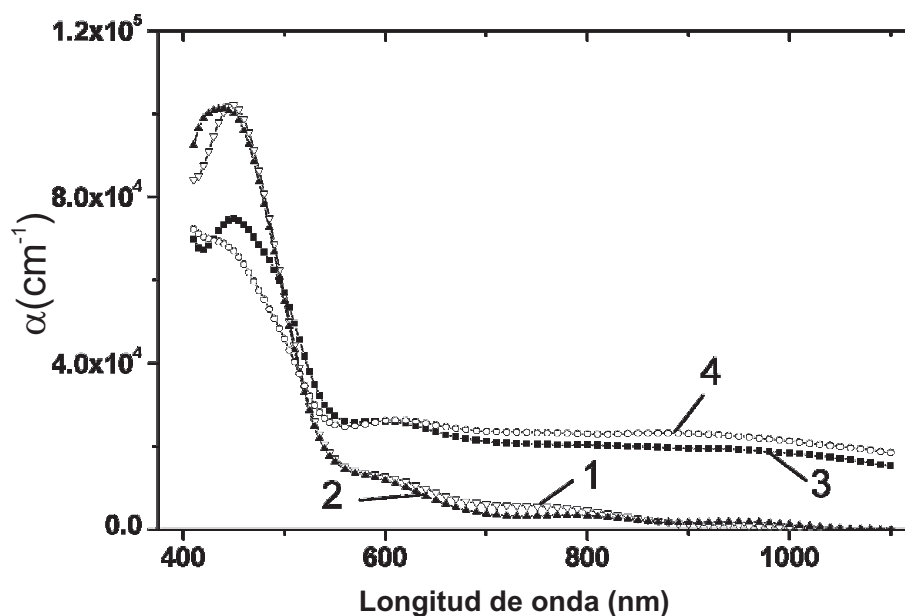


Figura 6.1: Espectros del coeficiente de absorción (α) correspondiente a las muestras Si/C_{60} (1), $Si/C_{60}DA$ (2), $Si/C_{60}-Ag$ (3) y $Si/C_{60}DA-Ag$ (4).

tado por diferentes autores para la movilidad de la brecha prohibida de películas de fullereno C_{60} prístino (2.3 ± 0.1 eV)^[100;101]. El depósito de las nanopartículas de plata produce una reducción de la energía de la brecha prohibida por alrededor de 0.1 eV para ambas películas (tabla 6.1).

Tabla 6.1: Energías de la brecha prohibida y grosor de las diferentes muestras.

Muestra	Grosor (nm)	Ancho de brecha prohibida (± 0.1 eV)
Si/C_{60}	116.5	2.40
$Si/C_{60}DA$	112.7	2.40
$Si/C_{60} - Ag$	116.5	2.29
$Si/C_{60}DA - Ag$	111.7	2.29

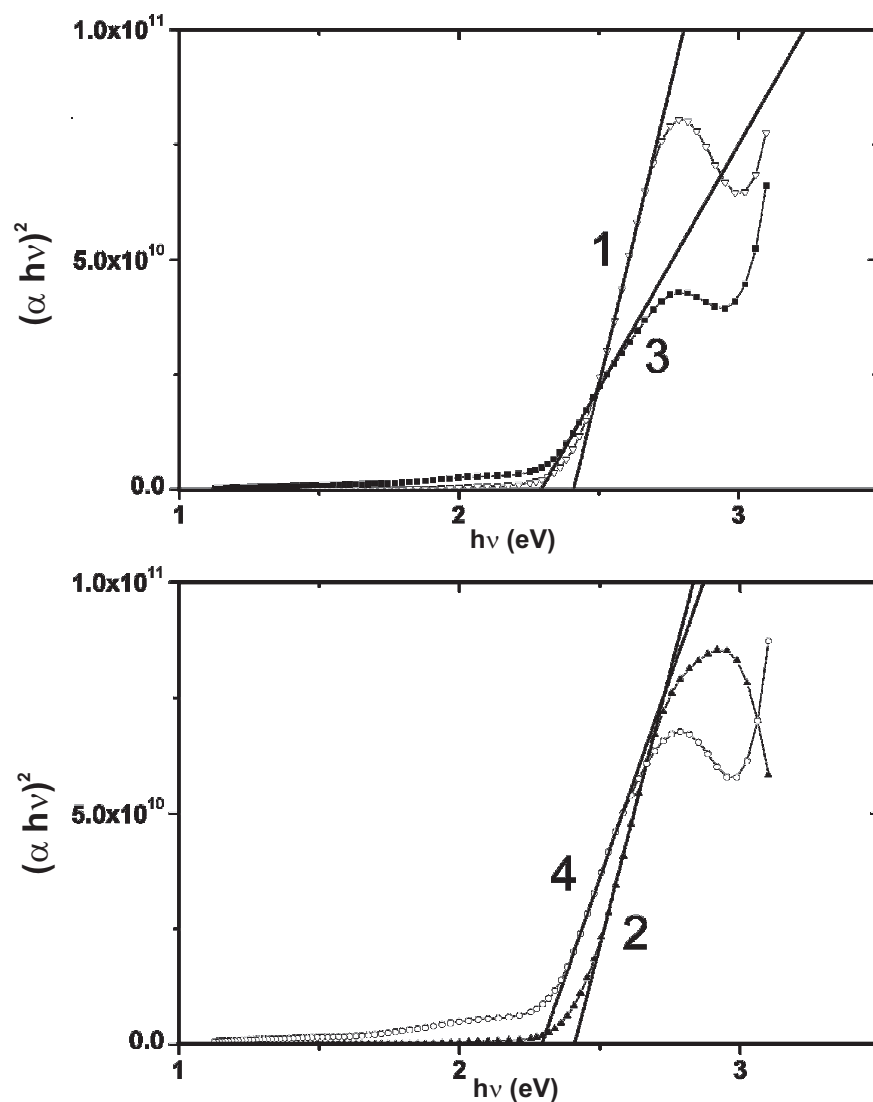


Figura 6.2: Espectro de absorción en términos de las coordenadas $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, correspondientes a las películas de Si/C₆₀ (1), Si/C₆₀DA (2), Si/C₆₀-Ag (3) y Si/C₆₀DA-Ag (4).

6.1.2 Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de las diferentes muestras se presentan en la figura 6.3, los cuales fueron tomados en aire y a una temperatura de 77 K. En toda la región de análisis (de 1.2 a 1.8 eV) los espectros presentan bandas asimétricas muy anchas y con estructura poco definida. El tratamiento con vapores de 1,8-octanodiamina no produce cambios significativos en la intensidad del espectro en comparación con el espectro de la película sin tratamiento (espectros 1 y 2 de la

figura 6.3). Sin embargo, el depósito de nanopartículas de Ag produce un marcado decremento de la intensidad de ambos espectros (espectros 3 y 4 de la figura 6. 3). El decremento es más pronunciado en el espectro de la película Si/C₆₀-Ag (espectro 3), que en el espectro de la película de Si/C₆₀DA-Ag (espectro 4).

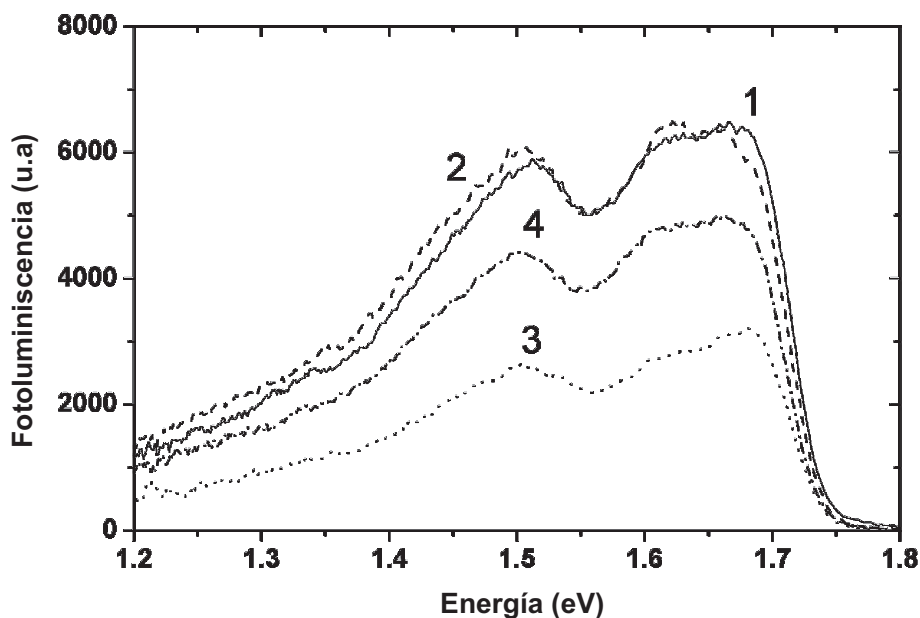


Figura 6.3: Espectros de fotoluminiscencia de las películas de Si/C₆₀ (1), Si/C₆₀DA (2), Si/C₆₀-Ag (3) y Si/C₆₀DA-Ag (4).

A partir de la figura 6.3, es evidente que hay un fuerte traslape de las bandas en todos los espectros de fotoluminiscencia; por lo tanto, para determinar tanto la posición (X_i) como la intensidad (A_i) con una mejor aproximación, los espectros de fotoluminiscencia se aproximaron mediante la suma de funciones Gaussianas $I_{FL} = \sum A_i \exp[-(x - x_i)^2/2w_i^2]$. La aproximación se presenta en la figura 6.4.

Los valores de las posiciones de los pico (X_i) y de su intensidad (A_i) determinados a partir del ajuste se presenta en la tabla 6.2.

Las posiciones de las bandas de las películas sin tratamiento es muy cercana a los que se reportan para espectros obtenidos a 100 K y 80 K^[102;103]. El proceso de funcionalización induce un ligero corrimiento hacia el rojo (el cual es más pronunciado para la banda etiquetada con IV. Un efecto similar fué reportado para películas de fullereno C₆₀ fotorpolimerizado^[103;104]. El depósito de nanopartículas de Ag sobre la película de fullereno C₆₀ no produce cambios significativos en la posición de las bandas; sin embargo, en el caso de la película funcionalizada la presencia de las nanopartículas de Ag produce un corrimiento adicional hacia el rojo. Esto último está en acuerdo con la reducción en la energía de la brecha prohibida (figura 6.2 y tabla 6.1).

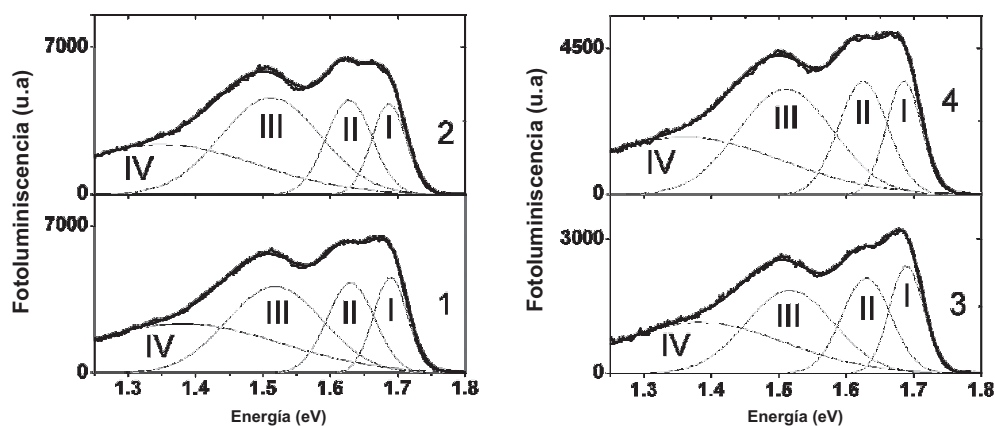


Figura 6.4: Aproximación como suma de funciones gaussianas de los espectros de fotoluminiscencia para las películas de Si/C₆₀ (1), Si/C₆₀DA (2), Si/C₆₀-Ag (3) y Si/C₆₀DA-Ag (4).

Tabla 6.2: Valores de la posición (X_i) e intensidad (A_i) de las bandas de los espectros de luminiscencia de la figura 6.4.

No. Banda	Si/C60		Si/C60DA		Si/C60-Ag		Si/C60DA-Ag	
	X_1 (eV)	A_1	X_2 (eV)	A_2	X_3 (eV)	A_3	X_4 (eV)	A_4
I	1.689	4554	1.687	4312	1.689	2408	1.685	3503
II	1.630	4284	1.628	4486	1.630	2130	1.685	3483
III	1.518	4111	1.512	4595	1.516	1856	1.510	3234
IV	1.380	2337	1.351	2367	1.383	1137	1.360	1767

La banda situada en 1.689 eV se puede atribuir a la emisión del fullereno C₆₀ en bulto, mientras que las bandas de menor energía se deben a la emisión a partir de trampas X^[105], o a defectos asociados con la frontera de grano^[103]. Los cambios observados en la posición y en la intensidad de las bandas en las películas funcionalizadas, son similares a los que se reportan para el fullereno C₆₀ fotopolimerizado^[104;102]. Estos cambios se explican por un incremento en la profundidad de las trampas provocadas por la pérdida de simetría de la molécula de fullereno C₆₀, así como también, a la activación de nuevos estados vibracionales y electrónicos en la película funcionalizada. El decremento en la intensidad de las bandas fotoluminiscentes en presencia de las nanopartículas de Ag, se puede asociar con el incremento observado en el espectro de absorción para la región con $\lambda > 500$ nm y también a un incremento en la velocidad de recombinación superficial en la interfase

fullereno C_{60} -Ag.

6.2 Fotoconductividad y Conductividad

6.2.1 Transmitancia

Para poder llevar acabo estas medidas, se construyeron estructuras tipo fotodiodo a partir de las diferentes muestras soportadas en Si. Para lo cual, se realizó el depósito de electrodos de Au por la técnica de evaporación, a través de una mascarilla opaca. La capa semitransparente de Au, con grosor aproximado de 22.7 nm, se depositó sobre la superficie de las películas de fullereno C_{60} mientras que, el contacto óhmico se hizo en la parte posterior del sustrato de Si.

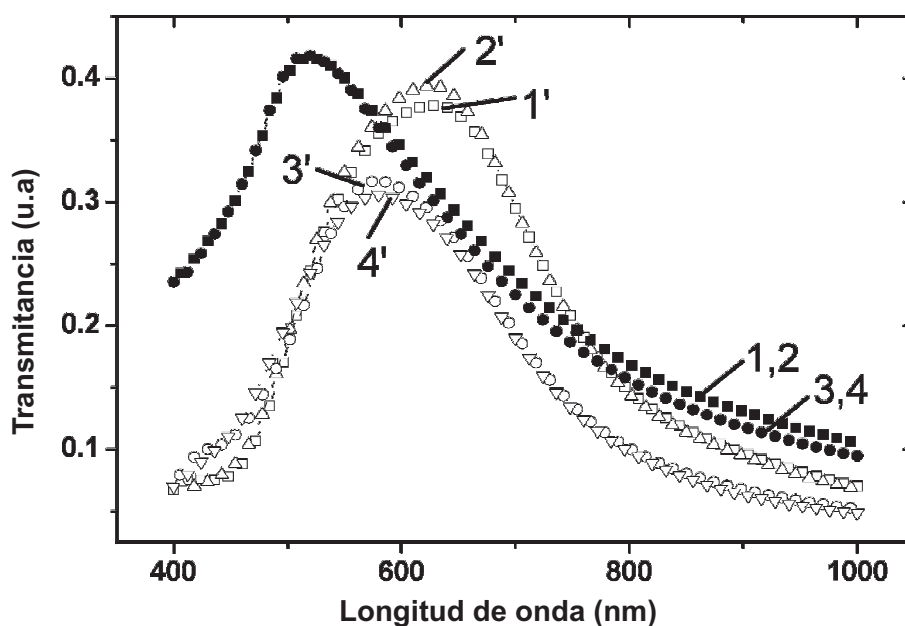


Figura 6.5: Espectros de transmitancia T_1 (espectros 1-4) y T_2 (espectros 1'-4') de las estructuras Au/ C_{60} /Si (espectros 1 y 1'), Au/ C_{60} DA/Si (espectros 2 y 2'), Au/ C_{60} -Ag/Si (espectros 3 y 3'), y Au/ C_{60} DA-Ag/Si (espectros 4 y 4').

Para la caracterización óptica de las estructuras metal/fullereno/Si se tomó el espectro de transmitancia a través del electrodo de Au hacia la capa de fullereno (denotado como T_1) y también, el espectro de transmitancia a través de las capas de Au y fullereno hacia el sustrato de Si (denotado como T_2). Como se puede ver en la figura 6.5, los espectros de T_1 son mucho mayores que los espectros de T_2 en la región de $\lambda < 500$ nm, en donde el coeficiente de absorción (α) adquiere su máximo valor para la capa de fullereno C_{60} . El valor máximo calculado para la razón T_1/T_2 fue de: de 3.5 (para las estructura de Si/ C_{60} y Si/ C_{60} DA) y de 2.6 (para las estructuras de Si/ C_{60} -Ag

y Si/ C_{60} DA-Ag).

6.2.2 Fotoconductividad

Los resultados de fotoconductividad se presentan en términos de la eficiencia cuántica, definida como el número de portadores de fotocorriente que son generados por un fotón incidente. Los espectros de la eficiencia cuántica externa (Q_{Ext}), tomados sobre la estructura completa Au/ C_{60} /Si se presentan en la figura 6.6, donde las diferentes muestras son denotadas como (Au)/ C_{60} /Si, (Au)/ C_{60} DA/Si, (Au)/ C_{60} -Ag/Si y Au/ C_{60} DA-Ag/Si.

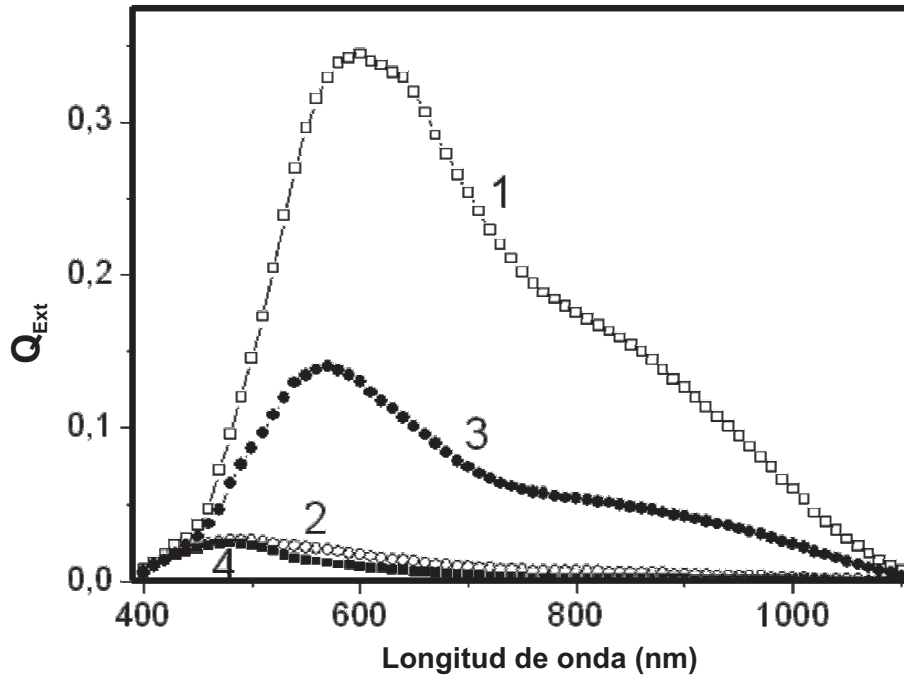


Figura 6.6: Espectros de la eficiencia cuántica externa de las estructuras (Au)/ C_{60} /Si (1), (Au)/ C_{60} DA/Si (2), (Au)/ C_{60} -Ag/Si (3) y Au/ C_{60} DA-Ag/Si(4).

Como puede verse en la figura 6.6, la estructura (Au)/ C_{60} /Si presentó el máximo valor de fotocorriente (espectro 1 de la 6.6). Los diferentes procesos aplicados, producen una reducción en el valor de la fotocorriente. Para interpretar estas los espectros es necesario descontar luz absorbida por la capa de Au y la capa de fullereno C_{60} . Para ello se calculó eficiencia cuántica interna (Q_{Int}); definida como el número de portadores de fotocorriente que son generados por un fotón incidente y que son transmitidos al Si. Para dicho cálculo, cada valor de la eficiencia cuántica externa (Q_{Ext}) se dividió entre su correspondiente valor de luz transmitida a través de las capas de Au y fullereno C_{60} (espectro T_2). Los resultados se presentan en la figura 6.7.

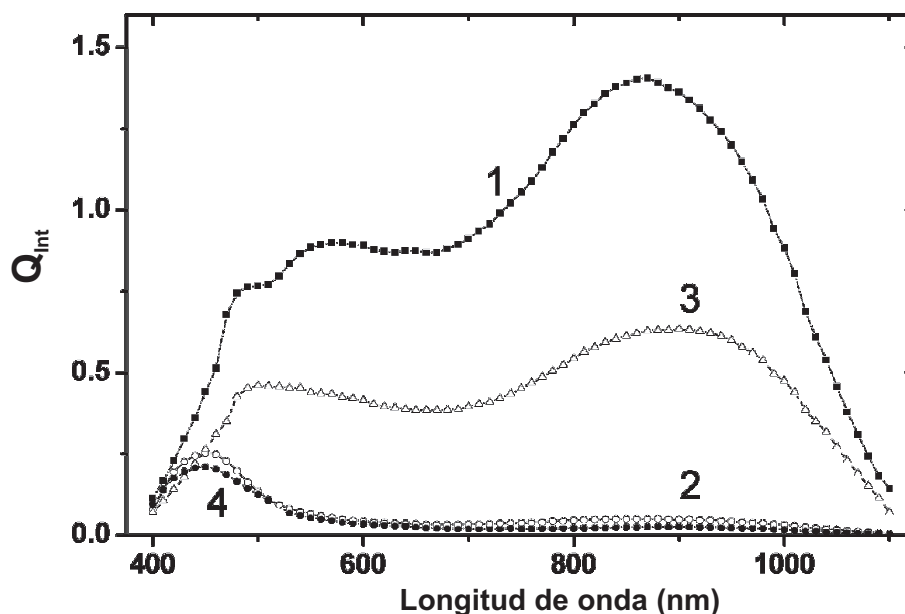


Figura 6.7: Espectros de la eficiencia cuántica interna de las estructuras (Au)/C₆₀/Si (1), (Au)/C₆₀DA/Si (2), (Au)/C₆₀-Ag/Si (3) y Au/C₆₀DA-Ag/Si(4).

Los espectros de Q_{Int} , muestran que la fotocorriente de las películas con depósito de nanopartículas de Ag (espectros 1 y 3); presentan características cualitativas diferentes con respecto a las películas sin depósito (espectros 2 y 4). Sin embargo, el valor de Q_{Int} de las muestras con nanopartículas de Ag es considerablemente menor en todo el rango espectral.

Las curvas de la Q_{Int} de las estructuras Au/C₆₀/Si y Au/C₆₀-Ag/Si tienen un máximo entre 850 y 900 nm, mientras que las estructuras Au/C₆₀DA/Si y Au/C₆₀DA-Ag/Si tienen su valor más alto alrededor de 450 nm. La mayor Q_{Int} determinada para el fullereno C₆₀ prístino, está en concordancia con los espectros del coeficiente de absorción.

Debido a que la principal disminución de la Q_{Int} de las estructuras Au/C₆₀DA/Si y Au/C₆₀DA-Ag/Si se observa en la región del espectro en donde se genera la fotocorriente del sustrato Si ($\lambda > 500$ nm), esto implica un decrecimiento en la recolección de los portadores de fotocorriente generados dentro del Si. Esto puede ser provocado por cambios en las propiedades de la barrera de la estructura fullereno/n-Si y su recombinación característica después del proceso de funcionalización.

6.3 Curvas de I Vs V

Las curvas características de corriente oscura (I) vs voltaje (V) de las estructuras de diodos se presentan en la figura 6.8. Como se puede observar, las propiedades de barrera difieren muy poco para las diferentes estructuras; sin embargo, se observa cierto incremento de resistencias en serie para

las muestras Au/C₆₀DA/Si y Au/C₆₀DA-Ag/Si en comparación con las estructuras Au/C₆₀/Si y Au/C₆₀-Ag/Si, respectivamente. Por lo tanto, un incremento en la velocidad de recombinación en la interfase fullerenos/Si después del proceso de funcionalización, puede ser una probable razón para el decrecimiento de la eficiencia cuántica interna de la estructura Au/C₆₀DA/Si.

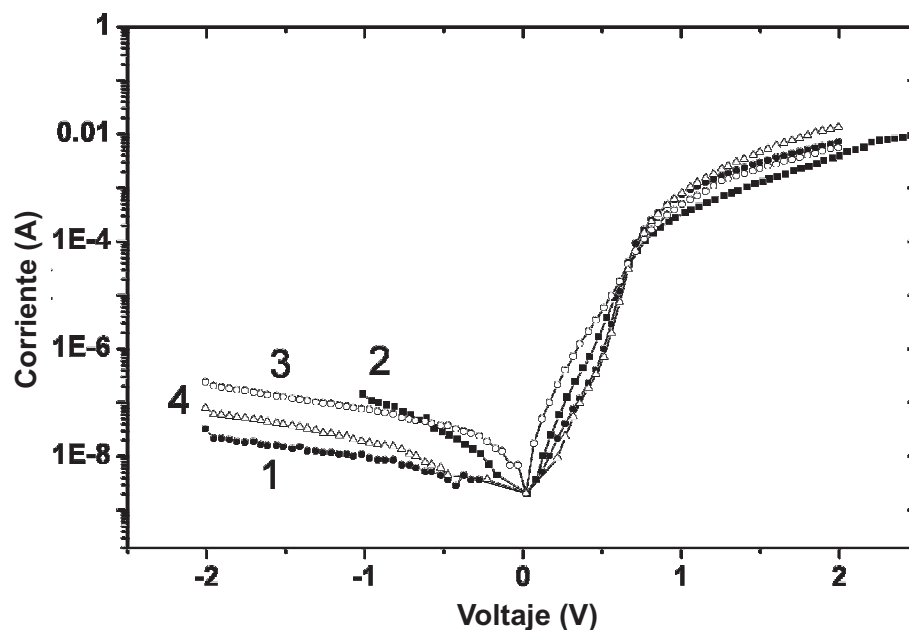


Figura 6.8: Curvas de corriente oscura Vs voltaje de las estructuras Au/C₆₀/Si (1), Au/C₆₀DA/Si (2), Au/C₆₀-Ag/Si (3) y Au/C₆₀DA-Ag/Si (4).

El depósito de nanopartículas de Ag, sólo produce un ligero decrecimiento en la transmitancia hacia las capas de fullerenos C₆₀ y Si, y casi no tiene influencia sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las estructuras de barrera Au/fullerenos/Si.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones

La técnica de funcionalización en fase de gas, ha permitido la modificación directa de películas de fullereno C_{60} , cuyo resultado es el entrelazamiento de las moléculas de fullereno C_{60} que forman la película. La introducción de grupos bi-funcionales, no sólo produce películas entrelazadas, sino que también afecta el depósito de nanopartículas metálicas, que resulta ser más homogéneo en cuanto a la distribución y tamaño de dichas nanopartículas (alrededor 5 nm). Esto ha permitido obtener una nueva clase de películas híbridas basadas en películas de fullereno C_{60} y nanopartículas metálicas. El tiempo requerido para su síntesis (aproximadamente 6 hr), es mucho menor en comparación al requerido en la reacción en solución (comúnmente más de 24 hr), además de que éste proceso requiere del un mínimo uso de solventes.

Como resultado del entrelazamiento de las moléculas de fullereno C_{60} a través de los compuestos bi-funcionales, las películas funcionalizadas presentan cambios notables con respecto a las películas prístinas; como por ejemplo: la drástica disminución de la solubilidad de las películas funcionalizadas en tolueno y la pérdida de nitidez en la morfología de las película, la cual se determinó por microscopia de fuerza atómica (*AFM*).

La introducción de los grupos funcionales inducen la transformación de algunos enlaces con hibridación sp^2 hacia una hibridación sp^3 . En consecuencia, la adición de los grupos funcionales hacia las moléculas de fullereno C_{60} rompen su simetría icosaedral. Los cambios producidos por el rompimiento de la simetría se observaron por: espectroscopia de resonancia magnética nuclear (*RMN*), de masas por desorción láser (*LDI*), infrarroja (*IR*), Raman y de absorción en el UV-visible. Los diferentes estudios realizados confirman que durante el tratamiento en fase de gas, se produce la adición de las moléculas de 1,8-octanodiamina y 1,8-octanoditiol hacia las moléculas de fullereno C_{60} .

Los modificaciones inducidas por la presencia de los compuestos funcionales en los diferentes espectros se caracterizan por:

- El drástico cambio del espectro de RMN caracterizado por el ensanchamiento y corrimiento de la señal del fullereno C_{60} prístino (en 163 ppm), además de la presencia de nuevas señales. Las cuales, están relacionadas con la presencia de las moléculas de 1,8-octanodiamina.
- La aparición de señales nuevas en los espectro de IR, asociadas con las vibraciones típicas del enlace H-X (X = C, O, N y S), y el ensanchamiento de algunas bandas características del fullereno C_{60} .
- El drástico cambio en los espectros de LDI de las películas funcionalizadas con moléculas de 1,8-octanoditiol; caracterizado por presencia de señales asociadas con la formación de enlaces entre átomos de azufre y moléculas de fullereno C_{60} . Además de la inhibición del proceso de fotopolimerización, ocasionado por la presencia de las moléculas de 1,8-octanoditiol

- La inhibición del proceso de fotopolimerización observado en los espectros Raman; en los cuales no se observa el corrimiento del modo $A_g(2)$, como en el caso de las películas sin funcionalizar. La inhibición de la fotopolimerización es mas evidente cuando se incrementa la irradiación.
- Los cambio en la intensidad en los espectros de UV-visible de: las bandas de origen molecular y de las señales asociadas con el ambiente en estado sólido. El corrimiento hacia el azul de las bandas de origen molecular de las películas tratadas con vapores de 1,8-octanodiamina y hacia el rojo en el caso de las películas tratadas con vapores de 1,8-octanoditiol.

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) indican que el método de reducción utilizado para el depósito de nanopartículas metálicas, produce distribuciones homogéneas sobre la superficie de las películas que contienen grupos funcionales. Las nanopartículas metálicas resultan ser estables debido a la formación de enlaces de coordinación que inmovilizan a las partículas sobre la superficie de las películas, impidiendo de esta manera que las nanopartículas metálicas se desplacen y formen aglomerados relativamente grandes, como en el caso de las películas de fullereno C_{60} prístinos.

Los resultados observados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) están en buen acuerdo con los cálculos realizados mediante la teoría de funcionales de densidad (DFT). De acuerdo con estos resultados, la unión de las nanopartículas metálicas a través de los grupos funcionales es energéticamente más favorable. Cuando el enlace de la partícula metálica se lleva acabo en el grupo funcional unido a la molécula de fullereno C_{60} , hay una contribución adicional a la energía de formación, debido a la presencia de un enlace extra entre la nanopartícula metálica y una molécula de fullereno C_{60} .

Los estudios ópticos realizados sobre las películas Si/ C_{60} , Si/ C_{60} DA, Si/ C_{60} -Ag y Si/ C_{60} DA-Ag, indican que el proceso de funcionalización no produce cambios en valor de la energía asociada con la brecha prohibida; sin embargo, el depósito de nanopartículas de Ag produce una ligera reducción de alrededor de 0.1 eV.

La intensidad de los espectros de fotoluminiscencia de las películas de fullereno C_{60} no cambia significativamente después del tratamiento con vapores de 1,8-octanodiamina; mientras que el depósito de nanopartículas de Ag sí produce un marcado decremento de la intensidad, siendo más pronunciado para la película Si/ C_{60} -Ag. Las bandas fotoluminiscentes sufren un ligero corrimiento hacia el rojo como resultado del proceso de funcionalización; similar al observado en el caso de películas fotopolimerizadas. El depósito de nanopartículas de Ag sobre la película de fullereno [C60] no produce cambios significativos en la posición de las bandas. Sin embargo, en el caso de la película funcionalizada, la presencia de las nanopartículas de Ag produce un corrimiento adicional hacia el rojo.

Los cambios en la intensidad y posición de las bandas están asociados con un incremento en la profundidad de las trampas. Dicho incremento se producen como consecuencia de la pérdida de simetría de la molécula de fullereno C_{60} , así como también a la activación de nuevos estados vibracionales y electrónicos en la película funcionalizada. El decremento en la intensidad de las bandas

fotoluminiscentes, en presencia de las nanopartículas de Ag, se puede asociar con el incremento observado en el espectro de absorción en la región > 550 nm; así como también, a un incremento en la velocidad de recombinación superficial en la interfaz fullereno C_{60} -Ag.

Los diferentes tratamientos aplicados a las películas producen una reducción en la eficiencia cuántica externa (Q_{Ext}). Además de que, las películas con depósito de nanopartículas presentan características cualitativas diferentes con respecto a las películas sin depósito. La eficiencia cuántica interna (Q_{Int}), determinada a partir de Q_{Ext} , hace más evidentes estas diferencias. Por ejemplo; las estructuras Au/ C_{60} /Si y Au/ C_{60} -Ag/Si presentan máximos entre 850 y 900 nm, mientras que, las estructuras Au/ $CC_{60}DA$ /Si y Au/ $C_{60}DA$ -Ag/Si tienen su valor más alto alrededor de 450 nm. La mayor Q_{Int} determinada para el fullereno C_{60} prístino, está en concordancia con los espectros del coeficiente de absorción. Sin embargo, el valor de Q_{Int} de las muestras con nanopartículas de Ag es considerablemente menor en todo el rango espectral.

Las curvas características de corriente (I) vs voltaje (V) de las estructuras de diodos, presentan un ligero incremento de resistencias en serie para las muestras Au/ $C_{60}DA$ /Si y Au/ $C_{60}DA$ -Ag/Si en comparación con las estructuras Au/ C_{60} /Si y Au/ C_{60} -Ag/Si respectivamente.

El incremento en la velocidad de recombinación en la interfaz fullereno/Si después del proceso de funcionalización, puede ser una probable razón para el decrecimiento de la eficiencia cuántica interna en la estructura Au/ $C_{60}DA$ /Si. El depósito de nanopartículas de Ag solo produce un ligero decrecimiento en la transmitancia hacia las capas de fullereno C_{60} y Si, y casi no tiene influencia sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las estructuras de barrera Au/fullereno/Si.

Se puede esperar que el método desarrollado para el depósito de nanopartículas de Ag y Au, se pueda aplicar para el depósito del otro tipo de nanopartículas metálicas, como por ejemplo nanopartículas de paladio (Pd). Se ha reportado que las películas C_{60} -Pd tienen la capacidad de inmovilizar proteínas activas redox, las cuales son importantes para modelar procesos de transferencia de carga que son útiles para el desarrollo de dispositivos bioanalíticos^[106].

Por otra parte, es bien sabido que las nanopartículas de estos tres metales presentan propiedades catalíticas, motivo por el cual, se puede esperar que este nuevo tipo de materiales se pueda aplicar en el área de catálisis heterogénea.

Apéndices

Apéndice A

Materiales y Equipos

A.1 Reactivos

Todos los materiales se utilizaron tal y como fueron recibidos, sin purificación alguna. A continuación se enlistan los materiales utilizados.

1. Fullerenos C_{60} en polvo adquirido de MER Corp., 99.95 % de pureza.
2. 2-propanol, 99.9 % de pureza, adquirido de ALDRICH.
3. Acetona, 99.9 % de pureza, adquirido de ALDRICH.
4. Tolueno, 99.95 % de pureza, adquirido de ALDRICH.
5. 1,8-octanodiamina, adquirida de ALDRICH.
6. 1,8-octanoditiol, adquirida de ALDRICH.
7. Ácido cítrico, adquirido de BAKER.
8. Nitrato de plata ($AgNO_3$) adquirido de ALDRICH.
9. Ácido tetracloraurico ($HAuCl_4$), adquirido de ALDRICH.

A.2 Equipos de Caracterización

Es esta sección se hace una breve descripción de los equipos y las condiciones utilizadas durante la caracterización de las muestras.

en la UNAM

- Microscopio de Fuerza Atómica (*AFM*), AutoProbe CP instrument de Park Scientific Instruments. Las imágenes se tomaron en modo contacto variando el tamaño del barrido entre 1 y 5 μm , con un cantilever cuya constante de fuerza fue de 0.05 N/m y su frecuencia de resonancia fue de 22 kHz (*localizado en el CCADET*).
- Espectrómetro dispersivo Raman de Thermo-Nicolet Almega, equipado con un láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$, con una potencia de 10 mW). Los espectros se tomaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica (*localizado en el CCADET*).
- Espectrómetro FTIR Nicolet 5SX. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica, (*localizado en el CCADET*).
- Microscopios Electrónicos de Alta Resolución. Las nanopartículas de Ag se observaron en un HRTEM-JEOL FEG 2010 (*localizado en el IF, en colaboración con el Dr. Dwigth Acosta Najarro*), mientras que las nanopartículas de Au se observaron en HRTEM JEOL 2010 operados a 200 kV (*localizado en la FQ, en colaboración con el químico Iván Puente Lee*).

Externos

- Espectrómetro de masa Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics, equipado con un láser pulsado de nitrógeno, con $\lambda = 337 \text{ nm}$. Los espectros de desorción/ionización láser en tiempo de vuelo (laser desorption/ionization time of flight - LDITOF), se tomaron utilizando el 48% de la potencia del láser. (*localizado en la Academia Nacional de Ciencias de Ucrania, en colaboración con el Dr. Taras Gromovoy*).
- Espectrómetro de UV-visible Varian Cary 500, equipado con modulo de reflexión difusa. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica (*localizado en la UAM-Iztapalapa, en colaboración con el Dr. Angel Martínez Hernández*).
- Espectrómetro de RMN, Bruker Avance II de 300 MHz y con prueba de CP-MAS con 4-mm. Los espectros se tomaron en el modo ^{13}C CPMAS (*localizado en la UAM-Iztapalapa, en colaboración con el Dr. Atilano Gutiérrez Carrillo y con el Ing. Marco Antonio Vera Ramírez*).
- Fotespectrómetro, MDR-3 equipado con un detector fotomultiplicador FEU-100 y un láser de Argón. La excitación fotoluminiscente se realizó con $\lambda = 488 \text{ nm}$ (*localizado en la Academia Nacional de Ciencias de Ucrania, en colaboración con el Dr. Dmítruk*).

Apéndice B

Trabajos

En esta sección se presenta un resumen de los trabajos preparados en base en los resultados del presente trabajo de investigación.

B.1 Presentados en congresos

1. XV International Materials Research Congress, Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium. *Deposition of gold and silver nanoparticles onto chemical cross-linked C₆₀ thin films*. Agosto 2006.
2. XVI International Materials Research Congress, Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium. *Cross-Linking of C₆₀ film with 1,8-diaminooctane and further decoration with silver nanoparticles*. Agosto 2007.

B.2 Enviados a congresos

1. *A comprehensive optical and photoelectric study of fullerene C₆₀-silver nanoparticles hybrid structures*. I M Dmitruk, O Yu Borkovskaya, S V Mamykin, D O Naumenko, N I Berezovska, I M Dmitruk, **Victor Meza-Laguna**, Edgar Alvarez-Zauco, and Elena Basiuk. Enviado a **213th ECS Meeting - Phoenix, AZ (2008)**.
2. *Covalently functionalized C₆₀ thin films for the deposition of noble metal nanoparticles*. **Victor Meza-Laguna**, Elena Basiuk, Edgar Alvarez-Zauco, Ivan Puente-Lee, Oscar Amelines-Sarria, Maria Bassiouk, Vladimir Basiuk, and Taras Gromovoy. Enviado a **213th ECS Meeting - Phoenix, AZ (2008)**.
3. *Deposition of noble metal nanoparticles onto covalently functionalized C₆₀ thin films*. V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco. **NanoSEA - Rome, Italia (2008)**.

4. *Optical and photoelectric properties of fullerene C₆₀ – silver nanoparticles hybrid structures.* N. L. Dmitruk, O. Yu. Borkovskaya, S. V. Mamykin, D. O. Naumenko, N. I. Berezovska, I. M. Dmitruk, **V. Meza-Laguna**, E. Alvarez-Zauco, E. V. Basiuk. **NanoSEA - Rome, Italia (2008).**

B.3 Artículos publicados

1. **V. Meza-Laguna**, E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najarro, V. A. Basiuk. *Cross-Linking of C60 film with 1,8-diaminooctane and further decoration with silver nanoparticles.* J Nanoscience and Nanotechnol, Vol 7, No. 11, **(2007).**
2. **Víctor Meza-Laguna**, Elena V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), Edgar Alvarez-Zauco, Taras Yu. Gromovoy, Oscar Amelines-Sarria, María Bassiouk, Iván Puente-Lee5, and Vladimir A. Basiuk. *Fullerene C60 Films Cross-Linked with Octane-1,8-Dithiol: Preparation, Characterization and the Use as Template for Chemical Deposition of Gold Nanoparticles.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 8, 1-10, **(2008).**
3. N. L. Dmitruk, O. Yu. Borkovskaya, S. V. Mamykin, D. O. Naumenko, N. I. Berezovska, I. M. Dmitruk, **V. Meza-Laguna**, E. Alvarez-Zauco and E. V. Basiuk. *Fullerene C60-silver nanoparticles hybrid structures: Optical and photoelectric characterization.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol 8, 1-8, **(2008).**

Al final del documento se anexan las copias de los artículos publicados.

Referencias

- [1] Mary Ann Fox and James K Whitesell *Química Orgánica*. Pearson Addison Wesley, segunda edición. México (2000).
- [2] Ronald R Askelad. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. PWS Publisher (1985).
- [3] H W Kroto, J R Heath, S C O'Brien, R F Curl and R E Smalley. *Nature* 318, 162 (1985).
- [4] W Krätschmer, L D Lamb, K Foristopoulos and D R Huffman. *Nature* 347, 354 (1990).
- [5] W H Powell, F Cozzi, G P Moss, C Thilgen, R J-R. Hwu, and A. Yerin. *Pure Appl Chem* 74, 4, 629 (2002).
- [6] S Ijima. *Nature* 354, 56 (1991).
- [7] M S Dresselhaus, G Dresselhaus and Ph Avouris. *Carbon Nanotubes, Synthesis, structure, properties, and applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
- [8] S Reich, C Thomsen, J Maultzsch. *Carbon nanotubes, basic concepts and physical properties*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004).
- [9] F Diederich, R Ettl, Y Rubin, R L Whetten, M Alvarez, S Anz, D Sensharma, F Wudl, K C Khhermani, and A Koch. *Science* 252, 548 (1991).
- [10] H H Willard. *Instrumental Methods of Analysis*. 7 ed. Wadsworth Publishing Co., Belmont, CA (1988).
- [11] László Forró and László Mihály. *Rep Prog Phys* 64, 649 (2001).
- [12] M S Dresselhaus, G Dresselhaus and P C Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego, Academic (1996).
- [13] C S Yannoni, P P Bernier, D S Bethune, G Meijer and J R Salem. *J Am Chem Soc* 113, 3190 (1991).
- [14] G Dresselhaus, M S Dresselhaus and P C Eklund, *Phys Rev B* 45, 6923 (1992).
- [15] G Gensterblum. *J Elec Spect and Rel Phenom* 81, 89 (1996).
- [16] Dennis L Lichtenberger, Kenneth W Nebesny and Charles D Ray. *Chem Phys Lett* 176, 2, 203 (1991).
- [17] J P Hare, H W Kroto and R Taylor. *Chem Phys Lett* 177, 394 (1991).
- [18] G Gensterblum, J J Pireaux, P A Thiry, R Caudano, J P Vigneron, Ph Lambin and A A Lucas. *Phys Rev Lett* 67, 2171 (1991).
- [19] F Negri, G Orlandi and F Zerbetto. *J Chem Phys* 97, 6496 (1992).
- [20] A Rosén and B Wästberg. *J Chem Phys* 90, 2525 (1989).
- [21] R E Smalley. *Acc Chem Res* 25, 98 (1992).

- [22] Fernando Langa and Jean-Francois Nierengarten. *Fullerenes, principles and applications*. RSC publishing (2007).
- [23] T G Schmalz, W A Seitz, D J Klein and G E Hite. *J Am Chem Soc* 110, 1113 (1988).
- [24] Qingshan Xie, Eduardo Pérez-Cordero, and Luis Echegoyen. *J Am Chem Soc* 114, 10, 3979 (1992).
- [38] Andreas Hirsch. *Principles of Fullerene Reactivity. Topics in Current Chemistry* 199. Springer Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [26] C Pan, M P Sampson, Y Chai, R Hauge and J L Margrave. *J Phys Chem* 95, 2944 (1991).
- [27] Stephens P W, Mihály L, Lee P A, Whetten R L, Huang SM, Kaner R, Diederich F and Holczer K. *Nature* 351, 632 (1991).
- [28] S Saito and A Oshiyama. *Phys Rev Lett* 66, 2637 (1991).
- [29] Tatiana Da Ros and Maurizio Prato. *Chem Commun* 663 (1999).
- [30] C Hansch, P G Sammes and J B Taylor (eds). *Comprehensive Medicinal Chemistry*. Pergamon, Oxford 4. (1990).
- [31] Chang Cheng Zhu, Yu Xu, Yun Qi Liu, and Dao Ben Zhu. *J Org Chem* 62, 1996 (1997).
- [32] Delphine Felder, Maria del Pilar Carreón, Jean-Louis Gallani, Daniel Guillon, and Jean-François Nierengarten, Thierry Chuard and Robert Deschenaux. *Helvetica Chimica Acta* 84, 1119 (2001).
- [33] G A Olah, I Bucsi, C Lambert, R Aniszfeld and N J Trivedi. *Fullerene Sci Technol* 5, 389 (1997).
- [34] N Marin, L Sanchez, B Illescas and I Perez. *Chem Rev* 98, 2527 (1998).
- [35] Dirk M Guldi, Michele Maggini, Nazario Martin, Maurizio Prato. *Carbon* 38, 1615 (2000).
- [36] Maurizio Prato. [60] *Fullerene chemistry for materials science applications*. Topics in Current Chemistry 199. Springer Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [37] Maurizio Prato. *Fullerene Materials*. Topics in Current Chemistry 199. Springer Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [38] A Hirsch. *Adv Mater* 5, 859 (1993).
- [39] Y Kojima, T Matsuoka, H Takajashi and T Kurauchi. *Macromolecules* 28, 8868 (1995).
- [40] Changchun Wang, Zhi-Xin Guo, Shoukuan Fu, Wei Wu and Daoben Zhu. *Prog Polym Sci* 29, 1079 (2004).
- [41] L Norin, U Jansson, C Dyer, P Jacobsson, and S McGinnis. *Chem Mater* 10, 1184 (1998).
- [42] A V Talyzin, U Jansson. *Thin Solid Films* 429, 96 (2003).

- [43] P N Rylander. *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, London (1979).
- [44] A J Maxwell, P A Bruhwiler, A Nilsson, N Martensson and P Rudolf. *Phys Rev B* 49, 10717 (1994).
- [45] J E Rowe, P Rudolf, L H Tjeng, R A Malic, G Meigs, C T Chen, J Chen and E W Plummer. *Int J Mod Phys B* 6, 3909 (1992).
- [46] M R C Hunt, S Modesti, P Rudolf, R E Palmer. *Phys Rev B* 51, 15 (1995).
- [47] A J Maxwell, P A Bruhwiler, S Andersson, D Arvantis, B Hemnas, O Karis, D C Mancini, N Martensson, S M Gray, M K-J Johansson and L S O Johansson. *Phys Rev B* 52, 5546 (1995).
- [48] C Cepek, Goldoni A and Modesti S. *Phys Rev B* 53, 7466 (1996).
- [49] P Reinke and P Oelhafen. *Phys Rev B* 71, 45420, (2005).
- [50] H Krögera, P Reinke, M Büttner and P Oelhafen. *J Chem Phys* 123, 114706 (2005).
- [51] M J Hostetler, J J Stokes and R W Murray. *Langmuir* 12, 3604 (1996).
- [52] L Strong and G M Whitesides. *Langmuir* 4, 546 (1988).
- [53] W B Caldwell and C A Mirkin. *Supercarbon: Synthesis, Properties and Application*. Springer-Berlin (1998).
- [54] R Rashmi Sahoo and Archita Patnaik. *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 43 (2003).
- [55] Young-Seok Shon, Kevin F Kelly, Naomi J Halas and T Randall Lee. *Langmuir* 15, 5329 (1999).
- [56] Yasuhiro F Miura, Mitsutaka Urushibata, Issei Matsuoka, Shin-ichi Morita and Michio Sugi. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 284-285, 93 (2006).
- [57] K George Thomas, V Biju, M V George, D M Guldi, and P V Kamat. *J Phys Chem B* 103, 8864 (1999).
- [58] P V Kamat, S Barazzouk, S Hotchandani and K George Thomas. *Chem Eur J* 6, 3914 (2000).
- [59] R Marczak, K Noworyta, R Nowakowski, W Kutner, B Desbat, Y Araki, O Ito, S Gadde, M E Zandler and F D'Souza. *J Nanosci Nanotechnol* 7, 4-5, 1455 (2007).
- [60] T Nakamura, H Miyata, K Wakahara, T Akutagawa, T Hasegawa, H Hasegawa, S Mashiko, C A Christensen and J Becher. *J Nanosci Nanotechnol* 6 (6), 1833 (2006).
- [61] T Lee, J Liu, N-P Chen, R P Andres, D B Janes, and R Reifengerger. *J Nanopart Res* 2, 345 (2000).
- [62] H G Boyen, G Kästle, F Weigl, P Ziemann, G Schmid, M G Garnier, and P Oelhafen. *Phys Rev Lett* 87, 276401 (2001).

- [63] Sheng-Ming Shih, Wei-Fang Su, Yuh-Jiuan Lin, Cen-Shawn Wu and Chii-Dong Chen. *Langmuir* 18, 3332 (2002).
- [64] P K Sudeep, Binil Itty Ipe, K George Thomas, M V George, Said Barazzouk, Surat Hotchandani and Prashant V Kamat. *Nano Lett* 2, 1 (2002).
- [65] Hisashi Fujihara and Hidetaka Nakai. *Langmuir* 17, 6393 (2001).
- [66] Fushen Lu, Shengqiang Xiao, Yuliang Li, Yinglin Song b, Huibiao Liu, Hongmei Li, Junpeng Zhuang, Yang Liu, Liangbing Gan and Daoben Zhu. *Inorg Chem Comm* 7, 960 (2004).
- [67] Fengjun Deng, Yiyun Yang, Sungho Hwang, Young-Seok Shon, and Shaowei Chen. *Anal Chem* 76, 6102 (2004).
- [68] M R Resmi, N Sandhyarani, R Unnikrishnan, Shuguang Ma and T Pradeep. *J Colloid Interface Science* 217, 395 (1999).
- [69] Elena V Basiuk, Vladimir A Basiuk, P Vladimir. Shabelnikov, Vitaliy G Golovaty, J Ocotlán Flores and José M Saniger. *Carbon* 41, 2339 (2003).
- [70] E V Basiuk, T Y Gromovoy, A M Datsyuk, B B Palyanytsya, V A Pokrovskiy and V A Basiuk. *J Nanosci Nanotechnol* 5 (6), 984 (2005).
- [71] Elena V Basiuk, Ivan Puente-Lee, José-Luis Claudio-Sánchez and Vladimir A Basiuk. *Materials Letters* 60 (29-30), 3741 (2006).
- [72] Andrew N Shipway, Eugenii Katz and Itamar Willner. *Chem Phys Chem* 1, 18 (2000).
- [73] K Vijaya Sarathy, Gargi Raina, R T Yadav, G U Kulkarni, and C N R Rao. *J Phys Chem B* 101, 9876 (1997).
- [74] N L Dmitruk, T R Barlas, O S Kondratenko and Romanyuk. *Materials Science and Engineering C* 23, 159 (2003).
- [75] A Al-Mohamad and A W Allaf. *Synth Metals* 104, 39 (1999).
- [76] R C Haddon, A S Perel, R C Morris, T T M Palstra, A F Hebard and R M Fleming. *Appl Phys Lett* 67, 121 (1995).
- [77] C P Jarret, K Pichler, R Newbould, and R H Friend. *Synth Metal* 77, 35 (1996).
- [78] K Horiuchi, K Nakada, S Uchino, S Hashii, A Hashimoto, N Auki and Y Ochiai. *Appl Phys Lett* 81, 1911 (2002).
- [79] Reui-San Chen, Yi-Jie Lin, Yu-Ching Su, Kuan-Cheng Chiu. *Thin Solid Films* 396, 103 (2001).
- [80] R Zanella, E V Basiuk, P Santiago, V A Basiuk, E Mireles, I Puente-Lee, and J M Saniger. *J Phys Chem B* 109, 16290 (2005).
- [81] N P Mahalik. *Micromanufacturing and nanotechnology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
-

- [82] I M Dmitruk, N L Dmitruk, E V Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), J G Bañuelos, Alejandro Esparza, José M Saniger. *Carbon* 42, 1089 (2004).
- [83] A M Panich, I Felner, A I Shames, S Goren, P K Ummat, and R Datars. *Solid State Comm* 129, 81 (2004).
- [84] M A Meier, R Hoogenboom, M W Fijten, M Schneider, US Schubert. *J Comb Chem* 5, 4, 369 (2003).
- [85] C Jurinke, P Oeth, D van den Boom. *Mol Biotechnol* 26, 2, 147 (2004).
- [86] A M Rao, P C Eklund, J-L Hodeau, L Marques, M Nunez-Regueiro. *Phys Rev B* 55, 7, 4766 (1997).
- [87] H Kuzmany, R Winkler, and T Pichler. *J Phys Condens Matter* 7, 6601, (1995).
- [88] D H Williams and I Fleming. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. McGraw-Hill (1973).
- [89] T L Makarova. *Semiconductors* 35, 3, 243 (2001).
- [90] T Pagnier, M Barral and G Lucazeau. *J Phys Chem Solids* 58, 2, 185 (1997).
- [91] A C Ferrari and J Robertson. *Phys Rev B* 61, pp 20 (2000).
- [92] Joseph Shinar, Zeev Vally Vardeny and Zakya H Kafafi. *Optical and electronic of fullerene and fullerene-based materials*. Marcel Dekker, U.S. (2000).
- [93] Shi-Zhao Kang, Sai-Long Xu, Hui-Min Zhang, Liang-Bing Gan, Chen Wang, Li-Jun Wan, Chun-Li Bai. *Surf Sci* 536, 408 (2003).
- [94] G F Farrell, G Chambers and H J Byrne. *Journal of Luminescence* 112 291 (2005).
- [95] S Kazaoui, N Minami, Y Tanabe, H J Byrne, A Eilmes, and P Petelenz. *Phys Rev B* 58, 7689 (1998).
- [96] S Kazaoui, R Ross and N Minami. *Phys Rev B* 52, 16, 11665 (1995).
- [97] A Smontara, A M Tonejc, S Gradecák, A Tonejc, A. Bilušić, J C Lasjaunias. *Materials Science and Engineering C* 19, 21 (2002).
- [98] G G Rodríguez, D Díaz, L Rendón, and S G O Hernández. *J Phys Chem B* 106, 2482 (2002).
- [99] V A Basiuk. *J Comp Theor Nanosci* 3, 767 (2006).
- [100] R W Lof, M A van Veenendaal, B Koopmans, H T Jonkman and G A Sawatzky. *Phys Rev Lett* 68, 3924 (1992).
- [101] B Mishori, Y Shapira, A Belu-Marian, M Manciu and A Devenyi. *Chem Phys Lett* 264, 163 (1997).
- [102] U D Venkateswaran, D Sanzi, A M Rao, P C Eklund, L Marques, J-L Hodeau and M Nuñez-Regueiro. *Phys Rev B* 57, 3193 (1998).

- [103] Y Wang, J M Holden, A M Rao, P C Eklund, U D Venkateswaran, DeLyle Eastwood, R L Lidberg, G Dresselhaus and M S Dresselhaus. *Phys Rev B* 51, 4547 (**1995**).
- [104] V A Karachevtsev, A Y Glamazda, V A Pashinskaya, A V Peschanskii, A M Plokhotnichenko and V I Fomin. *J Low Temp Phys* 33, 704 (**2007**).
- [105] W Guss, J Feldman, E O Göbel, C Taliani, H Mohn, W Müller, P Häussler and H-U ter Meer. *Phys Rev Lett* 72, 2644 (**1994**).
- [106] Francis D´Souza, Lisa M Rogers, Erin S O´Dell, Agnieszka Kochman and Wlodzimierz Kutner. *Bioelectrochemistry* 66, 35 (**2005**).

Publicaciones

Cross-Linking of C₆₀ Films with 1,8-Diaminooctane and Further Decoration with Silver Nanoparticles

V. Meza-Laguna¹, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva)^{1,*}, E. Alvarez-Zauco¹,
D. Acosta-Najarro², and V. A. Basiuk³

¹Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

²Instituto de Física, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

³Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

We applied the direct solvent-free functionalization of fullerene C₆₀ with aliphatic bifunctional amine, 1,8-diaminooctane, to prepare chemically cross-linked C₆₀ thin films capable of binding silver nanoparticles. The gas-phase diamine treatment of C₆₀ reduced dramatically the fullerene solubility in toluene, indicating the transformation of pristine C₆₀ into a different solid phase with cross-linked fullerene molecules. Compared to the spectra of pristine C₆₀ film and powder samples, Fourier-transform infrared, UV-Visible, Raman, and ¹³C nuclear magnetic resonance spectra of the functionalization products exhibited new features, which point to a breaking of C₆₀ ideal structure during the formation of new covalent bonds and to the appearance of sp³ hybridization. The covalent functionalization with 1,8-diaminooctane allowed for a stable and homogeneous deposition of silver nanoparticles of ca. 5-nm diameter onto the functionalized films through the coordination bonding between metal atoms and nitrogen donor atoms of the fullerene derivatives. The proposed mechanism of Ag nanoparticle binding was supported by density functional theory calculations using the hybrid BLYP functional in conjunction with the double numerical basis set DND.

Keywords: Fullerene C₆₀, Functionalization, 1,8-Diaminooctane, Silver Nanoparticles.

1. INTRODUCTION

There has been great interest in the synthesis and properties of nanostructured hybrid materials based on functional fullerenes and metals. Due to their unique structural and electronic properties, spherical shape and large cohesive energy, C₆₀ molecules may be employed successfully as building blocks for self-assembled monolayers.¹ On the other hand, linear alkanethiols are commonly used for the preparation of ordered self-assembled monolayers. In particular, fabrication of a highly ordered and impenetrable alkanethiol monolayer on gold surfaces modified with fullerenes, was described by Caldwell and Mirkin.² When alkanethiols are adsorbed onto Au(111), they extend out from the surface adopting a 30° tilt angle, and the combination of shape and tilt angle interchain leads to domain boundaries and other defects in the films. Spherical C₆₀, organized into densely packed arrays, minimize this type of defects. If fullerenes are assembled on top of alkanethiol monolayer to form bilayer, it is possible to cap the

defects creating near defect-free films. Furthermore, the attachment of thiol-derivatized fullerene molecules to gold nanoparticles was used in fabrication of self-assembled photoactive antenna system.³ The ligand exchange reaction of octanethiol-derivatized gold nanoparticles with a thiol-attached C₆₀ was studied by Fujihara and Nakai⁴ for the synthesis of new redox-active C₆₀-Au nanoparticles. An interesting observation was reported by Brust et al.,⁵ who found that fullerene C₆₀ adsorbs onto gold particles of ca. 5-nm diameter giving rise to the precipitation of fullerene-linked Au particles.

Although chemical mechanisms of the binding interaction between metal particles and fullerene molecules are not fully understood, fullerenes were reported to adsorb on several metal surfaces,^{6–8} and the preparation of self-assembled monolayers of functionalized fullerenes using their adsorption properties was achieved.^{9–12} The interaction of C₆₀ with silver islands of approximately 10–20 nm after co-deposition of Ag and fullerene vapors under high-vacuum conditions, was studied by Hou and co-workers.¹³ The idea of using templates onto which the metallic particles can be deposited in a pre-determined

*Author to whom correspondence should be addressed.

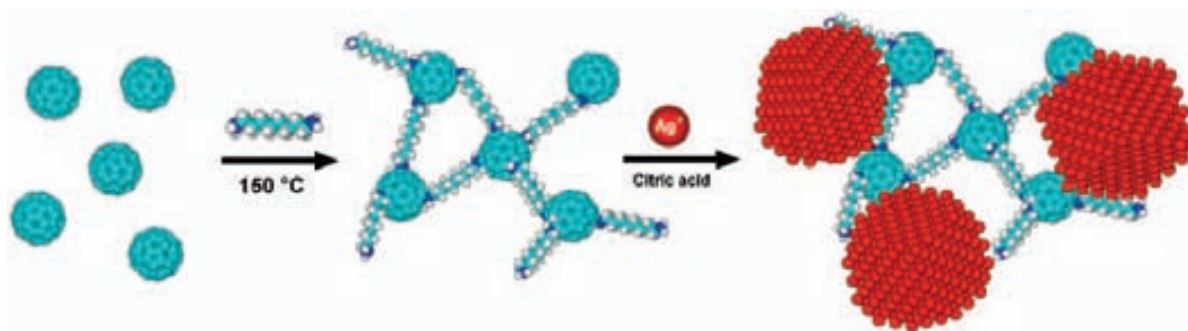


Fig. 1. Schematic representation of the cross-linking of C₆₀ molecules with 1,8-diaminooctane and further deposition of silver nanoparticles.

fashion, allowed to create a kind of continuous tubular gold nanostructures,^{14,15} as well as to decorate carbon nanotubes by Au nanoparticles.¹⁶ Less information is available about the incorporation of metallic particles within fullerene films. Several research groups reported on the incorporation of gold, chromium, copper, and iron within diamond-like carbon to improve film adhesion and to reduce internal compressive stresses.^{17–23} Many materials properties, such as chemical reactivity, elasticity, electrical conductivity, and oxidation behavior, can be tailored by varying the concentration of modifying element within these films. Berdinsky and co-workers²⁴ proposed the technology of sandwich structures based on M/C₆₀ fullerene films (where M = Cr, Pd, Ag, Al, and Cu), where the metals easily penetrate into fullerene film due to a large distance between C₆₀ molecules. To prepare the sandwich structures, a thin metal layer was deposited by electron beam evaporation onto the pre-deposited fullerene film. The authors analyzed polycrystalline structure of the resulting hybrids, suggested probable interaction mechanisms of the metals with fullerene molecules, and found that the conductivity of the sandwich samples strongly increased as compared to pure C₆₀ films.

As regards other application aspects, the deposition of metal nanoparticles onto high-surface-area carbon supports generally enables a more efficient utilization of the metal catalyst.^{25–27} It therefore could be promising for creating noble-metal-based catalysts (first of all, Pt-based catalysts) for the methanol oxidation in fuel cells,^{25,28–31} as well as for the fabrication of inexpensive Ag-based catalysts for the reduction of nitric oxides and other car exhaust gases.^{32,33} Due to its rough surface, fullerene films provide a wide range of bonding sites, which could be exploited as molecular template and serve to create a cluster superstructure. As an example, the C₆₀ surface was used as a matrix for the preparation of gold cluster arrays by Kröger et al.³⁴

In current complex nano-architectures, the “bottom-up” approach is used widely, which includes self-organization, atomic size-scaled experiments, and inexpensive mass fabrication. A very important step in the “bottom-up” approach is a controlled linkage of particles to each other, or to the surface of templates. The molecules of C₆₀ exhibit

a little reactivity despite their thirty double bonds: although a prolonged exposure to light causes fullerene polymerization, under controlled experimental conditions the C₆₀ molecules are considered to be chemically inert. The simplest and most efficient way to link the particles in nanostructure fabrication is to react them with bifunctional molecules as linkers.^{15,35–37}

In the present work we applied the direct solvent-free functionalization of fullerene C₆₀ with aliphatic bifunctional amine, previously developed by us,^{36,37} to prepare chemically cross-linked C₆₀ thin films capable of binding silver nanoparticles. The two synthetic steps are schematically depicted in Figure 1. The functionalized C₆₀ films and powders, as well as pristine C₆₀ materials for comparison, were experimentally investigated by Fourier-transform infrared (FTIR), Raman, ¹³C cross-polarization magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance (CP-MAS NMR) and UV-Visible spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). We showed that stable C₆₀ films can be obtained, uniformly decorated with silver nanoparticles of ca. 5-nm diameter, through the coordination bonding between the metal atoms and 1,8-diaminooctane cross-linked C₆₀ films. Density functional theory (DFT) calculations were employed to support the bonding mechanism proposed.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

Fullerene C₆₀ powder from MER Corp. (99.5% purity), 1,8-diaminooctane (98% purity), silver nitrate AgNO₃, acetone and 2-propanol from Aldrich, and citric acid from Baker were used as received.

2.2. Deposition of Fullerene Films

Prior to deposition, the (100) silicon wafers were washed with acetone in ultrasonic bath for two minutes, and then rinsed with 2-propanol followed by tridistilled water. The deposition of C₆₀ thin films onto Si substrates was performed in a vacuum chamber at a pressure of 6.2×10^{-6} Torr,

and the filament temperature of 250 °C, without heating the substrates. The average film thickness obtained was about 100 nm.

2.3. Reaction with 1,8-Diaminooctane

Before the gas-phase reaction (the first step in Fig. 1), the silicon-supported fullerene films were degassed in vacuum at 120 °C for 30 minutes using a custom-made Pyrex manifold.³⁶ The fullerene sample and 5 mg of 1,8-diaminooctane were placed into the reactor, and the gas-phase reaction was carried out at a pressure of ca. 1 Torr and 150 °C for 2 h, as described previously.^{36,37} During this procedure, diamine evaporated and reacted with the C₆₀ film. The high derivatization temperature not only facilitates the reaction, but also helps to minimize the amount of organics physically adsorbed on the sample. Along with the chemical modification of C₆₀ films, we performed for comparison the same reaction with pristine fullerene powder.

2.4. Deposition of Silver Nanoparticles

We found that the method of deposition of gold nanoparticles onto carbon nanotubes reported by Zanella et al.¹⁶ is generally suitable for the decoration of C₆₀ films with Ag nanoparticles. The procedure was based on the reduction of AgNO₃ with citric acid (the second step in Fig. 1). In a typical experiment, the fullerene samples were placed into 10 ml of 2-propanol. Then two solutions, one of 8.5 mg of AgNO₃ in 10 ml of 2-propanol and another one of 19.2 mg of citric acid in 10 ml of 2-propanol, were simultaneously added dropwise while system was vigorously stirred at room temperature for 30 minutes. After finishing the deposition process, the samples were washed with 2-propanol, dried and stored under vacuum at room temperature. The same reaction of pristine and diamine-functionalized C₆₀ powder with AgNO₃ and citric acid was used as a control experiment.

For HRTEM studies of the C₆₀ materials decorated with Ag nanoparticles, the fullerene film was deposited onto standard TEM grids with collodion support. The resulting samples were treated by 1,8-diaminooctane vapor followed by silver deposition, according to the procedures described above.

2.5. Analytical Instruments

The silicon-supported samples were analyzed by AFM in contact mode by means of an AutoProbe CP instrument from Park Scientific Instruments. The scan size varied between 1 and 5 μm. A cantilever with a 0.05 N/m force constant and a 22 kHz resonant frequency was used. HRTEM observations were carried out on a JEOL FEG 2010 electron microscope.

Raman spectra were recorded by using a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman instrument ($\lambda = 532$ nm), in air at an atmospheric pressure of 560 Torr and room temperature. FTIR spectra were recorded by using a Nicolet 55X FTIR spectrophotometer under the same conditions. UV-Visible spectra were recorded on a Cary 500 spectrophotometer in diffuse reflectance mode. ¹³C CP-MAS NMR studies were performed on a Bruker Avance II 300 MHz, with a 4-mm CP-MAS probe.

2.6. Theoretical Calculations

The electronic structure calculations were carried out using DMol³ numerical-based DFT computer software implemented in the Materials Studio Modeling 3.2 package from Accelrys Inc. We employed the BLYP hybrid functional within general gradient approximation (GGA) in conjunction with the double numerical basis set DND, which has a polarization *d*-function on all non-hydrogen atoms. Due to the presence of silver atoms in the model systems, DFT semi-local pseudopotentials were used instead of all-electron core treatment, and a Fermi smearing of 0.005 Ha was applied to improve performance. The global orbital cutoff was 4.0 Å for all systems. Both spin-restricted and spin-unrestricted optimizations were performed, producing slight variations in the results; only the data obtained from spin-unrestricted calculations will be discussed in this paper.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Pristine C₆₀ is soluble in toluene at room temperature, whereas the gas-phase treatment with 1,8-diaminooctane dramatically reduced its solubility. The fullerene films deposited onto Si wafers were blue-colored with metallic shine, which did not change after the reaction with 1,8-diaminooctane (Fig. 2(a)). While rinsing with toluene almost immediately dissolved the pristine C₆₀ films, the

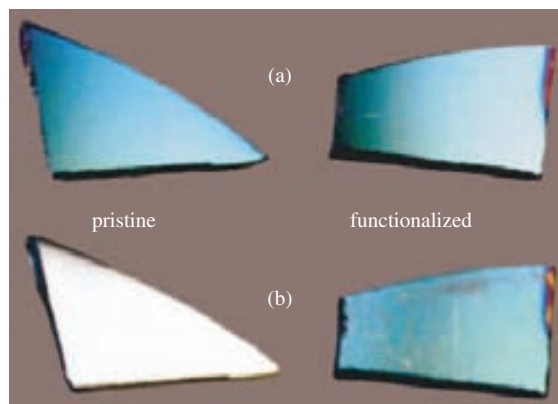


Fig. 2. Pristine and diamine-functionalized C₆₀ films deposited onto Si wafers: (a) before and (b) after ultrasonication in toluene.

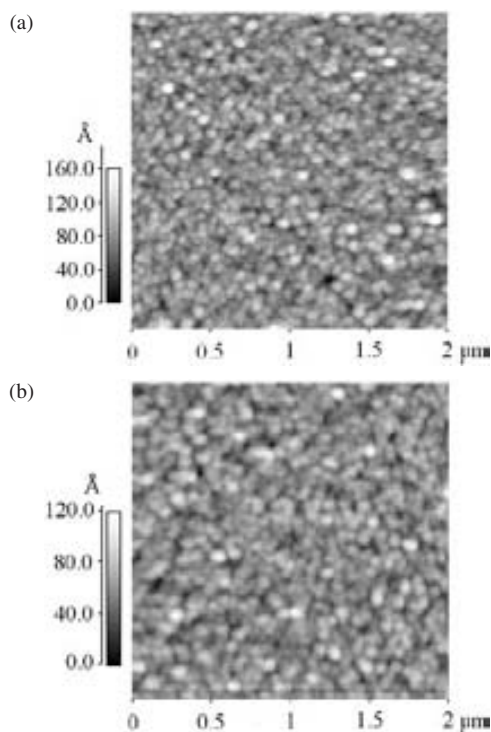


Fig. 3. AFM images of C₆₀ films deposited onto Si substrates: (a) before and (b) after the gas-phase reaction with 1,8-diaminooctane.

diamine-functionalized C₆₀ films retained their coloration even after ultrasonication in toluene for 3 min (Fig. 2(b)).

AFM imaging of the pristine and 1,8-diaminooctane functionalized C₆₀ films showed slight changes in surface morphology after the diamine treatment (Fig. 3). The pristine fullerene films are typically composed of well-shaped C₆₀ clusters, of ca. 50 nm average diameter. Their edges became notably diffuse after the modification, with the entire surface morphology of the film being ‘smoothed’. These changes can be explained by the formation of covalent cross-links between neighboring fullerene molecules and clusters: since the diamine linkers are relatively big and cannot fit the spaces between C₆₀ molecules, the latter had to reaccommodate, thus making the film less dense and ordered.

In order to prove that the covalent attachment of 1,8-diaminooctane molecules to fullerene molecules occurs upon the solvent-free reaction conditions, we have carried out ¹³C CP-MAS NMR spectroscopic measurements of the chemically functionalized C₆₀ powder. The ¹³C CP-MAS NMR spectrum for pristine fullerene powder exhibited only one narrow peak at $\delta = 143$ ppm, characteristic for 60 carbon atoms located at equivalent sites of highly symmetrical C₆₀ molecule, which coincides with the value known from literature.³⁸ As we expected, the covalent attachment of 1,8-diaminooctane to C₆₀ altered the molecular structure lowering its symmetry. At the same time, the CP-MAS NMR spectrum interpretation for the diamine-functionalized C₆₀ powder turned to be complicated due

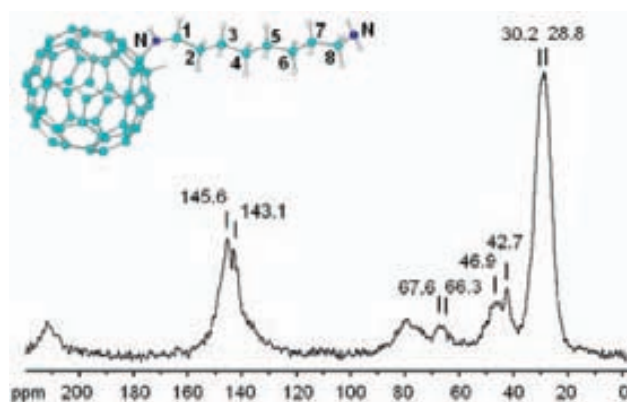


Fig. 4. ¹³C CP-MAS NMR spectrum of the C₆₀ powder functionalized with 1,8-diaminooctane. See explanation in the text.

to the formation of a large number of possible isomers. In our previous study,³⁹ we confirmed by means of DFT calculations that the amine addition reaction between C₆₀ and nonylamine takes place across the 6,6 bonds of pyracylene units, and not across their 5,6 bonds. Furthermore, mass spectrometric experiments showed that up to six nonylamine moieties can be attached to one fullerene molecules,³⁹ giving rise to a large number of possible isomers. A room temperature ¹³C CP-MAS NMR spectrum of the 1,8-diaminooctane-functionalized C₆₀ is given in Figure 4. After the gas-phase reaction, a broad peak in the region of 135–150 ppm appeared instead of the single peak at 143 ppm of pristine C₆₀, which can be attributed to losing the equivalence of 60 carbon atoms (broken symmetry) due to the covalent attachment of 1,8-diaminooctane. New intense peaks around 30.2–28.8 ppm can be assigned to carbon nuclei in six internal CH₂ groups (numbered 2 to 7), which are not directly bonded to the nitrogen atoms of the octane aliphatic chain. The low-frequency lines at 46.9 and 42.7 ppm correspond to the terminal CH₂ groups numbered 1 and 8, which are directly bonded to NH₂ and NH(C₆₀) groups, respectively. Finally, two signals at 67.6 and 66.3 ppm are attributed to the fullerene carbon atoms, which acquired *sp*³ hybridization state as a result of NH(CH₂)₈NH₂ and H attachment. In other words, the ¹³C CP-MAS NMR results confirm the covalent addition of 1,8-diaminooctane molecules to C₆₀ cages, although unreacted NH₂ termini of the diamine are present in the samples as well.

In FTIR absorption spectra of both crystalline C₆₀ powder and Si-deposited C₆₀ film reacted with 1,8-diaminooctane, we also observed evident changes as compared to the spectra of pristine C₆₀. As it can be seen in Figure 5, the intensities for all characteristic bands of pristine C₆₀ at 526, 576, 1182, and 1428 cm⁻¹ notably decreased after treating the films with 1,8-diaminooctane (Figs. 5(b,d)). This points to a lowering of icosahedral symmetry of C₆₀ molecules with breaking its ideal structure due to the formation of covalent linkages and the appearance of *sp*³ hybridization.^{40,41} In FTIR spectra of the

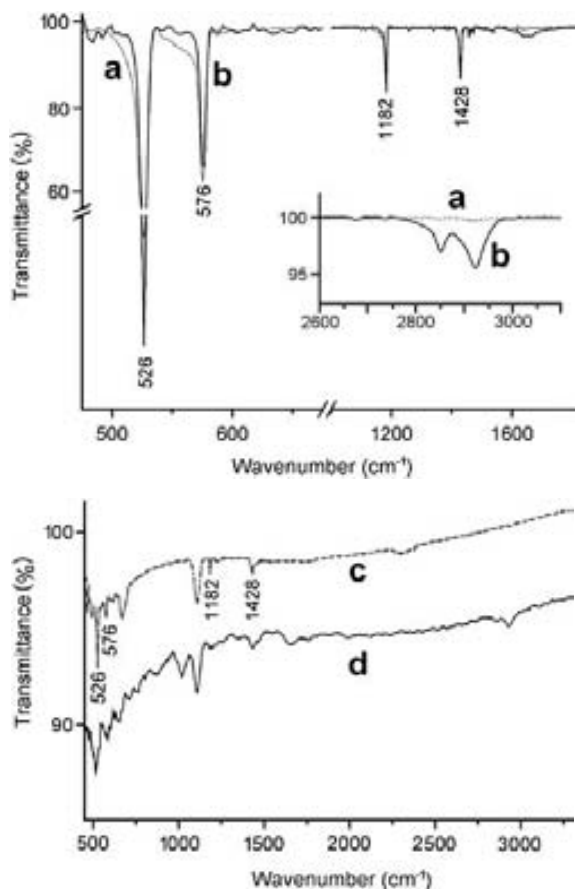


Fig. 5. FTIR spectra of the C₆₀ powder and Si-deposited C₆₀ film before and after their gas-phase treatment with 1,8-diaminooctane: (a) pristine powder, (b) diamine-functionalized powder, (c) pristine film, (d) diamine-functionalized film.

functionalized powder and film evident new bands appear at 2800–3000 cm⁻¹ and 1580–1750 cm⁻¹, corresponding to symmetrical plus asymmetrical ν_{CH} vibrations, and δ_{NH} vibrations in 1,8-diaminooctane fragments, respectively. New methylene δ_{CH} absorption around 1430 cm⁻¹ overlaps with the intramolecular characteristic mode of fullerene at 1428 cm⁻¹ up to total masking of the latter (Fig. 5(d)).

Raman spectrum of the diamine-functionalized fullerene film (Fig. 6) showed a decreased intensity for the primary intramolecular Raman-active modes at 1426 ($H_g(7)$), 1469 ($A_g(2)$), and 1573 cm⁻¹ ($H_g(8)$), due to changes in the hybridization state of the diamine-bound carbon atoms of C₆₀. It is well known that the higher frequency $A_g(2)$ mode, or “pentagonal pinch” mode involves tangential displacements with a contraction of pentagonal rings and a corresponding expansion of the hexagonal ring operative for one set of displacements. This mode is very sensitive to symmetry changes upon chemical transformations of C₆₀ molecule, when the contribution of sp^3 hybridization increases.⁴²

The diamine functionalization of the fullerene films and powders also modified their UV-Visible spectra,⁴³ as shown in Figure 7. Almost all characteristic bands

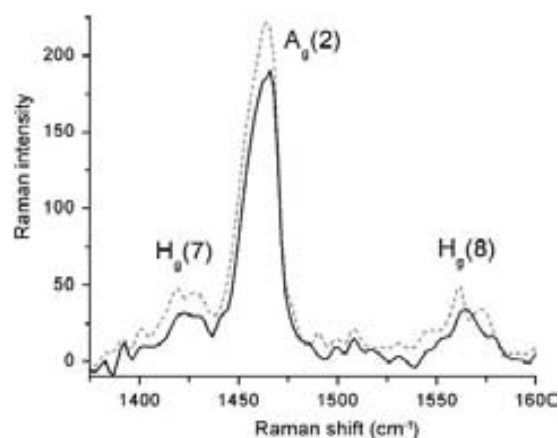


Fig. 6. Raman spectra of pristine (gray dashed line) and diamine-functionalized (black solid line) C₆₀ films deposited on Si(100).

observed for fullerene powder between 200–500 nm are present for the thin film, being slightly blue-shifted. A new band at 360–390 nm is related to the allowed dipole transitions $h_g, g_g \rightarrow t_{1g}$ in the film. In the spectrum of functionalized C₆₀ powder, one can observe a relative decrease in the intensity at longer wavelengths (>450 nm), as well as its relative increase at shorter wavelengths (<450 nm). These changes can be explained by the appearance of higher energy transitions in covalently functionalized fullerene

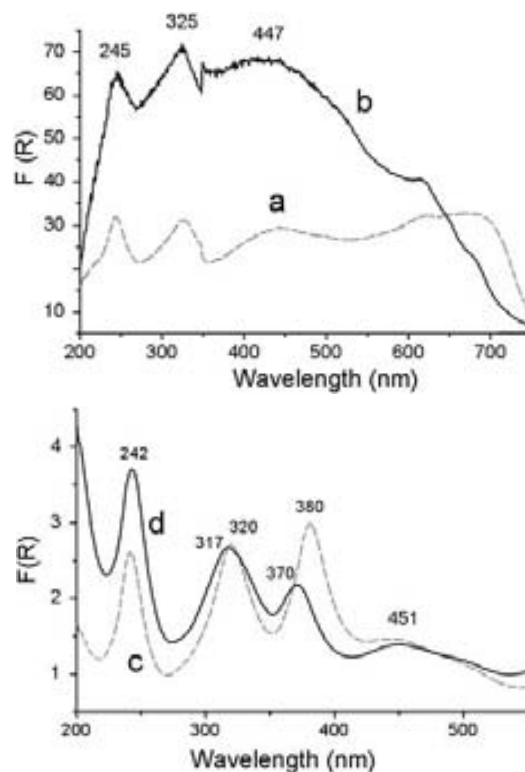


Fig. 7. UV-Visible spectra of the C₆₀ powder and Si-deposited C₆₀ film before and after their gas-phase treatment with 1,8-diaminooctane: (a) pristine powder, (b) diamine-functionalized powder, (c) pristine film, (d) diamine-functionalized film.

molecules, whereas lower energy transitions are present due to the remaining part of π - π conjugated system. The rearrangement in the conjugated system upon chemical functionalization of C₆₀ also causes an intensity increase at lower wavelengths (especially the band at 242 nm) for the diamine-treated film. In addition, next two bands at 320 and 380 nm of the pristine film undergo a slight blue shift to 317 and 370 nm, respectively, for the functionalized film. A similar blue shift of some characteristic bands in the UV-Visible spectra of fullerene derivatives was reported by others research groups.^{44,45} At the same time, similarly to the powder spectra, a significant decrease in band intensity for the diamine-functionalized film was found in the region of 360–460 nm (Fig. 7(d)). According to Kazaoui et al.,⁴⁶ the feature around 460 nm results from the solid-state environment, and derives from a series of charge transfer states. The loss in its intensity can be attributed to an insulating effect of the 1,8-diaminooctane moieties incorporated between C₆₀ molecules.

The structure and morphology of fullerene films at microscopic level before and after the deposition of Ag nanoparticles was also carried out by means of HRTEM. As it is shown in Figure 8(a), pristine C₆₀ film deposited onto a TEM grid exhibits mainly an amorphous structure, with the presence of dispersed crystalline regions. This follows from both the HRTEM image and selected area electron diffraction pattern (inset). The morphology of silver nanoparticles deposited onto the TEM grid-supported pristine and diamine-functionalized C₆₀ films is exemplified in Figures 8(b, c, and d), respectively, where the insets

correspond to electron diffraction patterns of the particles marked with white arrows. Four diffraction planes, namely (111), (200), (222), and (311), were identified in the case of pristine C₆₀, whereas only (111) and (222) planes were clearly observed for typical Ag nanoparticles on the diamine-functionalized C₆₀. Similar diffraction patterns were reported for Ag nanoparticles (average size of 4.4 nm) obtained by spontaneous reduction of silver(I) ions in dimethylsulfoxide³³ and for micron-sized silver dendrites,⁴⁷ our results being closer to the former case. The Ag particle size dispersion was narrower, as well as the coverage was more uniform, in the case of 1,8-diaminooctane-functionalized C₆₀, as compared to pristine fullerene. The particles of about 5 nm in diameter were typically observed on the functionalized C₆₀, whereas they had much more variable sizes when deposited onto pristine C₆₀. In particular, numerous twinned particles bigger than 20 nm were found on pristine fullerene, like the one shown in Figure 8(c).

The morphological differences observed can be explained as follows. Both pristine and diamine-functionalized C₆₀ provide a lot of potential centers for the silver nucleation and nanoparticle formation. Nevertheless, the interaction of Ag nuclei with pristine C₆₀ molecules, which do not have nitrogen donor atoms capable of stable silver coordination, is weaker as compared to the diamine-functionalized fullerene. In the latter case, the newly formed Ag nanoparticles remain strongly coordination-bound to the NH bridges (and to the existing unreacted NH₂ groups), which are separated by a considerable distance from each other, and thus immobilized. On the contrary, the silver nuclei keep their mobility on pristine C₆₀, and therefore can undergo gradual coalescence increasing their size and forming twins. Such nanoparticle growth phenomena are rather common.^{16,48}

In order to support this proposed mechanism of the silver nanoparticle binding to pristine and 1,8-diaminooctane-functionalized C₆₀, we performed a series of DFT electronic structure calculations at the BLYP/DND level of theory. A four-atom silver cluster (Ag₄) was selected as a model for Ag nanoparticle. We studied its interaction with C₆₀ molecule and with the corresponding 1,8-diaminooctane monoadduct C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂, in which the diamine molecule was added across the 6,6 bond of pyracylene unit, as a more likely isomer.³⁹ The interaction was compared in terms of formation energy, geometry of the resulting complexes, changes in the distribution of electrostatic potential and in the shape of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO, respectively). For the case of diamine-functionalized C₆₀, two possible coordination sites were analyzed, which involve the NH bridge and unreacted NH₂ group. As it is shown in Figure 9(a), the optimized geometry of Ag₄ cluster is an almost ideal tetrahedron, with almost equal Ag–Ag bond lengths of 2.884

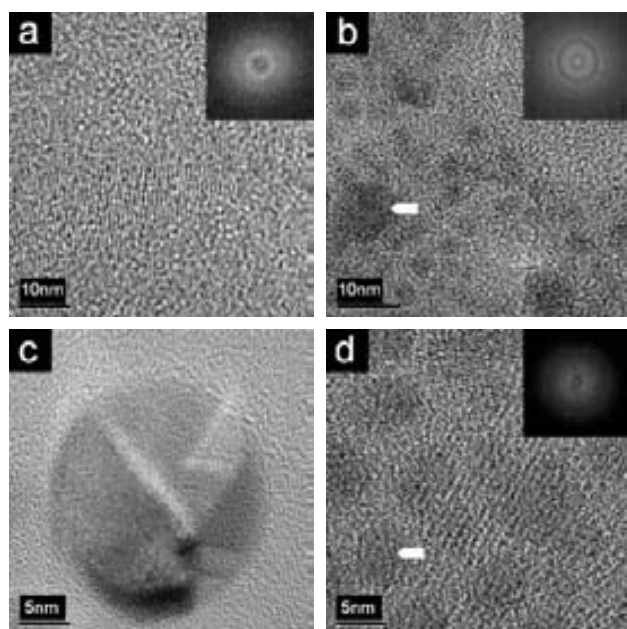


Fig. 8. HRTEM images of (a) pristine C₆₀ before the deposition of silver nanoparticles, Ag nanoparticles deposited onto (b, c) pristine and (d) 1,8-diaminooctane-functionalized C₆₀. Insets show selected area electron diffraction patterns for (a) pristine C₆₀ and (b, d) Ag nanoparticles marked with white arrows.

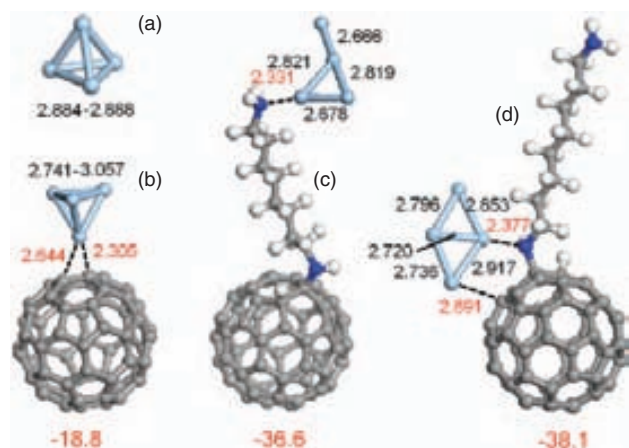


Fig. 9. Optimized geometries for the separated Ag₄ cluster (a), and for its complexes with C₆₀ (b) and with the product of 1,8-diaminooctane monoaddition to C₆₀ (c, d; two isomers). Dashed lines show the coordination of Ag atoms to carbon and nitrogen atoms of C₆₀ and its diamine monoadduct. The values given are formation energies of the complexes (at the bottom; in kcal mol⁻¹), Ag–Ag bond lengths (in Angstroms; values in black), Ag–C and Ag–N bond lengths (in Angstroms; values in red).

to 2.888 Å. Only a slight distortion from this shape is observed when Ag₄ coordinates to the C₆₀ molecule: Ag–Ag distances vary here within a range of 2.741 to 3.057 Å, but the cluster keeps its tetrahedral integrity (Fig. 9(b)). One of the Ag atoms approaches two carbon atoms of C₆₀ at 2.305 and 2.644 Å. The calculated formation energy for Ag₄-C₆₀ complex is -18.8 kcal mol⁻¹, thus implying an energetically favorable (exothermic) complexation.

In sharp contrast, Ag₄ unfolds completely into a planar structure in both isomeric complexes with C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂. In one of them (coordination to the NH bridge; Fig. 9(d)), the geometry of Ag₄ becomes close to rhombic, with Ag–Ag bond lengths varying from 2.720 to 2.917 Å. The length of Ag–N coordination bond is 2.377 Å. Besides that, an additional close approach of 2.891 Å was found between Ag₄ and one of the C atoms of fullerene cage. The latter geometric feature apparently helps to stabilize the complex, since its formation energy (exothermic of 38.1 kcal mol⁻¹) is slightly higher as compared to that of the second isomer (exothermic of 36.6 kcal mol⁻¹; Fig. 9(c)), which exhibits a single coordination to NH₂ group (Ag–N bond length of 2.331 Å) and y-shaped Ag₄ geometry. Both values of formation energy imply that Ag₄ coordination to C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ isomers is about twice as strong as the Ag₄ binding to pristine C₆₀ molecule.

No remarkable changes in the distribution of electrostatic potential (ESP) was detected for the interaction of Ag₄ cluster with C₆₀ (Fig. 10). ESP surfaces for both reactants (Figs. 10(a, b)) exhibit positive lobes only (shown in red), with some increase in their size around silver atoms in the resulting complex (Fig. 10(c)). In the case of C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ monoadduct (Fig. 10(d)), two

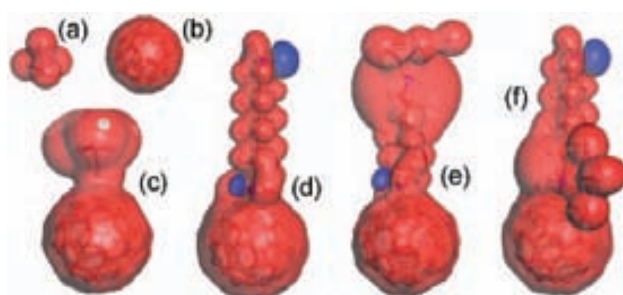


Fig. 10. Molecular electrostatic potential isosurfaces (at 0.02 a.u.) for isolated Ag₄ cluster (a), isolated C₆₀ (b), Ag₄-C₆₀ complex (c), isolated C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ monoadduct (d), and its two isomeric complexes with Ag₄ (e and f). Red and blue lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

negative lobes can be clearly seen (shown in blue), which are associated with lone electron pairs of two N donor atoms (in NH and NH₂ groups). The Ag₄ binding resulted in disappearance of the negative lobe at the site of coordination (Figs. 10(e, d)), evidently due to electron transfer to silver atoms, and an expansion of the positive lobes around this site.

Significant differences in HOMO and LUMO structure upon Ag₄ complexation with C₆₀ and C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ were found as well. Metal nanoclusters are more reactive with respect to electrophilic reagents, whereas C₆₀ is more reactive toward nucleophilic reagents. Therefore, one could expect that HOMO of all three Ag₄-fullerene complexes will remain mostly at Ag₄. We obtained the expected result only for the complexes with 1,8-diaminooctane monoadduct (Figs. 11(e, f)), whereas HOMO of Ag₄-C₆₀ complex was found entirely on the fullerene component (Fig. 11(c)). On the contrary, LUMO were expected to be associated with fullerene cage, and this indeed was observed in the two isomeric complexes with C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ (Figs. 12(e, f)). Ag₄-C₆₀ complex showed a different behavior again, where LOMO was associated with the silver cluster (Fig. 12(c)). So far we cannot provide a solid explanation for this phenomenon, although a similar anomalous HOMO/LUMO behavior

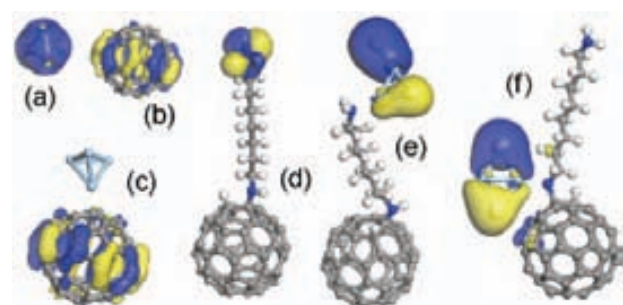


Fig. 11. HOMO structure (isosurfaces at 0.02 a.u.) for isolated Ag₄ cluster (a), isolated C₆₀ (b), Ag₄-C₆₀ complex (c), isolated C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ monoadduct (d), and its two isomeric complexes with Ag₄ (e and f).

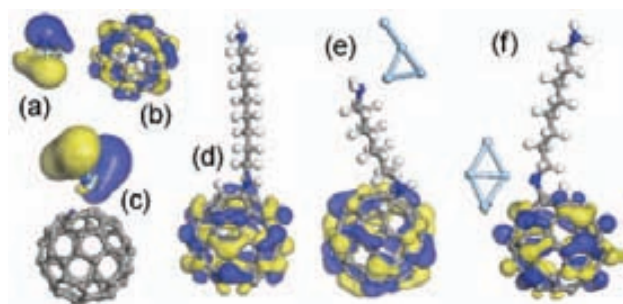


Fig. 12. LUMO structure (isosurfaces at 0.02 a.u.) for isolated Ag₄ cluster (a), isolated C₆₀ (b), Ag₄-C₆₀ complex (c), isolated C₆₀(H)-NH(CH₂)₈NH₂ monoadduct (d), and its two isomeric complexes with Ag₄ (e and f). Molecular orientation is kept the same as in Figure 11, to facilitate comparison.

was already detected in the case of porphine interaction with carbon nanotubes.^{49,50}

4. CONCLUSIONS

The gas-phase treatment of C₆₀ fullerene films with 1,8-diaminooctane reduced dramatically the fullerene solubility in toluene, indicating the transformation of pristine C₆₀ into a different solid phase with cross-linked fullerene molecules. Compared to the spectra of pristine C₆₀ film and powder samples, the FTIR, UV-Visible, Raman, and ¹³C CP-MAS NMR spectra of the functionalization products exhibited new features, which point to a breaking of C₆₀ ideal structure during the formation of new covalent bonds and to the appearance of sp³ hybridization. The covalent functionalization with 1,8-diaminooctane allowed for a stable and homogeneous deposition of silver nanoparticles onto the functionalized films through the coordination bonding between metal atoms and nitrogen donor atoms of the fullerene derivatives. The proposed mechanism of Ag nanoparticle binding was supported by DFT calculations at the BLYP/DND theoretical level.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN101906 and -IN100107-3) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grant CONACYT-U48863-R) is greatly appreciated. We are thankful to Dr. Angel Martínez Hernández for measuring the UV-Visible spectra, as well as to Dr. Atilano Gutiérrez Carrillo and Ing. Marco Antonio Vera Ramírez for their assistance in CP-MAS NMR studies.

References and Notes

1. C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chai, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* 95, 2944 (1991).
2. W. B. Caldwell and C. A. Mirkin, *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications*, edited by S. Yoshimura and R. P. H. Chang, Springer, Berlin (1998), p. 177.

3. P. K. Sudeep, B. I. Ipe, K. G. Thomas, M. V. George, S. Barazzouk, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *Nano Lett.* 2, 29 (2002).
4. H. Fujihara and H. Nakai, *Langmuir* 17, 6393 (2001).
5. M. Brust, C. J. Kiely, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12367 (1998).
6. Y. Zhang, X. Gao, and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 96, 510 (1992).
7. T. David, J. K. Gimzewski, D. Purdie, B. Reihl, and R. R. Schlitter, *Phys. Rev. B* 50, 5810 (1994).
8. M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudoli, and R. E. Palmer, *Phys. Rev. B* 51, 10039 (1995).
9. K. Chen, W. B. Caldwell, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1193 (1993).
10. X. Shi, W. B. Caldwell, K. Chen, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 11598 (1994).
11. F. Arias, L. A. Godinez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6086 (1996).
12. O. Dominguez, L. Echegoyen, F. Cunha, and N. Tao, *Langmuir* 14, 821 (1998).
13. J. G. Hou, Y. Wang, W. Xu, S. Y. Zhang, Z. Jian, and Y. H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3110 (1997).
14. S. Fullam, D. Cottell, H. Rensmo, and D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* 12, 1430 (2000).
15. M. Brust and C. J. Kiely, *Coll. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 202, 175 (2002).
16. R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 109, 16290 (2005).
17. G. A. J. Amaratunga, J. Robertson, V. S. Veerasamy, W. I. Milne, and D. R. McKenzie, *Diamond Relat. Mater.* 4, 637 (1995).
18. O. Amir and R. Kalish, *J. Appl. Phys.* 70, 4958 (1991).
19. C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, and M. Belin, *Surf. Coat. Technol.* 94, 531 (1997).
20. A. Grill and V. V. Patel, *Diamond Films Technol.* 6, 13 (1996).
21. M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, and H. Dimigen, *Diamond Relat. Mater.* 7, 454 (1998).
22. R. Hauert, *Diamond Relat. Mater.* 12, 583 (2003).
23. R. J. Narayan and D. Scholvin, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 1041 (2005).
24. S. Berdinsky, Yu. V. Shevtsov, Yu. A. Saranchin, S. V. Trubin, Yu. V. Shubin, B. M. Ayupov, D. Fink, L. T. Chadderton, and J. H. Lee, *Proc. of the IV Korea-Russia Int. Symp. on Science and Technology*, Ulsan, Korea (2001), Vol. 2, p. 181.
25. G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 108, 19960 (2004).
26. M. P. Hogarth, J. Munk, A. K. Shukla, and A. Hamnett, *J. Appl. Electrochem.* 24, 85 (1994).
27. F. Gloaguen, J. M. Leger, and C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 27, 1052 (1997).
28. P. Serp, M. Corrias, and P. Kalck, *Appl. Catal. A* 253, 337 (2003).
29. G. L. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, and C. R. Martin, *Nature* 393, 346 (1998).
30. P. V. Kamat, K. G. Thomas, S. Barazzouk, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10757 (2004).
31. I. Robel, G. Girishkumar, B. A. Bunker, P. V. Kamat, and K. Vinodgopal, *Appl. Phys. Lett.* 88, 073113 (2006).
32. J. H. Wen, *Catal. Today* 42, 37 (1998).
33. G. G. Rodríguez, D. Díaz, L. Rendón, and S. G. O. Hernández, *J. Phys. Chem. B* 106, 2482 (2002).
34. H. Kröger, P. Reinke, M. Büttner, and P. Oelhafen, *J. Chem. Phys.* 123, 114706 (2005).
35. E. V. Basiuk, I. Puente-Lee, J.-L. Claudio-Sánchez, and V. A. Basiuk, *Mater. Lett.* 60, 3741 (2006).
36. 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, *Proc. 1st Vienna Int. Conf. Micro- and Nanotechnology*, Österreichische Tribologische Gesellschaft, Vienna (2005), p. 415.

37. E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco, and V. A. Basiuk, *Micromanufacturing and Nanotechnology*, edited by N. P. Mahalik, Springer, Berlin (2005), p. 453.
38. A. M. Panich, I. Felner, A. I. Shames, S. Goren, P. K. Ummat, and W. R. Datars, *Solid State Comm.* 129, 81 (2004).
39. E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), V. A. Basiuk, V. P. Shabel'nikov, V. G. Golovatyi, J. O. Flores, and J. M. Saniger, *Carbon* 41, 2339 (2003).
40. 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, and T. Yagi, *Science* 264, 1570 (1994).
41. D. Sun and C. A. Reed, *Chem. Comm.* 23, 2391 (2000).
42. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61, 20, (2000).
43. J. R. Lawrence, G. Chambers, D. Fenton, K. Henderson, A. B. Dalton, and H. J. Byrne, *Synth. Met.* 121, 1145 (2001).
44. T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, and O. Almarsson, *Science* 254, 1186 (1991).
45. C. C. Henderson and P. A. Cahill, *Science* 259, 1885 (1993).
46. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H. J. Byrne, A. Eilmes, and P. Petelenz, *Phys. Rev. B* 58, 7689 (1998).
47. T. Qiu, X. L. Wu, G. J. Wan, Y. F. Mei, G. G. Siu, and P. K. Chu, *J. Cryst. Growth* 284, 470 (2005).
48. M. J. Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.-Q. Yang, K. N. Piyakis, and E. Sacher, *J. Phys. Chem. B* 109, 9703 (2005).
49. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
50. V. A. Basiuk, *J. Comp. Theor. Nanosci.* 3, 767 (2006).

Received: 20 January 2007. Accepted: 22 February 2007.

Fullerene C₆₀ Films Cross-Linked with Octane-1,8-Dithiol: Preparation, Characterization and the Use as Template for Chemical Deposition of Gold Nanoparticles

Víctor Meza-Laguna¹, Elena V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva)^{1,2,*},
Edgar Alvarez-Zauco¹, Taras Yu. Gromovoy³, Oscar Amelines-Sarria⁴,
María Bassioux⁴, Iván Puente-Lee⁵, and Vladimir A. Basiuk^{2,4,*}

¹Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

²School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney NSW 2052, Australia

³Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 Generala Naumova St., 03164 Kiev, Ukraine

⁴Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

⁵Facultad de Química, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

We report on the preparation of fullerene C₆₀ thin films chemically cross-linked with octane-1,8-dithiol, which are capable of binding gold nanoparticles. The formation of a polymer was directly proved by means of laser desorption/ionization time-of-flight mass spectra, in which we observed the cleavage of fullerene–dithiol polymer at different bonds. Fourier-transform infrared, Raman and UV-visible spectra of the functionalized films exhibited notorious changes due to the formation of new covalent bonds between C₆₀ molecules and bifunctional thiol. We further demonstrated that the dithiol-functionalized fullerene can be employed as a support for stable and homogeneous deposition of gold nanoparticles. Their average size is about 5 nm according to high-resolution transmission electron microscopy observations, and up to 20 nm, as found from scanning tunneling microscopy images. The proposed binding mechanism is through a strong coordination attachment between Au nanoclusters and sulfur donor atoms of the functionalized fullerene, as supported by density functional theory calculations.

Keywords: Fullerene C₆₀, Functionalization, Octane-1,8-Dithiol, Gold Nanoparticles, Density Functional Theory Calculations.

1. INTRODUCTION

The intensive development of the bottom-up approach in the synthesis of nanostructured materials attracted a great attention to fullerene C₆₀ as a building block. Due to their global electron delocalization per carbon atom, big size (outer diameter is 10.18 Å), spherical shape, little chemical reactivity, low reorganization energy,^{1–3} electrophilicity, and an enhanced ability to absorb electromagnetic radiation in the UV and visible spectral range,^{4,5} C₆₀ molecules in combination with metals are promising candidates for the creation of novel nanohybrid materials with outstanding catalytic, optical and photo-electrical properties.^{6,7} Several research reports have been dedicated to study the interaction between C₆₀ monolayer deposited

onto different metallic surfaces by sublimation technique, and these surfaces. In particular, a photoemission study of C₆₀ adsorption on the Au(100) surface showed that the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of fullerene undergoes a strong hybridization with the Au *d*-bands.⁸ The hybridization and charge transfer from the Cu(100) substrate to C₆₀ was observed by near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy.⁹ Hunt and co-workers¹⁰ reported on a similar charge transfer of $1 \pm 1 e$ for Au(110), and $2 \pm 1 e$ for Ag polycrystalline surface. At the same time, for Al(111) and Pt(111) substrates the amount of charge transfer was negligible leading to a conclusion on the covalent bonding between these substrates and fullerene molecules.^{11,12}

Compounds with functional groups are of special interest in the synthesis of hybrid nanomaterials, due to the possibility of yielding bi-dimensional organized structures.

*Authors to whom correspondence should be addressed.

For example, the adsorption of thiols and disulfides onto gold surfaces can result in the formation of well-organized self-assembled monolayers (SAMs).^{13,14} The fabrication of highly ordered and impenetrable alkanethiol monolayers on Au surfaces modified with fullerenes, was described by Caldwell and Mirkin.¹⁵ Bifunctional amine-terminated thiols were used by Sahoo and Patnaik¹⁶ as building blocks for assembling C₆₀ monolayers on Au, where the sulfur atoms bound to the gold surface, whereas the amino groups were covalently attached to the 6,6 C—C bond of the fullerene cage. The adsorption of unsymmetrical disulfides with a general structure of R(CH₂)₄SS(CH₂)₆NC₆₀ onto Au substrate, allowed Shon et al.¹⁷ to obtain fullerene-terminated alkanethiolate SAMs with a more robust coverage than C₆₀-terminated SAMs generated from other approaches.

The attachment of metal nanoparticles (or nanoclusters) to fullerene molecules is another way to prepare new nanohybrids with useful properties. Metal nanoclusters already proved a considerable potential for the application in nanoelectronic devices. In the size range of a few hundred atoms, the behavior of metal clusters is dominated by quantum size effect, their properties are determined by the number of atoms and the shape of electron confining potential.^{18,19} Gold is the first *d* metal of choice, since Au clusters on semiconducting substrates have been the subject of numerous studies.^{15–17,20–24} For the preparation of new redox-active C₆₀—Au composite nanoparticles,²⁰ octanethiol-stabilized gold nanoparticles were treated with a C₆₀-terminated alkanethiol to produce fullerenethiol-functionalized Au nanoparticles of 2 nm diameter with a very narrow size distribution. The same idea of functionalizing Au nanoparticles with a thiol derivative of fullerene, was applied in the design of a self-assembled photoactive antenna system containing an Au central nanocore and appended C₆₀ moieties as the photoreceptive hydrophobic shell.⁷ The preparation of C₆₀-functionalized Au nanoparticles with well-defined core-shell structure, using 2,2-dimethyl fulleropyrrolidine with a long alkyl chain, was reported by Lu et al.²¹ The fullerenethiol shell surrounding the gold core was uniform in thickness of about 4–5 nm, however the core sizes exhibited a relatively wide distribution ranging from 40 to 80 nm. These nanoparticles exhibited better optical limiting effect as compared with the parent fullerenethiol. C₆₀-tethered Au nanoparticles were also synthesized²² via the amination reaction between C₆₀ and peripheral amine moieties of 4-aminothiophenolates adsorbed onto gold particles, and nanocomposite thin films were assembled through the layer-by-layer deposition of C₆₀ and aminothiophenolate-functionalized Au nanoparticles.

When studying metal nanoparticles, one should bear in mind that their useful properties can be lost partially or completely, due to their known propensity to agglomerate.^{25,26} This undesirable effect can be prevented by means of the metal nanoparticle deposition onto

relatively stable solid supports, where the metal particle size can be controlled. Among solid supports suggested for this purpose,²⁶ different forms of carbon gained a wide popularity. Initially they were amorphous carbon and graphite. As regards fullerene films, they exhibit highly corrugated surface with interstitial vacancies in between the C₆₀ cages, which are sufficiently large to incorporate clusters that are composed of up to 20 atoms. In this way, fullerene films provide a wide range of bonding sites which could be exploited as molecular templates and serve to create a cluster superstructure.^{24,27} The growth behavior of a given material deposited onto the C₆₀ surface is driven by topography, adatom mobility, and preference in bonding environment; therefore, a wide range of variability in cluster nucleation and overlayer growth can be expected. In order to form cluster arrays in a controlled manner, the interstitial vacancies have to function as primary nucleation centers and favorable bonding sites; thus, the fullerene layer structure must be controlled by adjusting the deposition conditions and substrate material.^{27–31} At the same time, Kröger et al.,²⁴ who studied the Au cluster growth on the corrugated C₆₀ surface as a result of deposition by evaporation, did not find any specific bonding or nucleation sites for Au atoms and clusters. The latter grew continually from a size of about 55 atoms for the early stages of growth, up to ca. 150 atoms for the deposition of a nominal coverage of 1.5 nm. The resulting films showed a very good thermal stability. Generally, the metal nuclei can keep their mobility on pristine C₆₀ film surfaces, and therefore can undergo gradual coalescence increasing their size and forming twins. Such nanoparticle growth phenomena are rather common.^{25,32,33}

The chemical bonding of metal nanoparticles to the support can be an efficient way to reduce considerably the coalescence effects. In order to apply this strategy to C₆₀ supports, in our previous work³³ we proposed for the first time the direct solvent-free functionalization of C₆₀ thin films with an aliphatic bifunctional amine, namely 1,8-diaminooctane, to prepare chemically cross-linked fullerene supports capable of strong binding and immobilization of silver nanoparticles. We showed that stable nanocomposite films can be obtained, uniformly decorated with Ag nanoparticles of ca. 5 nm diameter. The Ag nanoparticles were strongly bound through coordination to the NH bridges and unreacted NH₂ groups. The fact that these chemical functionalities are fixed and separated by a considerable distance from each other, helped to avoid the coalescence of Ag nanoparticles.

The deposition of Au nanoparticles is a more important case, due to a wider spectrum of useful (e.g., catalytic) properties of gold. Following our approach,³³ one could suggest a covalent functionalization of C₆₀ films with dithiols, since Au atoms have a particularly strong affinity to sulfur atoms. We already demonstrated the possibility of solvent-free functionalization of multi-walled

carbon nanotubes with aliphatic dithiols,^{25,34} as well as the decoration of the dithiol-functionalized nanotubes with Au nanoparticles of uniform and stable size distribution.²⁵ However, to the best of our knowledge, no effort has been undertaken to apply this chemical approach to fullerene films. In order to fill this gap, in the present study we explored the possibility of solvent-free cross-linking of C₆₀ thin films with octane-1,8-dithiol, followed by their decoration with gold nanoparticles.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials and Chemical Procedures

Fullerene C₆₀ powder from MER Corp. (99.5% purity), octane-1,8-dithiol (98% purity), hydrogen tetrachloroaurate (III) H₂AuCl₄ trihydrate (99.9% purity), 2-propanol from Aldrich, and citric acid from Baker were used as received.

The C₆₀ films were deposited by sublimation method onto silicon Si(100) wafers (size of ca. 10 × 10 mm) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates (size of ca. 5 × 5 mm), as well as onto transmission electron microscopy (TEM) grids, in a vacuum chamber at a pressure of 6.2 × 10⁻⁶ Torr and the C₆₀ source temperature of 250 °C, without heating the substrates.

To perform the functionalization of deposited fullerene films with dithiol, we employed the gas-phase solvent-free procedure described previously for 1,8-diaminooctane.³³ The samples (Si(100), HOPG or TEM grid-supported C₆₀ films, preliminarily degassed in vacuum) were placed into a 25 ml Pyrex glass reactor along with a small drop of octane-1,8-dithiol, and the thiol addition reaction was carried out at a pressure of ca. 1 Torr and 140 °C for 3 h. The C₆₀ film sample must be placed in the reactor very carefully to avoid any direct contact with the liquid dithiol, which can corrode fullerene film. Choosing the optimal reaction temperature and amount of octane-1,8-dithiol also helped to prevent this undesirable effect. The selected functionalization temperature not only facilitates the reaction, but also helps to minimize the amount of dithiol physisorbed on the sample.

For the deposition of gold nanoparticles onto dithiol-functionalized films, we optimized the procedure²⁵ previously employed for the Au decoration of carbon nanotubes, which is based on the reduction of H₂AuCl₄ with citric acid (except for the deposition onto HOPG substrates, which employed an electrochemical process without citric acid). In a typical experiment, the fullerene samples were placed into 10 ml of 2-propanol. Then two solutions, one of 17 mg of H₂AuCl₄ in 10 ml of 2-propanol and another one of 19.2 mg of citric acid in 10 ml of 2-propanol, were simultaneously added drop-wise while system was vigorously stirred at room temperature for 30 min. Similarly to Hu et al.,³⁵ we suggest that thiol groups are surrounded by AuCl₄⁻ anions, which convert

into gold nanoclusters when reduced with citric acid. After finishing the deposition process, the samples were washed with 2-propanol, dried and stored under vacuum at room temperature.

2.2. Analytical Instruments

Raman spectra were recorded on a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman instrument ($\lambda = 532$ nm), in air at an atmospheric pressure of 560 Torr and room temperature. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded by using a Nicolet 5SX FTIR spectrophotometer under the same conditions. UV-Visible spectra were recorded on a Varian Cary 500 spectrophotometer in diffuse reflectance mode.

The laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectrometry of the Si-supported fullerene films was performed using an Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics instrument, equipped with a pulsed nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm; pulse width of 3 ns). The samples were placed at the level of a standard target. The laser power was set to 48%. Each mass spectrum presented in this report is a sum of 100 spectra.

The silicon-supported samples were analyzed by atomic force microscopy (AFM) in contact mode by means of an AutoProbe CP instrument from Park Scientific Instruments. The scan size varied between 1 and 5 μm . A cantilever with a 0.05 N/m force constant and a 22 kHz resonant frequency was used.

High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) observations of the grid-supported samples were carried out on a JEOL 2010 instrument, operating at 200 kV.

Scanning tunneling microscopy (STM) imaging of the HOPG-supported samples was carried out under open-air conditions and ambient temperature on a Nanosurf easyScan E-STM version 2.1 instrument with a maximum scan range of 624 × 624 nm, using HOPG supports supplied with the instrument, and freshly cut Pt/Ir wire probes of 0.25-mm diameter. STM images were acquired in the constant current mode, with a positive bias voltage of 0.05 V and a current of 1.0 nA. The Nanotec Electronica WSxM[®] Scanning Probe Microscopy software (<http://www.nanotec.es>) was employed for presenting images in this paper.

2.3. Theoretical Calculations

The electronic structure calculations were carried out using DMol3 numerical-based DFT computer software implemented in the Materials Studio Modeling 3.2 package from Accelrys Inc. We employed the PBE functional within general gradient approximation (GGA) in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization function on all atoms. Due to the presence of gold atoms in the model systems, DFT semi-core

pseudopotentials were used instead of all-electron core treatment. The global orbital cutoff was set at 4.0 Å for all systems. Formation energies $\Delta E_{\text{complex}}$ for the complexes of gold clusters with fullerene molecules were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{complex}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{fullerene}} + E_{\text{gold}})$$

where E is the corresponding absolute energy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 schematically shows the two synthetic steps we have attempted. The general idea and experimental implementation are very similar to that of the solvent-free cross-linking of C₆₀ thin films with 1,8-diaminooctane and their use as supports for the deposition of silver nanoparticles.³³ Nevertheless, there are considerable differences in the reactivity of amines and thiols which might have implications for the cross-linking reaction. While aliphatic amines are active nucleophiles with respect to C₆₀, aliphatic thiols cannot be considered as such. This can be explained by weak interactions between the second energetic level of carbon and the third energetic level of sulfur (as compared to the second energetic level on nitrogen in amines), resulting in a similar electronegativity of carbon and sulfur atoms, that might prevent direct formation of covalent C—S bonds between fullerene molecules and SH groups of thiols.

To afford a direct proof of the successful thiolation reaction, we employed LDI-TOF mass spectrometry. Figure 2 shows a comparison of positive and negative-ion LDI-TOF mass spectra of the silicon-supported pristine and octane-1,8-dithiol-functionalized C₆₀ thin films. Both the positive and negative-ion mass spectra of pristine fullerene films (Figs. 2(a), (c)) exhibit the pattern typical for photooligomerized (in this case by the ionizing laser beam) C₆₀: that is, the groups of peaks observed after monomeric C₆₀ (at m/z 720) are due to fullerene dimers, trimers, tetramers, etc., with a gradually decreasing intensity.³⁶ The mass spectral pattern dramatically changes for the dithiol-functionalized films: now, the fullerene cages cannot undergo photooligomerization, since they are separated

by octane-1,8-dithiol spacers. As a result, instead one can observe (Figs. 2(b, d)) a large number of fragment ions produced by the cleavage of fullerene–dithiol polymer at different bonds. The molecular ion of C₆₀ remains to be the principal peak in both positive and negative-ion mass spectra. In addition to that, the former (Fig. 2(b)) includes a continuous series of lower-molecular-weight fragments with an abundance maximum around m/z 300, whereas in the latter (Fig. 2(d)), the peak intensities gradually decrease after C₆₀ peak at m/z 720, with a small secondary maximum at ca. m/z 1500.

For a more detailed explanation of the fullerene–dithiol polymer fragmentation, its negative-ion LDI-TOF mass spectrum (Fig. 2(d)) is expanded in Figure 3, comprising the m/z range of 690 to 900. From this spectrum it is evident that the bonds being broken (C—C and C—S) belong not only to the dithiol spacers, but the C₆₀ carbons directly attached to sulfur atoms can be cleaved off the fullerene cage as well. The latter phenomenon explains the presence of peaks at m/z 696 (C₅₈), 729 (C₅₈SH), 741 (C₅₉SH), 762 (C₅₈S₂H₂), 774 (C₅₉S₂H₂), etc. A high intensity of the peak at m/z 821 attributed to C₆₀S₃H₅ fragment, might imply that the attachment of three dithiol molecules to one fullerene unit is rather common. However, the most typical ratio is apparently 2:1, as follows from the series of peaks at m/z 762 (C₅₈S₂H₂), 774 (C₅₉S₂H₂), 785 (C₆₀S₂H), 789 (C₆₀S₂H₅), 801 (C₆₁S₂H₅), 814 (C₆₂S₂H₆), 855 (C₆₅S₂H₁₁), 870 (C₆₆S₂H₁₄), etc. One should stress that the entire spectrum up to more than m/z 2000 (Figs. 2(b, d)) is composed of non-zero-intensity peaks, that is, the number of possible fragments is extremely large, and the element formulae mentioned above correspond to the most pronounced peaks only.

An AFM examination of octane-1,8-dithiol-functionalized C₆₀ thin film showed slight changes in surface morphology in comparison to pristine fullerene film (Fig. 4). The latter surface is composed of well-shaped grains of around 50–100 nm average diameter, whose edges became notably diffused after the functionalization. Similarly to the reaction of C₆₀ films with 1,8-octanediamine,³³ these changes can be explained by the reaccommodation of fullerene molecules necessary to adopt a large number of voluminous dithiol spacers.

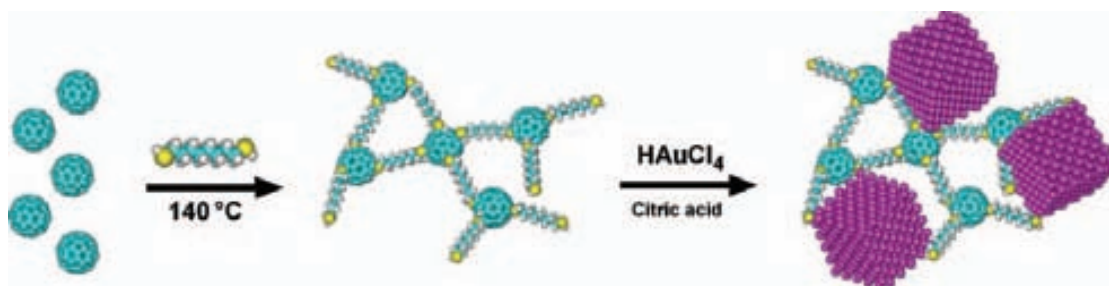


Fig. 1. Schematic representation of the cross-linking of C₆₀ molecules with octane-1,8-dithiol and further deposition of gold nanoparticles. Element colors: blue, carbon; white, hydrogen; yellow, sulfur; purple, gold.

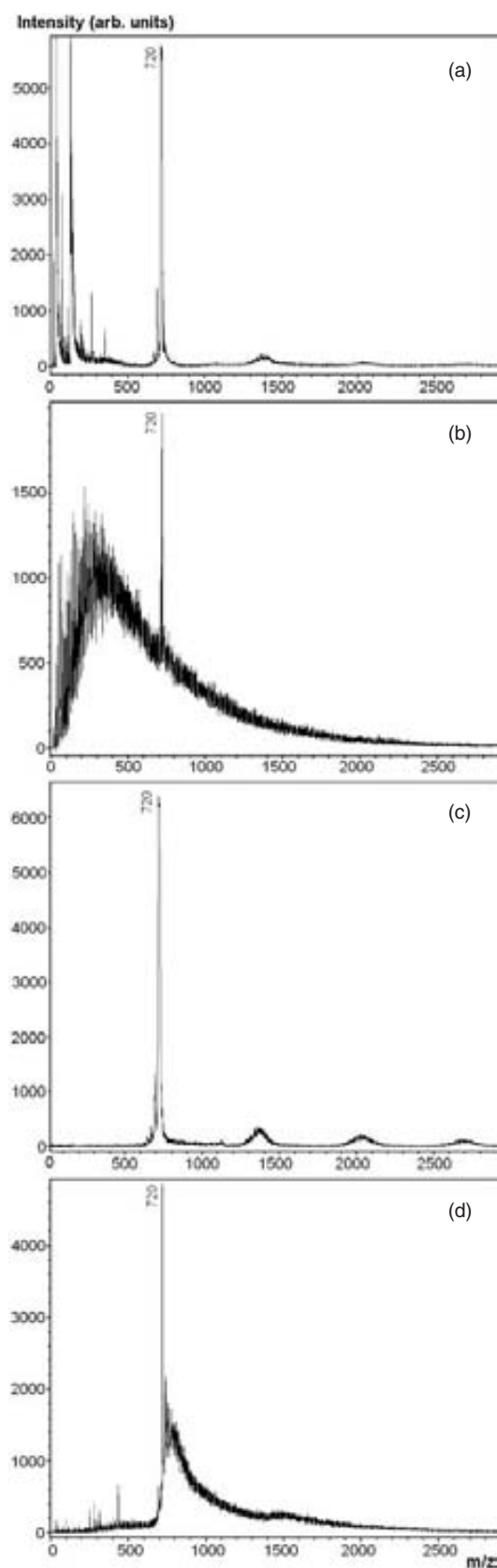


Fig. 2. Comparison of positive (a, b) and negative-ion (c, d) LDI-TOF mass spectra of pristine (a, c) and octane-1,8-dithiol-functionalized fullerene films (b, d) supported on Si(100).

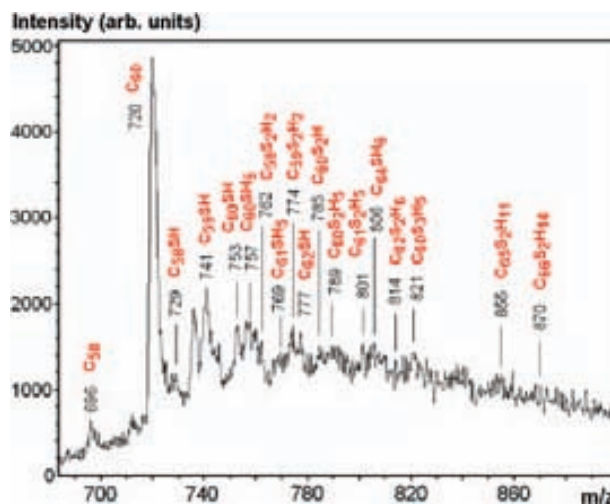


Fig. 3. Expanded negative-ion LDI-TOF mass spectrum (Fig. 2(d)) of silicon-supported C₆₀ thin film functionalized with octane-1,8-dithiol. The mass range shown comprises the most abundant fragment ions containing one C₆₀ unit (element formulae in red, with the corresponding *m/z* values in black).

FTIR spectra obtained for the Si-deposited thin films reacted with octane-1,8-dithiol, showed four characteristic bands of C₆₀ molecule at 525, 576, 1182 and 1428 cm⁻¹ (Fig. 5). In addition to those, we observed evident changes in the spectra of functionalized samples as compared to the spectra of pristine fullerene films: in particular, the

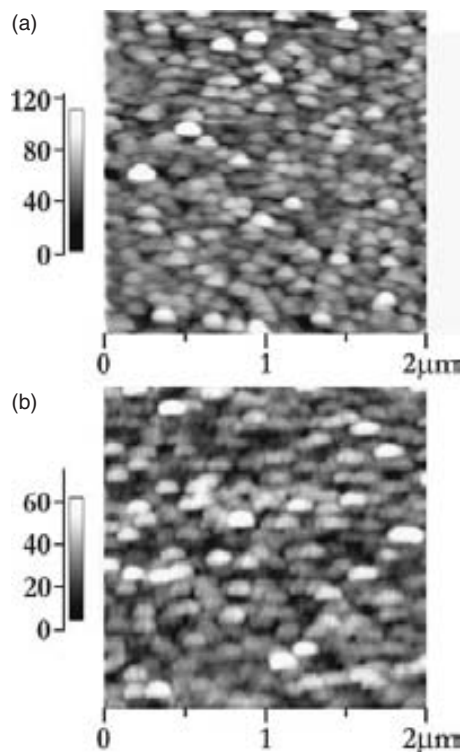


Fig. 4. AFM images of fullerene C₆₀ thin film deposited onto Si(100) substrate (a) before and (b) after the gas-phase reaction with octane-1,8-dithiol.

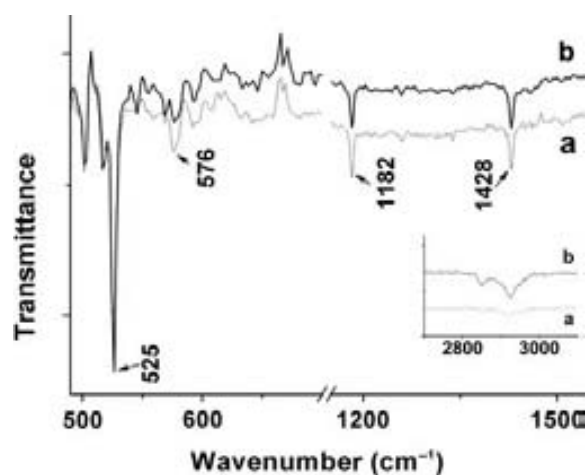


Fig. 5. FTIR spectra of the silicon-deposited fullerene film (a) before and (b) after their gas-phase treatment with octane-1,8-dithiol.

intensity of the peak at 576 cm⁻¹ notably decreased, and new bands appeared at 2800–3000 cm⁻¹. It is well known that the changes in the intensity of characteristic bands of C₆₀ cage occur due to the breaking its ideal structure and the appearance of *sp*³ hybridization. On the other hand, the new absorption observed at 2800–3000 cm⁻¹ is due to symmetrical and asymmetrical $\nu_{\text{C-H}}$ vibrations of the aliphatic chain of octane-1,8-dithiol.

The changes in C₆₀ molecular structure after the gas-phase treatment with dithiol are manifested in Raman spectra as well (Fig. 6). For a comparison of the spectroscopic results, we normalized all band intensities to Ag(2) peak (pentagonal pinch mode). The decreased intensity of two Raman-active modes Hg(7) and Hg(8) (at 1427 and 1564 cm⁻¹, respectively) can be associated with the changes in hybridization state of carbon atoms in C₆₀ molecule, covalently bonded to dithiol. Another big change is observed at low frequencies, namely, an increment in intensity of Ag(1) mode at 480 cm⁻¹, which is due to intermolecular interactions of fullerene cages.²³ The pentagonal pinch mode Ag(2) is always the

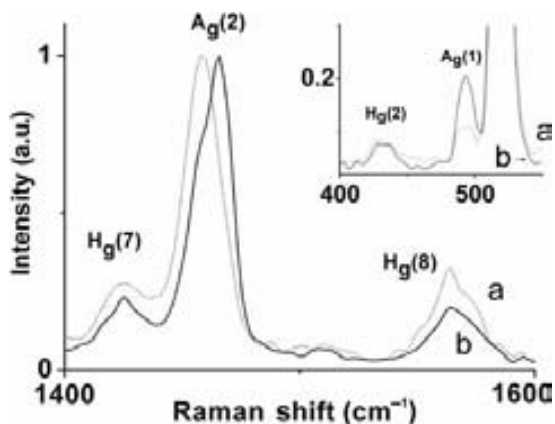


Fig. 6. Raman spectra of silicon-deposited fullerene film (a) before and (b) after the gas-phase reaction with octane-1,8-dithiol.

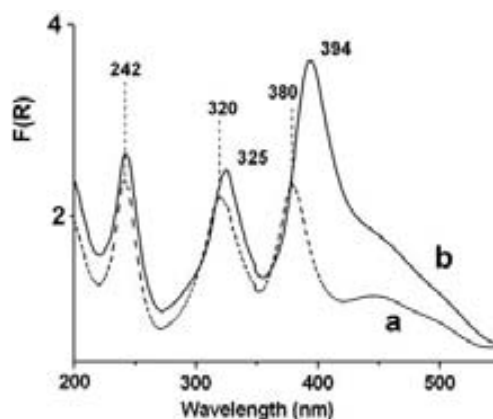


Fig. 7. UV-visible spectra of silicon-deposited C₆₀ film (a) before and (b) after their gas-phase functionalization with octane-1,8-dithiol.

most prominent feature in Raman spectra of C₆₀, and laser irradiance has strong effects on its position. At low irradiances, the maximum is found at 1468 cm⁻¹, whereas for higher irradiances this band shifts toward lower wavenumbers.²³ In our Raman studies we found this mode at 1467 cm⁻¹ for dithiol-functionalized film, being shifted to 1458 cm⁻¹ for pristine fullerene film. The latter value can be explained by the photooligomerization phenomenon in pristine C₆₀ films caused by laser beam, which was observed in LDI-TOF mass spectra. On the contrary, due to the presence of dithiol spacers between fullerene molecules, the functionalized films are not photosensitive.

The reaction of fullerene films with bifunctional dithiol modified their UV-visible spectra, as shown in Figure 7. We observed an increment in the intensities of all characteristic bands present between 200 and 500 nm, along with a slight red shift for the absorption maxima above 280 nm. A very notorious intensity increase of the band at 380–394 nm, related to the allowed dipole transitions $h_g, g_g \rightarrow t_{1g}$, indicated the appearance of higher energy transitions in covalently functionalized fullerene molecules.³³ According to Kazaoui et al.,³⁷ the feature around 450 nm is caused by the solid-state environment, and derives from a series of charge transfer states. The broadening of this band in functionalized films is apparently associated with an increment in transition between the highest occupied molecular orbital (HOMO) of one molecule to the lowest unoccupied state (LUMO), whose wave function derives from mixing of the molecular state with those of its next nearest neighbors.

The morphology of gold nanoparticles deposited onto pristine and dithiol-functionalized C₆₀ films, was studied by means of high-resolution transmission electron and scanning tunneling microscopy. For the convenience of HRTEM observations, we used fullerene films deposited onto TEM grids. Blank experiment with pristine C₆₀ films, performed using the same procedure as for the dithiol-functionalized samples, found only an insignificant number of Au nanoparticles (Figs. 8(a, b)). Some of them

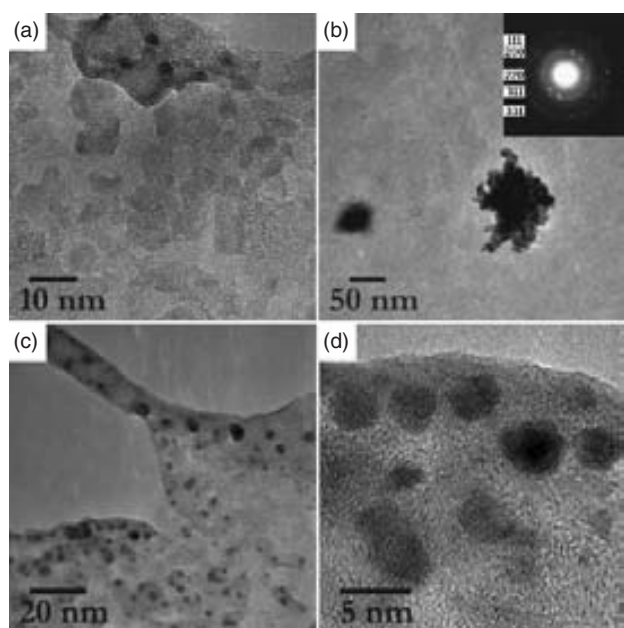


Fig. 8. Typical HRTEM images of Au nanoparticles deposited onto TEM grid-supported C₆₀ films: (a, b) pristine and (c, d) octane-1,8-dithiol-functionalized film. Inset shows selected area electron diffraction pattern for Au nanoparticles.

were single particles bigger than 50 nm, and others formed large agglomerates of an irregular shape (Fig. 8(b)). The interplanar distances obtained from the selected area electron diffraction patterns (exemplified in the inset in Fig. 8(b)), are 2.3641, 2.0710, 1.4527, 1.2375 and 0.9403 Å, being typical for fcc gold and corresponding to (111), (200), (220), (311) and (331) reflections. (Even though we did not observe Au nanoparticles

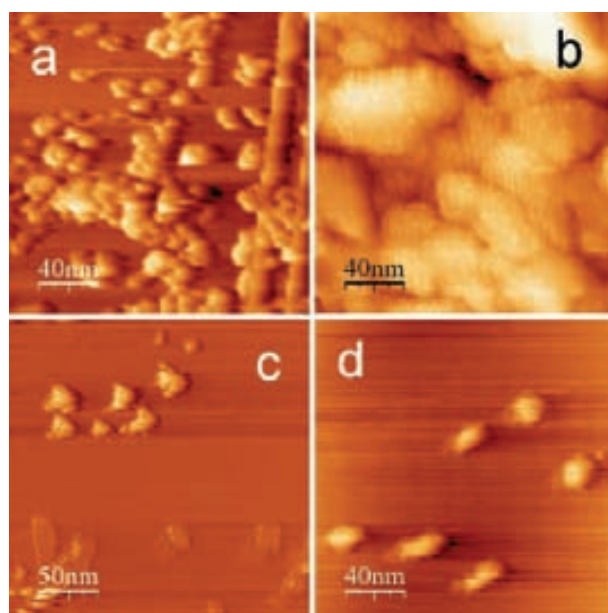


Fig. 9. Typical STM images of Au nanoparticles deposited onto HOPG-supported C₆₀ films: (a, b) pristine and (c, d) octane-1,8-dithiol-functionalized film.

of icosahedral and cubo-octahedral morphologies, we admit their presence on the fullerene films, like in the case of the gold decoration of carbon nanotubes surfaces, where a similar deposition technique was employed.²⁵) For octane-1,8-dithiol-functionalized films (Figs. 8(c, d)), the Au particle sizes exhibited a narrow dispersion. Besides that, the coverage was relatively uniform as compared to that for Au particles deposited onto pristine fullerene. The particles of about 5 nm in diameter were commonly observed on the dithiol-functionalized C₆₀ films.

The STM imaging data (samples deposited onto HOPG supports) are in a generally good agreement with HRTEM results. As it is evident from Figure 9, Au particles

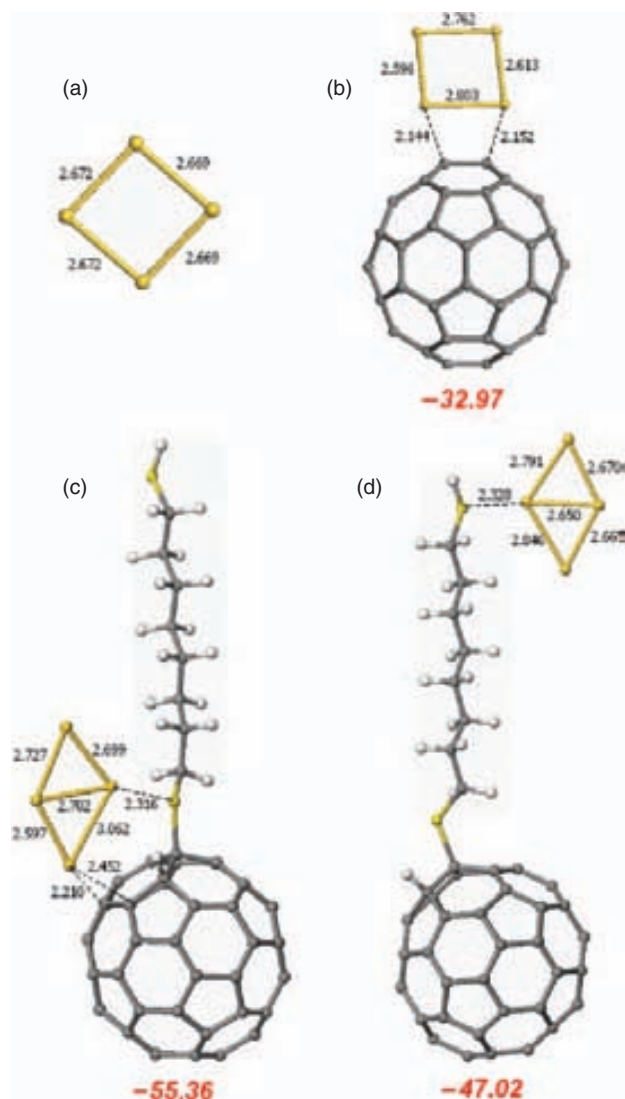


Fig. 10. Optimized geometries for the separated Au₄ cluster (a), and for its complexes with C₆₀ (b) and with the product of octane-1,8-dithiol monoaddition to C₆₀ (c, d; two isomers). Dashed lines show the coordination of Au atoms to carbon and nitrogen atoms of C₆₀ and its dithiol monoadduct. The values given are formation energies of the complexes (in red italics; in kcal mol⁻¹), Au—Au, Au—C and Au—S bond lengths (in Angstroms; values in black).

deposited onto pristine fullerene film tend to undergo strong coalescence (Fig. 9(a)), sometimes fully covering the surface with gold (Fig. 9(b)). In the case of dithiol-functionalized C₆₀ film, we also found several sites of this kind, which can be due to the nanoparticle accumulation on surface defects of graphite, as well as to moving some Au nanoparticles together with the STM tip. Nevertheless, their more typical morphology can be represented by the images in Figures 9(c, d), where the nanoparticles are well separated from each other and have a relatively narrow size distribution. The fact that they seem to be larger than according to HRTEM observations (Figs. 8(c, d)), of ca. 20 nm in diameter, can be explained by one or several of the following factors: other deposition technique (electrodeposition instead of the reduction with citric acid), a low resolution of our instrument, as well as by thermal drift and atmospheric contamination effects (since the STM imaging was performed under ambient temperature and atmosphere).

We believe that, contrary to pristine fullerene samples, the main factor allowing for the above narrow size distribution and coverage uniformity on dithiol-functionalized C₆₀ films is that Au nanoparticles are strongly chemically bonded to the surface and thus immobilized due to the presence of sulfur atoms as gold-binding centers. To confirm this attachment mechanism, we ran a series of DFT calculations (PBE/DNP theoretical level) of the geometry, energy and electronic characteristics of different gold–fullerene model systems. A cluster of four Au atoms (Fig. 10(a)) was selected to simulate a gold nanoparticle. Pristine fullerene film was represented by a single C₆₀ molecule, and the dithiol-functionalized film was modeled by the C₆₀(H)-S(CH₂)₈SH monoadduct, in which octane-1,8-dithiol was added on the energetically preferred 6,6 C—C bond of fullerene cage.³⁸ In the latter case, two gold-binding sites were examined: the S—C bridge and

dangling unreacted S—H functionality (Figs. 10(c), (d)). The resulting three Au₄–fullerene complexes were compared by optimizing their energies, calculating their formation energies and the shape of frontier orbitals.

As Figure 10(a) shows, the most stable geometry for Au₄ cluster is a nearly rhombic geometry, in agreement with the theoretical prediction by Ray.³⁹ Two bond lengths were obtained of 2.669 and 2.672 Å, with the distances between two opposite vertices of 3.678 and 3.869 Å. For the Au₄—C₆₀ complex (Fig. 10(b)), we observed that the Au₄ cluster geometry does not suffer any dramatic change, with minor variations in the Au—Au bond distances of around 0.1 Å. The resulting bond lengths become all different and vary between 2.596 and 2.803 Å; thus, the cluster symmetry is lost. The distances between two opposite vertices also change insignificantly and stabilize at 3.630 and 3.985 Å, that is, there is a slight elongation of the cluster. Two of Au atoms approach rather close to one of the 6,6 C—C bonds of fullerene, at 2.144 y 2.152 Å. The formation energy for Au₄—C₆₀ complex was calculated to be relatively high, of -32.97 kcal mol⁻¹.

For the dithiol derivative C₆₀(H)-S(CH₂)₈SH, we studied two isomeric complexes with gold, depending on whether Au₄ binding occurs on the S—C bridge (Fig. 10(c)) or on the dangling unreacted S—H functionality (Fig. 10(d)). In both cases, Au₄ clusters acquired an irregular and more elongated rhomboid geometry. In the S—C bridged complex, Au—Au bond lengths vary between 2.597 and 3.062 Å, and the distances between two opposite vertices are of 2.702 and 4.829 Å. The separations between gold atoms and carbon atoms of the closest 6,6 C—C bonds of fullerene cage (2.210 and 2.452 Å) are slightly longer than in the case of Au₄—C₆₀, but still short enough to qualify this binding mode as strong. This increase in separations is due to the presence of an additional coordination bonding of neighboring Au atom to the bridge sulfur atom,

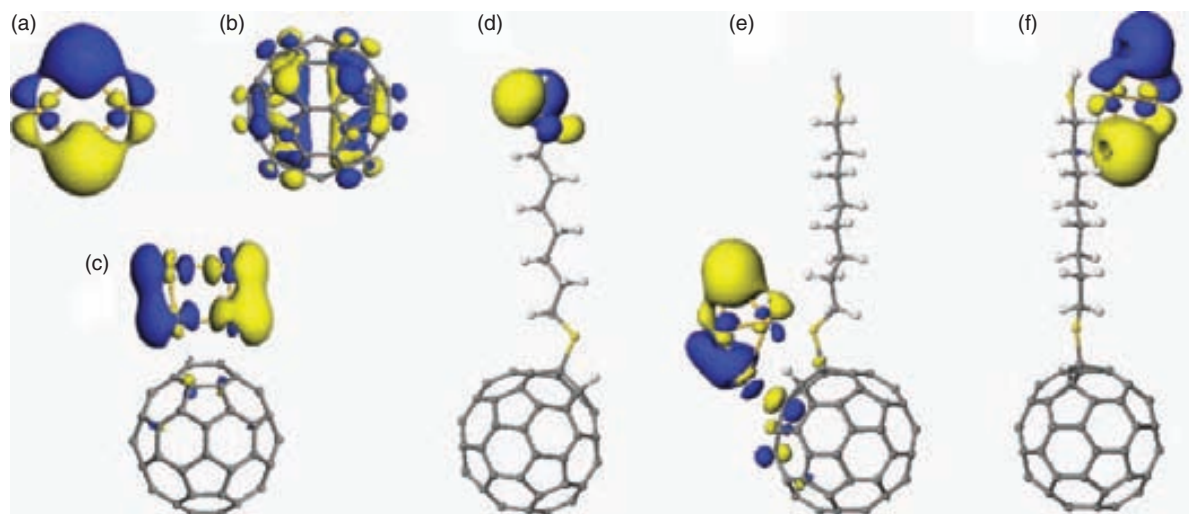


Fig. 11. HOMO structure (isosurfaces at 0.03 a.u.) for isolated Au₄ cluster (a), isolated C₆₀ (b), Au₄—C₆₀ complex (c), isolated C₆₀(H)-S(CH₂)₈SH monoadduct (d), and its two isomeric complexes with Au₄ (e and f).

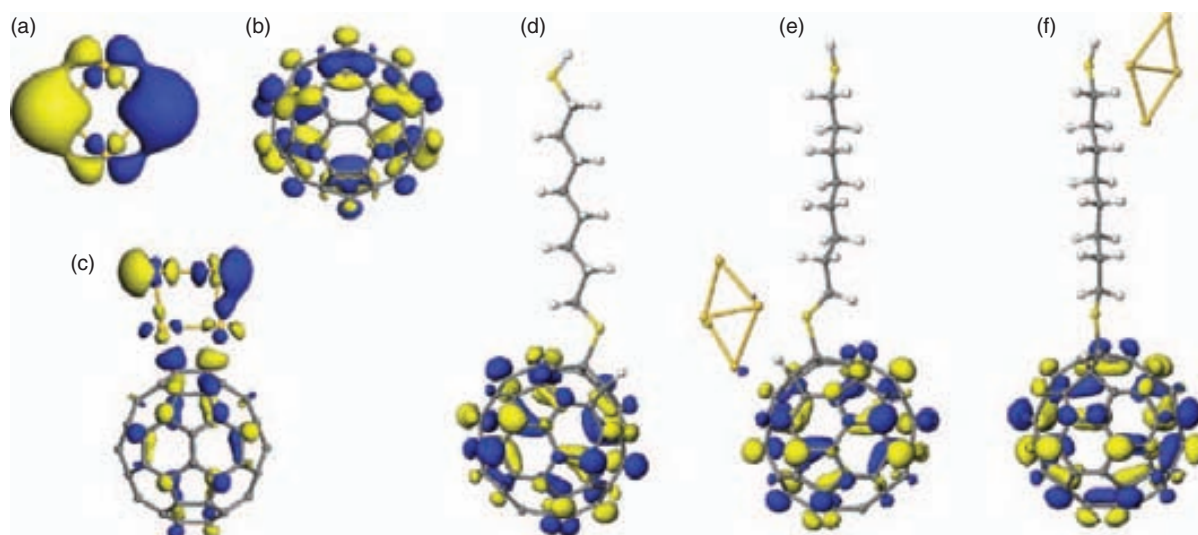


Fig. 12. LUMO structure (isosurfaces at 0.03 a.u.) for isolated Au₄ cluster (a), isolated C₆₀ (b), Au₄-C₆₀ complex (c), isolated C₆₀(H)-(CH₂)₈SH monoadduct (d), and its two isomeric complexes with Au₄ (e and f). Molecular orientation is kept the same as in Figure 11, to facilitate comparison.

at 2.316 Å. In the second isomeric complex (with the participation of unreacted thiol group; Fig. 10(d)), the corresponding Au-S distance remains almost the same (2.328 Å), but no complexation is possible with C₆₀ cage. Au-Au bond lengths are of 2.650 to 2.846 Å, and the distances between two opposite vertices are of 2.650 and 4.795 Å. The existence of only one coordination mode between Au₄ and C₆₀(H)-(CH₂)₈SH in the second complex results in a weaker binding as compared to the first isomer: the calculated formation energies are -47.02 and -55.36 kcal mol⁻¹, respectively. Nevertheless, in both cases the interaction is stronger than for pristine fullerene, due to a high affinity of gold atoms to sulfur.

The calculated shape of HOMO orbitals is presented in Figure 11. With the exception of isolated C₆₀ (Fig. 11(b)), which does not contain gold atoms, HOMO is localized entirely or almost entirely on the gold cluster (as a result of its higher reactivity toward electrophilic reagents). It is interesting to comment on that in terms of HOMO shape, the interaction of Au₄ with either sulfur atom turns to be weaker than that with the fullerene cage: while no HOMO transfer to C₆₀ is observed for the second isomeric complex with C₆₀(H)-(CH₂)₈SH (Fig. 11(f)), such transfer is very considerable for the first isomer (Fig. 11(e)) and noticeable for Au₄-C₆₀ complex (Fig. 11(c)). As to LUMOs, they were expected to be localized on the fullerene cage, due to its reactivity toward nucleophiles. This was indeed the case in all three gold complexes (Figs. 12(c), (e), (f)). However in addition to that, a large fraction of LUMO in Au₄-C₆₀ was found to be distributed over the gold cluster (Fig. 12(c)). This finding correlates well with the extension of HOMO from Au₄ onto C₆₀ mentioned above (Fig. 11(c)), both phenomena pointing to a strong electronic coupling between the two interacting components.

4. CONCLUSIONS

The solvent-free functionalization with octane-1,8-dithiol at ca. 140 °C was employed for the covalent cross-linking of C₆₀ thin films. The formation of a polymer was directly proved by means of LDI-TOF mass spectra, in which we observed the cleavage of fullerene-dithiol polymer at different bonds. Compared to the spectra of pristine C₆₀ films, the FTIR, Raman and UV-visible spectra of dithiol-functionalized fullerene exhibited new features, which indicated the formation of new covalent bonds and the appearance of *sp*³ hybridization. We also demonstrated that the dithiol functionalization is a convenient way to prepare fullerene-based supports for a stable and homogeneous deposition of gold nanoparticles of ca. 5-nm average diameter (according to HRTEM imaging), through a strong coordination bonding between Au atoms and sulfur donor atoms of the functionalized fullerene. The latter binding mechanism was supported by density functional theory calculations at the PBE/DNP level of theory.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN101906 and -IN100107) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated. Vladimir A. Basiuk and Elena V. Basiuk also thank DGAPA UNAM for supporting their sabbatical leave at the University of New South Wales.

References and Notes

1. L. Forró and L. Mihály, *Rep. Prog. Phys.* 64, 649 (2001).
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego (1996), p. 965.

3. D. M. Guldi, *Spectrum* 16, 8 (2003).
4. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. M. Rao, and P. C. Eklund, *Synth. Metals* 78, 313 (1996).
5. M. K. Kelly, P. Etchegoin, and D. Fuchs, *Phys. Rev. B* 46, 4963 (1992).
6. S. M. Shih, W. F. Su, Y. J. Lin, C. S. Wu, and C. D. Chen, *Langmuir* 18, 3332 (2002).
7. P. K. Sudeep, B. I. Ipe, K. G. Thomas, M. V. George, S. Barazzouk, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *Nano Lett.* 2, 29 (2002).
8. J. Maxwell, P. A. Bruhwiler, A. Nilsson, N. Martensson, and P. Rudolf, *Phys. Rev. B* 49, 10717 (1994).
9. J. E. Rowe, P. Rudolf, L. H. Tjeng, R. A. Malic, G. Meigs, C. T. Chen, J. Chen, and E. W. Plummer, *Int. J. Mod. Phys. B* 6, 3909 (1992).
10. M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudolf, and R. E. Palmer, *Phys. Rev. B* 51, 10039 (1995).
11. J. Maxwell, P. A. Bruhwiler, S. Andersson, D. Arvantis, B. Hemnas, O. Karis, D. C. Mancini, N. Martensson, S. M. Gray, M. K. J. Johansson, and L. S. O. Johansson, *Phys. Rev. B* 52, 5546 (1995).
12. C. Cepek, A. Goldoni, and S. Modesti, *Phys. Rev. B* 53, 7466 (1996).
13. M. J. Hostetler, J. J. Stokes, and R. W. Murray, *Langmuir* 12, 3604 (1996).
14. L. Strong and G. M. Whitesides, *Langmuir* 4, 546 (1988).
15. W. B. Caldwell and C. A. Mirkin, *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications*, edited by S. Yoshimura and R. P. H. Chang, Springer, Berlin (1998), p. 177.
16. R. R. Sahoo and A. Patnaik, *J. Coll. Interface Sci.* 268, 43 (2003).
17. Y. S. Shon, K. F. Kelly, N. J. Halas, and T. R. Lee, *Langmuir* 15, 5329 (1999).
18. H. G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, and P. Oelhafen, *Phys. Rev. Lett.* 87, 276401 (2001).
19. O. Cheshnovsky, K. J. Taylor, J. Conceicao, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1785 (1990).
20. H. Fujihara and H. Nakai, *Langmuir* 17, 6393 (2001).
21. F. Lu, S. Xiao, Y. Li, Y. Song, H. Liu, H. Li, J. Zhuang, Y. Liu, L. Gan, and D. Zhu, *Inorg. Chem. Comm.* 7, 960 (2004).
22. F. Deng, Y. Yang, S. Hwang, Y. S. Shon, and S. Chen, *Anal. Chem.* 76, 6102 (2004).
23. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61, 20 (2000).
24. H. Kröger, P. Reinke, M. Büttner, and P. Oelhafen, *J. Chem. Phys.* 123, 114706 (2005).
25. R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 109, 16290 (2005).
26. Q. Wang and A. E. Ostafin, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch CA (2004), Vol. 5, p. 475.
27. P. Reinke and P. Oelhafen, *Phys. Rev. B* 71, 045420 (2005).
28. M. Abel, A. Dimitriev, R. Fasel, N. Lin, J. V. Barth, and K. Kern, *Phys. Rev. B* 67, 245407 (2003).
29. M. Grobis, X. Lu, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. B* 66, 161408 (2002).
30. Klyachko and D. M. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, 1295 (1997).
31. K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi, and K. Matsushige, *Appl. Surf. Sci.* 157, 228 (2000).
32. M. J. Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D. Q. Yang, K. N. Piyakis, and E. Sacher, *J. Phys. Chem. B* 109, 9703 (2005).
33. V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najarro, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 3563 (2007).
34. E. V. Basiuk, I. Puente-Lee, J. L. Claudio-Sánchez, and V. A. Basiuk, *Mater. Lett.* 60, 3741 (2006).
35. J. Hu, J. Shi, S. Li, Y. Qin, Z. X. Guo, Y. Song, and D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* 401, 352 (2005).
36. M. Talarico, G. Carbone, R. Barberi, and A. Golemme, *Appl. Phys. Lett.* 85, 528 (2004).
37. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H. J. Byrne, A. Eilmes, and P. Petelenz, *Phys. Rev. B* 58, 7689 (1998).
38. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. P. Shabel'nikov, V. G. Golovaty, J. O. Flores, and J. M. Saniger, *Carbon* 41, 2339 (2003).
39. A. K. Ray, *Comp. Mater. Sci.* 25, 279 (2002).

Received: 7 September 2007. Revised/Accepted: 21 November 2007.

Fullerene C₆₀–Silver Nanoparticles Hybrid Structures: Optical and Photoelectric Characterization

N. L. Dmitruk¹, O. Yu. Borkovskaya¹, S. V. Mamykin¹, D. O. Naumenko¹, N. I. Berezovska^{1,2},
I. M. Dmitruk², V. Meza-Laguna³, E. Alvarez-Zauco³, and E. V. Basiuk^{3,4,*}

¹Institute for Physics of Semiconductors, National Academy of Sciences of Ukraine, 45 Nauki Prospect, Kyiv 03028, Ukraine

²National Taras Shevchenko University of Kyiv, 2 Glushkova Prospect, Kyiv 03022, Ukraine

³Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México, D.F., Mexico

⁴School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, Australia

A detailed optical and photoelectric characterization of pristine fullerene C₆₀ films deposited onto *n*-silicon substrates (C₆₀/Si), C₆₀ films crosslinked by means of the solvent-free chemical functionalization with 1,8-diaminooctane (C₆₀-DA/Si), and the pristine and crosslinked films decorated with silver nanoparticles (C₆₀-Ag/Si and C₆₀-DA-Ag/Si), was carried out. The reflectance spectra obtained allowed to calculate the absorption coefficient ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) spectral dependencies and the spectra of light transmittance in layered barrier structures metal(Au)/fullerene/Si. Photoelectric properties of the films were investigated as well. The experimentally measured values of band gap were in a good agreement with mobility gap values (2.3 ± 0.1 eV). The decoration of fullerene films (both pristine and chemically crosslinked) with silver nanoparticles did not change the photocurrent spectra as compared to those for undecorated fullerene films, but lowered the values of internal quantum efficiency Q_{int} . The photocurrent generated in fullerene/Si heterostructure, showed a maximum value at $\lambda \sim 450$ nm ($Q_{int\ max} \approx 0.25$ for decorated and undecorated C₆₀-DA/Si films), and it was higher for the samples based on pristine C₆₀ films, in accordance with their higher absorption coefficient. Diminishing of Q_{int} for C₆₀-DA/Si and C₆₀-DA-Ag/Si films was observed for the spectral range of photocurrent generated in Si layer. The analysis of dark current–voltage characteristics showed that the barrier properties differ insignificantly, though a certain increase of series resistance was observed for the C₆₀-DA/Si samples.

Keywords: Fullerene C₆₀, Thin Films, Silver Nanoparticles, 1,8-Diaminooctane, Characterization, Optical, Photoelectric.

1. INTRODUCTION

In the development of a new generation of nanodevices, the fabrication of controlled superstructures on various solid supports by specific adsorption or self-assembling techniques, is the subject of a growing and systematic research effort. One of the techniques widely employed involves the organization of nanoparticle arrays of different nature.¹ Among the nanoparticles of noble metals, silver particles are of particular interest for micro- and nanoelectronic applications, since the surface plasmon resonance energy of Ag is located far from the interband transition energy.^{2–7} One of the challenges in this area is that the small size and precision of electronic components in new devices require the synthesis of metallic

particles as small in diameter as possible.^{8,9} The possibility of functionalization of metal nanoparticle surfaces with organic molecules was found very useful in the design of nano-sizes light harvesting assemblies. Different organic crosslinkers employed for this purpose resulted to be very attractive for the formation of covalently linked hybrid superstructures, where the interparticle distance can be achieved by using crosslinking molecules with spacers of a variable length, which in turn influences the conductivity.¹

The discovery of high-temperature superconductivity in alkali metal-doped fullerenes generated a considerable interest in fullerene-based materials (especially in the form of thin films) for the development of new electrode materials and light energy conversion devices.^{10–16} For example, silver nanoparticles/C₆₀/silver film was suggested as a new very efficient surface-enhanced Raman scattering (SERS)

*Author to whom correspondence should be addressed.

system.¹⁷ Taylor and co-workers¹⁸ deposited silver onto a Si(111)-supported C₆₀ monolayer and studied the formation of nanoscale clusters that donate a minimal charge to the adsorbed fullerene molecules. A low doping level of the C₆₀ monolayer lead to a slow rate of Ag cluster neutralization followed by the emission of a photoelectron, resulting in a significant shift of the cluster Fermi level and valence band features to a higher binding energy.¹⁹ In view of the above and other related works, studies of the adsorption behavior and charge transfer interactions of fullerene with metal surfaces became of crucial importance for the determination of optical and electronic properties of the fullerene thin films.^{20–24} On the other hand, the progress in such new metal/fullerene materials strongly relies on the development of new versatile and broad preparative methodologies.

In our previous study²⁵ we applied the direct solvent-free functionalization of fullerene C₆₀ with an aliphatic bifunctional amine (1,8-diaminooctane) to prepare chemically crosslinked C₆₀ thin films capable of binding silver nanoparticles. The highest photoluminescence (PL) efficiency and light transmittance, and at the same time the lowest diode photocurrent, were observed for the chemically crosslinked C₆₀ films,²⁶ thus making related materials interesting objects for further optoelectronic studies.

To afford new relevant data, in the present work we performed a detailed optical and photoelectric characterization of a series of pristine and chemically functionalized fullerene specimens, based on the C₆₀ films grown on *n*-silicon substrates, namely of (i) pristine fullerene films (referred to as C₆₀/Si), (ii) 1,8-diaminooctane – crosslinked C₆₀ films (C₆₀-DA/Si), (iii) pristine films decorated with Ag nanoparticles (C₆₀-Ag/Si), and (iv) crosslinked films decorated with Ag nanoparticles (C₆₀-DA-Ag/Si).

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

Fullerene C₆₀ powder (from MER Corp., 99.5% purity), 1,8-diaminooctane (Aldrich, 98% purity), silver nitrate AgNO₃ (Aldrich), citric acid (Baker) and 2-propanol (Aldrich) were used as received.

2.2. Fullerene Films Deposition and Functionalization

Silicon (100) wafers were used as the substrates for fullerene C₆₀ deposition by sublimation (same as physical vapor deposition, PVD). The deposition was performed in a vacuum chamber at a pressure of 6.2×10^{-6} Torr, without heating the substrates. The average film thickness obtained was about 120 nm.

For the gas-phase functionalization, the samples were taken out from the vacuum sublimation chamber and immediately degassed at low vacuum at 120 °C for 30 min using a custom-made Pyrex manifold.²⁵ Then 5 mg of

1,8-diaminooctane were added directly to the reactor bottom, avoiding direct contact with the sample. The gas-phase reaction was carried out at a pressure of ca. 1 Torr and a temperature of about 150 °C for 2 h, as was described previously.²⁵ The high derivatization temperature not only facilitates the reaction, but also helps to minimize the amount of diamine and humidity physically adsorbed on the sample.

2.3. Silver Nanoparticles Deposition

The nanoparticle deposition is based on the reduction of AgNO₃ with citric acid, as described elsewhere.^{25, 27} In a typical experiment, the fullerene samples were placed into 10 ml of 2-propanol. Then two solutions, one of 8.5 mg of AgNO₃ in 10 ml of 2-propanol and another one of 19.2 mg of citric acid in 10 ml of 2-propanol, were simultaneously added dropwise while the reaction system was vigorously stirred at room temperature for 30 to 60 min. After finishing the deposition process, the samples were washed with 2-propanol, dried and stored under vacuum at room temperature. For high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies of the fullerene materials decorated with Ag nanoparticles, the fullerene films were deposited onto standard TEM grids with collodion support. The resulting samples were carefully treated by 1,8-diaminooctane vapor followed by silver deposition, according to the procedures described above.

2.4. Optical and Photoelectric Characterization

A comparative optical and photoelectric characterization of the Si-supported fullerene films, namely pristine (C₆₀/Si), C₆₀ crosslinked with 1,8-diaminooctane (C₆₀-DA/Si), as well as the above samples after decoration with silver nanoparticles (C₆₀-Ag/Si and C₆₀-DA-Ag/Si, respectively) was carried out at room temperature in air. To characterize photoelectric properties of the fullerene/Si heterostructures, photodiodes were fabricated by PVD of a semitransparent gold electrode layer (22.7 nm thickness) through an opaque mask (opening diameter of 1.3 mm) onto pristine and functionalized C₆₀ films, and by making an ohmic contact to the rear side of Si substrate. These samples are referred to as metal(Au)/C₆₀/Si, metal(Au)/C₆₀-DA/Si, metal(Au)/C₆₀-Ag/Si, and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si. The reflectance spectra were measured in the wavelength range of $\lambda = 400\text{--}1000$ nm at variable angles of incidence of *p* and *s*-polarized light. Fitting of them into theoretical curves, calculated within the framework of a one-layer model for pristine or functionalized C₆₀ films, allowed to determine the fullerene layer thickness and its optical parameters (refractive index *n*, extinction coefficient *k*, and frequency-dependent complex refractive index $\tilde{n} = n - ik$). Based on the above data, spectral dependencies of the absorption coefficient ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) and the

spectra of light transmittance in layered barrier structures metal(Au)/fullerene/Si were obtained.

2.5. Analytical Instruments

Raman spectra were recorded by using a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman instrument ($\lambda = 532$ nm), in air at an atmospheric pressure of 560 Torr and room temperature. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded by using a Nicolet 55X FTIR spectrophotometer under the same conditions. Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was carried out on a JEOL JSM-5900 instrument operating at 20 kV. HRTEM observations were carried out on a JEOL FEG 2010 transmission electron microscope. UV-visible spectra were recorded on a Cary 500 spectrophotometer in diffuse reflectance mode. The spectra of photoluminescence (PL) were measured using grating spectrometer MDR-3 with FEU-100 photomultiplier detector at room temperature and 77 K. The PL excitation was performed with the 488 nm line of an argon ion laser.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As was described in detail in our previous report,²⁵ the 1,8-diaminooctane treatment reduced the solubility of fullerene films due to the formation of new covalent bonds between C₆₀ cages and diamine spacers. FTIR and Raman spectra exhibited evident changes, first of all, an intensity decrease for all characteristic fullerene bands (especially in Raman spectra, due to changes in the hybridization state of carbon atoms in C₆₀). In addition to that, a series of new bands were found in the FTIR spectrum, corresponding to vibrations of 1,8-diaminooctane moieties.²⁵

Figure 1 shows a comparison of FTIR and Raman spectra for pristine and diamine-crosslinked films with

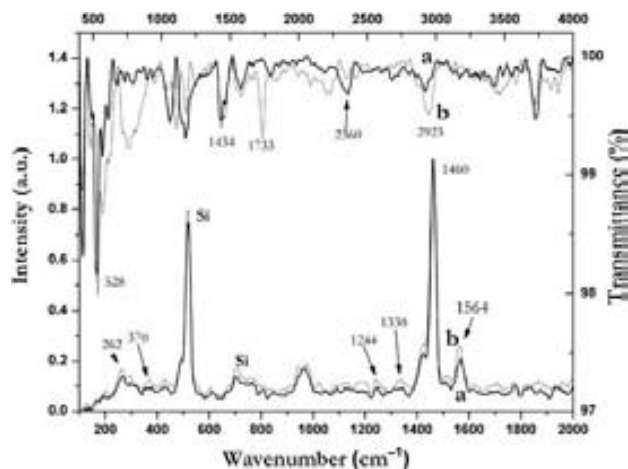


Fig. 1. FTIR (above, right axis) and Raman spectra (below, left axis) of the fullerene films with deposited Ag nanoparticles: (a) pristine fullerene film (C₆₀-Ag/Si), and (b) 1,8-diaminooctane-crosslinked film (C₆₀-DA-Ag/Si).

deposited Ag nanoparticles. Both FTIR spectra exhibit the bands at 1033 cm⁻¹ corresponding to Ag clusters. The absorption around 1400 and 3450 cm⁻¹ can be attributed to the presence of AgNO₃, which was not reduced during the reaction with citric acid.²⁸ In Raman spectra of both fullerene films, two representative bands due to silver nanoparticles were found at 1244 and 1338 cm⁻¹ (Ref. [29]). These bands are slightly more intense for the diamine-functionalized C₆₀ film, apparently because of a more uniform and dense coverage with silver particles as compared to that on the pristine fullerene sample.

A morphological analysis of the fullerene films with deposited silver nanoparticles was carried out by means of SEM and HRTEM techniques; the elemental composition of the clusters was confirmed by EDS analysis (Fig. 2(c)). SEM imaging showed substantial differences between the Ag nanoparticles deposited onto pristine (Fig. 2(a)) and the diamine-functionalized C₆₀ films (Fig. 2(b)). In the first case, the deposited particles agglomerate as big clusters with a non-uniform distribution over the film

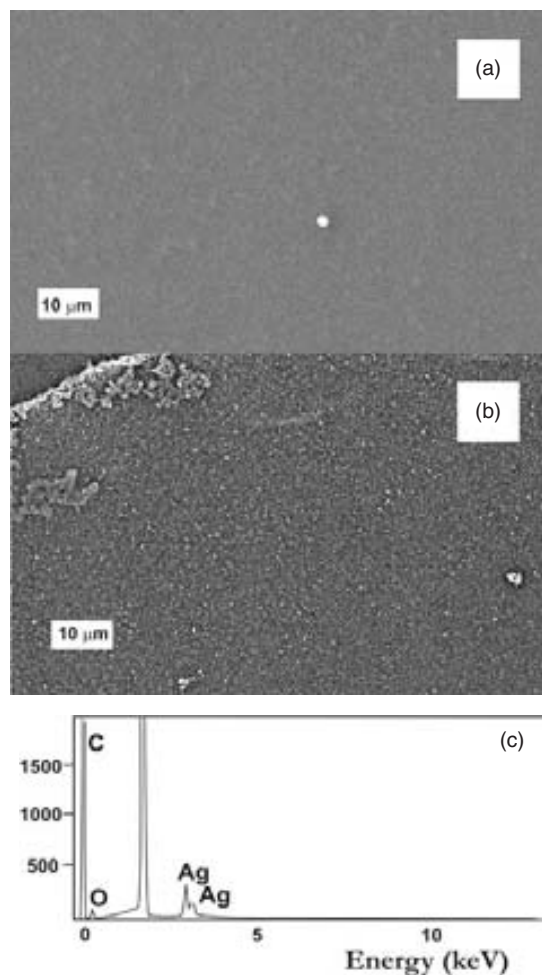


Fig. 2. SEM images of the fullerene films with deposited Ag nanoparticles: (a) pristine film (C₆₀-Ag/Si), and (b) 1,8-diaminooctane-functionalized film (C₆₀-DA-Ag/Si), (c) a representative EDS spectrum (for C₆₀-DA-Ag/Si).

surface. Despite of the pristine C₆₀ film provides numerous nucleation centers for the silver particles deposition, the coverage turns to be inhomogenous as a result of significant surface mobility and coalescence of the newly formed nuclei giving rise to the growth of big clusters.^{25,27} On the other hand, the diamine-crosslinked C₆₀ film exhibits a more uniform surface coverage with silver clusters (Fig. 2(b)), due to the incorporation, during chemical functionalization, of nitrogen atoms as fixed nucleation sites for silver nanoparticles. In this way, the crosslinking with 1,8-diaminooctane molecules inhibits the particle coalescence during the deposition process, providing their more homogeneous distribution.

The differences in Ag nanoparticle size and shape are better seen from the HRTEM images shown in Figure 3. The reaction time for the AgNO₃ reduction with citric acid

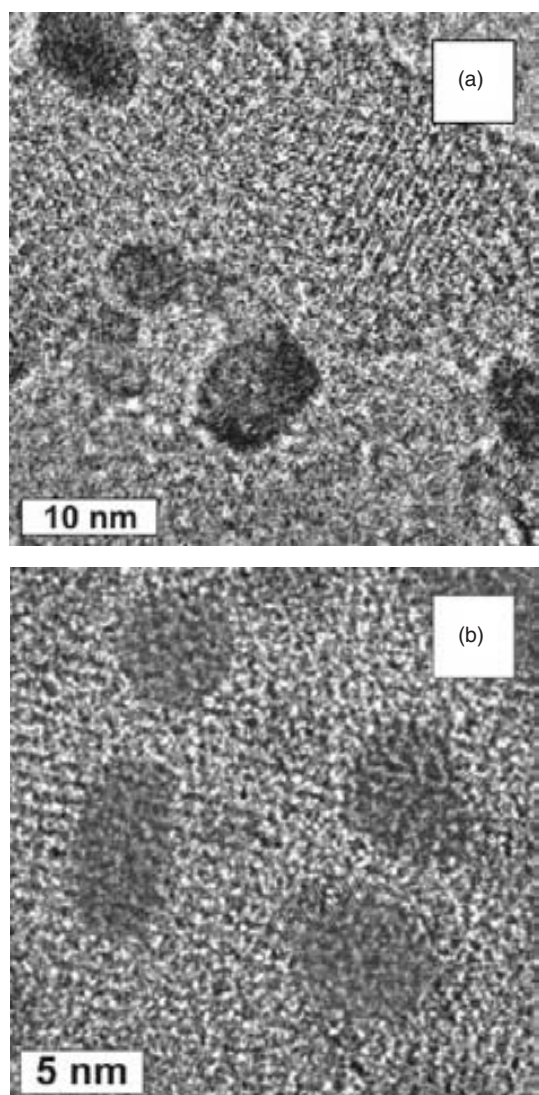


Fig. 3. HRTEM images of the fullerene films with deposited Ag nanoparticles: (a) pristine film (C₆₀-Ag/Si), and (b) 1,8-diaminooctane-functionalized film (C₆₀-DA-Ag/Si).

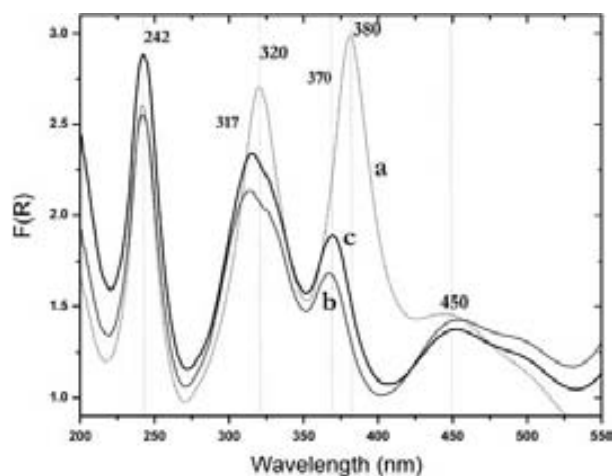


Fig. 4. UV-Visible spectra of fullerene films: (a) pristine film (C₆₀/Si), (b) pristine film with deposited Ag nanoparticles (C₆₀-Ag/Si), and (c) 1,8-diaminooctane-functionalized film with deposited Ag nanoparticles (C₆₀-DA-Ag/Si).

was optimized in order to obtain an average Ag nanoparticle size of around 5-nm typical diameter (HRTEM image in Fig. 3(b)) at the diamine-functionalized films. In the case of Ag particles deposited onto pristine C₆₀ film (Fig. 3(a)), the surface coverage was non-uniform, with the presence of silver clusters of an irregular shape and of widely variable size.

The UV-visible spectrum (Fig. (4)) showed a slight blue shift for the bands at 320 and 380 nm for both pristine and 1,8-diaminooctane-functionalized C₆₀ films with deposited Ag nanoparticles. This phenomenon was reported previously by others research groups for chemically modified fullerenes.^{30,31} In addition to that, we observed a very similar UV-visible spectral feature in our previous study of the diamine-crosslinked C₆₀ films,²⁵ without silver nanoparticles. In the present case, we also found an intensity decrease for the band around 450 nm for the diamine-functionalized film decorated with Ag nanoparticles, whereas the Ag-decorated pristine film did not present such a noticeable change. Since, according to Kasaoui et al.,³² the feature at 450 nm results from the solid state environment, for our particular case these changes could be attributed to the cross-linking by diamine molecules.

The calculated absorption coefficient spectra for the silicon supported C₆₀ films, obtained from measuring their reflectance spectra, are shown in Figure 5(a). As it is seen, the absorption coefficient spectra for pristine and 1,8-diaminooctane treated C₆₀ films nearly coincide. Both have a maximum at about 450 nm. The Ag treatment decreases its height (and even transforms this band into a shoulder in the case of C₆₀-DA-Ag/Si), but increases the entire α background in the wavelength region of $\lambda > 550$ nm. Figure 5(b) presents the spectral dependencies of α plotted in coordinates $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus $h\nu$ for C₆₀/Si and C₆₀-Ag/Si samples. Their linear parts correspond to

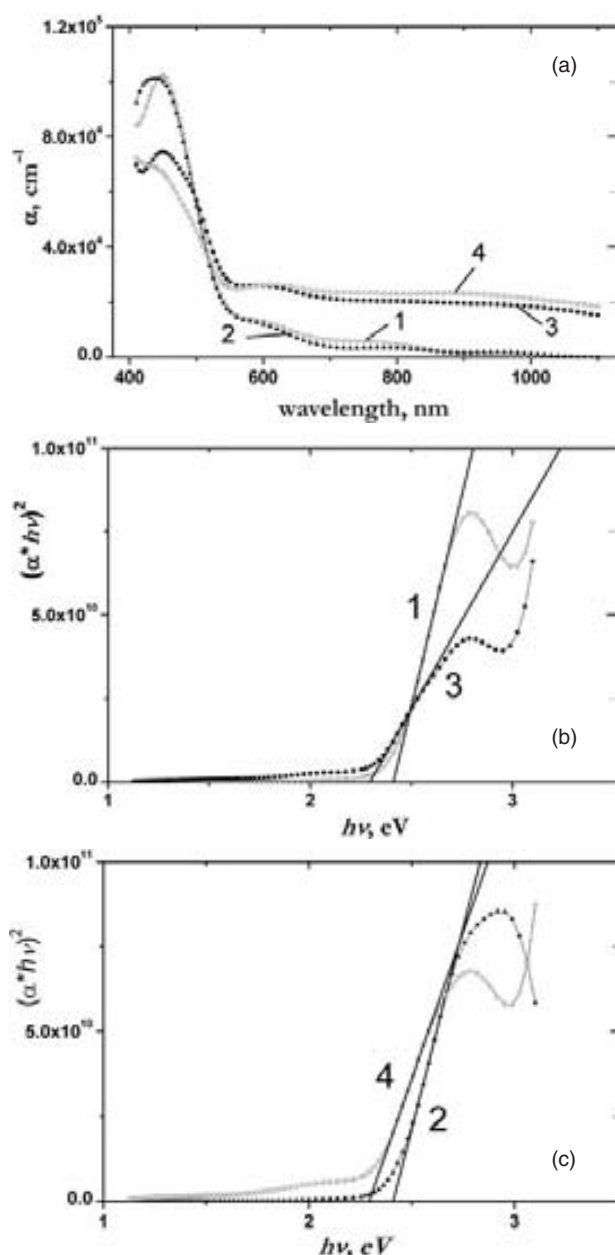


Fig. 5. Spectra of the light absorption coefficients α (a) and the corresponding plots $(\alpha \cdot hv)^2$ versus hv (b,c) for C₆₀/Si (1), C₆₀-DA/Si (2), C₆₀-Ag/Si (3), and C₆₀-DA-Ag/Si (4) films.

direct band-to-band transitions. The intercepts of these lines on the hv axis give directly the band gap values (summarized in Table I), which are in a good agreement with mobility gap values (2.3 ± 0.1 eV), reported by other research groups.^{33,34} At it can be seen, the band gap values for the pristine and 1,8-diaminooctane-functionalized C₆₀ films coincide within the experimental error, however the decoration of both C₆₀/Si and C₆₀-DA/Si with silver nanoparticles decreases these values by about 0.1 eV.

To characterize optical properties of metal(Au)/fullerene/Si films, the spectra of light transmittance through the Au electrode layer into fullerene (referred to as

Table I. Layer thickness and band gap for the pristine and chemically functionalized fullerene specimens, based on the C₆₀ films grown on *n*-silicon substrate.

Sample	C ₆₀ layer thickness, (nm)	Band gap, (eV)
C ₆₀ /Si	116.5	2.41
C ₆₀ -DA/Si	112.7	2.41
C ₆₀ -Ag/Si	116.5	2.29
C ₆₀ -DA-Ag/Si	111.7	2.29

T_1) and through metal(Au)/fullerene layer into Si (referred to as T_2) were calculated (Fig. 6). It is seen that T_1 is much higher than T_2 in the region of $\lambda < 500$ nm where the α value for fullerene layer is maximal. T_1/T_2 has a maximum value at $\lambda \approx 450$ nm, which is ca. 3.5 for C₆₀/Si and C₆₀-DA/Si, and about 2.6 for C₆₀-Ag/Si and C₆₀-DA-Ag/Si. This result will be taken into account for further computations and analysis of internal quantum efficiencies for the films under the study.

The spectra of photoluminescence at 77 K are shown in Figure 7. As for the room temperature PL, they exhibit wide and generally structureless asymmetric bands, whose intensity is larger for pristine C₆₀/Si and C₆₀-DA/Si, and strongly decreases for C₆₀-DA-Ag/Si and especially for C₆₀-Ag/Si. In other words, PL increases as a result of the 1,8-diaminooctane functionalization, but dramatically decreases after the decoration with silver nanoparticles. The bands in all these PL spectra strongly overlap. Fitting of the PL spectra with a sum of Gaussian functions $I_{\text{PL}} = \sum A_i \cdot \exp[-(x - x_i)^2/2w_i^2]$ allows to determine both the spectral position (x_i) and intensity (A_i) of these bands more correctly (Fig. 8 and Table II). The band positions are very close to the values reported for pristine C₆₀ films measured at 100 K³⁵ and 80 K.³⁶ A slight red shift of PL bands is observed for C₆₀-DA/Si film relative to the pristine one, which is characteristic for photopolymerized C₆₀

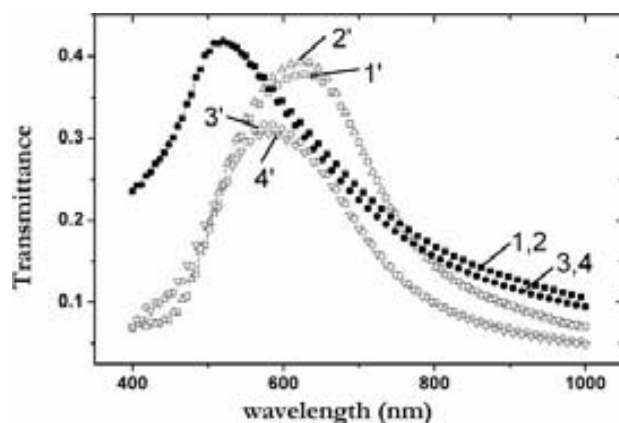


Fig. 6. Spectra of light transmittance through the Au electrode layer T_1 (1–4) and through the metal(Au)/fullerene layer T_2 (1'–4') for metal(Au)/C₆₀/Si (1 and 1'), metal(Au)/C₆₀-DA/Si (2 and 2'), metal(Au)/C₆₀-Ag/Si (3 and 3'), and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si (4 and 4') films.

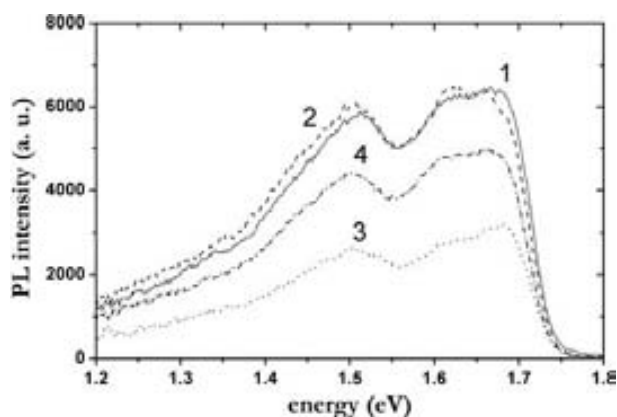


Fig. 7. Photoluminescence spectra at 77 K for C₆₀/Si (1), C₆₀-DA/Si (2), C₆₀-Ag/Si (3), C₆₀-DA-Ag/Si (4) films.

(Refs. [35–37]) and is consistent with our earlier results for photopolymerized and chemically-crosslinked C₆₀.²⁶ The decoration of fullerene films with Ag nanoparticles results in an additional red shift of PL bands, which correlates with the decrease of the mobility gap value mentioned above (Table I). Besides that, the PL band intensities for the functionalized C₆₀ samples are redistributed. The diamine treatment increases intensities of the bands below 1.689 eV, whereas the Ag decoration decreases them. The PL band at 1.689 eV can be attributed to the emission from bulk C₆₀, and the lower-energy bands are due to the emission from X traps,³⁸ or defects presumably associated with the grain boundaries.³⁶ Likewise the case of photopolymerized C₆₀,^{35–37} the observed changes of PL band position and intensity due to the 1,8-diaminooctane functionalization can be explained by a transformation of shallow traps into deeper traps caused by the loss of symmetry of C₆₀ molecules and activation of new vibrational and electronic states in the crosslinked product. The decrease of PL band intensities after the deposition of Ag nanoparticles can be explained both by the increase of the light absorption coefficient in the spectral range of $\lambda > 550$ nm (Fig. 5(a)) and by an increase of the surface recombination velocity at the fullerene–Ag interface.

Spectra of the short circuit photocurrent, expressed as the external quantum efficiency Q_{ext} (that is, the number of photocurrent carriers generated in metal(Au)/fullerene/Si structure by one photon of the incident light), for the fullerene film-based photodiodes are shown in Figure 9.

Table II. The spectral position (x_i) and intensity (A_i) of Gaussian bands for the pristine and diamine-functionalized fullerene films, with and without deposited Ag nanoparticles.

Band	C ₆₀ /Si		C ₆₀ -DA/Si		C ₆₀ -Ag/Si		C ₆₀ -DA-Ag/Si	
	x_1 ,(eV)	A_1	x_2 ,(eV)	A_2	x_3 ,(eV)	A_3	x_4 ,(eV)	A_4
I	1.689	4554	1.687	4312	1.689	2408	1.685	3503
II	1.630	4284	1.628	4486	1.630	2130	1.625	3483
III	1.518	4111	1.512	4595	1.516	1856	1.510	3234
IV	1.380	2337	1.351	2367	1.383	1137	1.360	1767

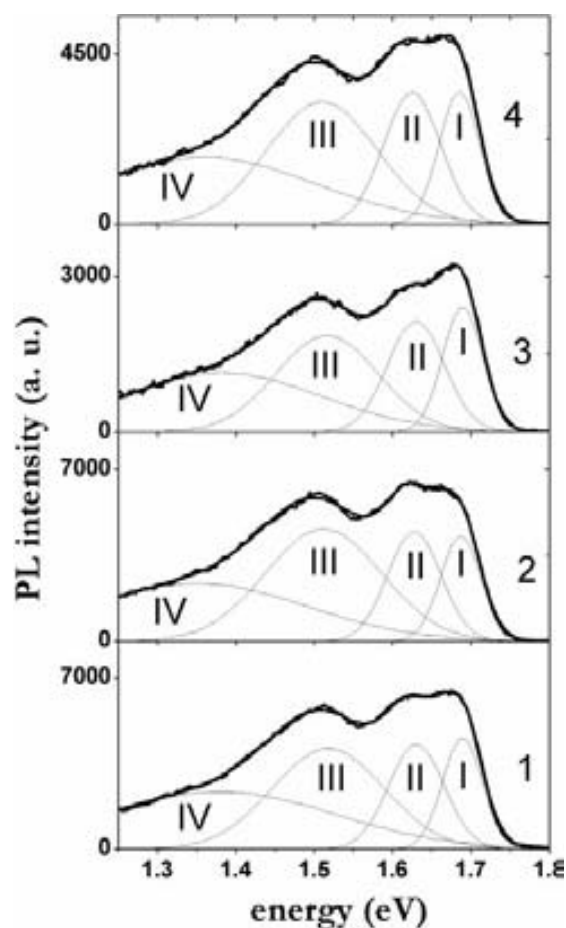


Fig. 8. Fitting of PL spectra with a sum of four Gaussian functions for C₆₀/Si (1), C₆₀-DA/Si (2), C₆₀-Ag/Si (3), C₆₀-DA-Ag/Si (4) films.

The most general features observed here can be summarized as follows:

- (i) the highest photocurrent values were obtained for pristine C₆₀/Si,
 - (ii) the 1,8-diaminooctane functionalization decreased the photocurrent values roughly by one order of magnitude,
 - (iii) the Ag decoration of fullerene films (especially of pristine C₆₀/Si) also decreased the photocurrent values.
- To interpret these characteristics, the light absorption by the Au and fullerene layers must be taken into account. The spectra of internal quantum efficiency Q_{int} (that is, the number of current carriers generated by one photon of the light transmitted into Si) were calculated from the

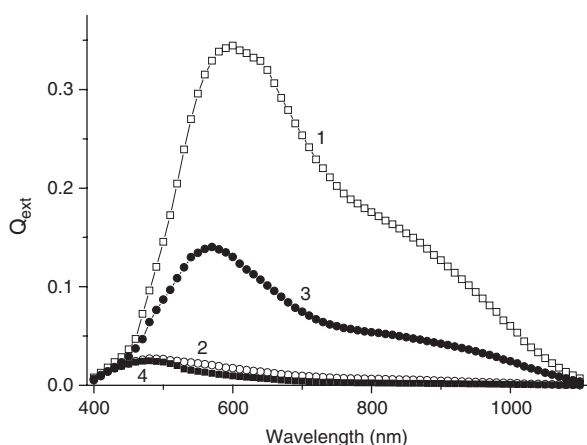


Fig. 9. Spectra of external quantum efficiency for photodiodes metal(Au)/C₆₀/Si (1), metal(Au)/C₆₀-DA/Si (2), metal(Au)/C₆₀-Ag/Si (3), and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si (4).

experimental Q_{ext} spectra (Fig. 9). Namely, the Q_{ext} values were divided by the corresponding T_2 values of light transmitted through metal(Au)/fullerene layers (Fig. 6).

The resulting spectra are presented in Figure 10. The photocurrent spectra of the Ag-decorated films match general qualitative features of the silver-free pristine and diamine-functionalized samples (compare curves 1 and 3, 2 and 4 in Fig. 10), however the Q_{int} values for the Ag-decorated samples are considerably lower throughout the entire spectral range. These calculated Q_{int} spectra take into complete account the contribution of photocurrent generated in the silicon substrate (including photocurrent, generated outside the diode area). At the same time, the photocurrent generated in the fullerene layer is multiplied by a factor of T_1/T_2 (that is, transmittance T_1 through the Au electrode layer into fullerene to transmittance T_2 through metal(Au)/fullerene layers into Si). In this way, the contribution of photocurrent generated in the fullerene layer becomes more obvious.

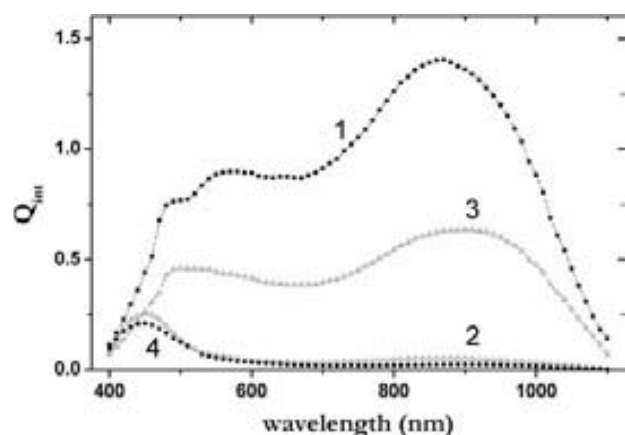


Fig. 10. Spectra of internal quantum efficiency for photodiodes metal(Au)/C₆₀/Si (1), metal(Au)/C₆₀-DA/Si (2), metal(Au)/C₆₀-Ag/Si (3), and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si (4).

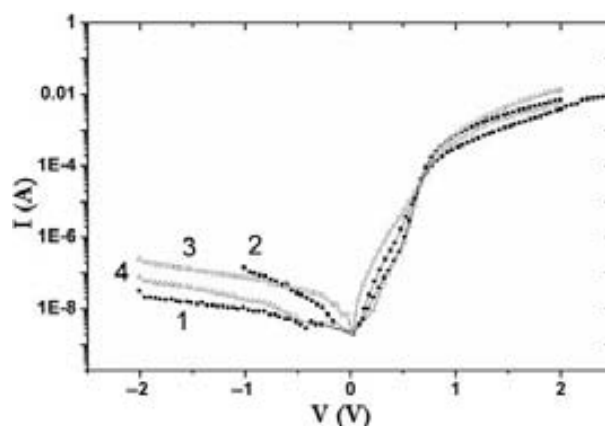


Fig. 11. Dark current–voltage characteristics for photodiodes metal(Au)/C₆₀/Si (1), metal(Au)/C₆₀-DA/Si (2), metal(Au)/C₆₀-Ag/Si (3), and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si (4).

The Q_{int} curves for metal(Au)/C₆₀/Si and metal(Au)/C₆₀-Ag/Si have a maximum near 850–900 nm, whereas for the diamine-functionalized films metal(Au)/C₆₀-DA/Si and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si, the highest Q_{int} values are observed at ca. 450 nm, $Q_{\text{int max}} \approx 0.25$ for C₆₀-DA. Somewhat greater Q_{int} for pristine C₆₀ in this spectral range is in accordance with greater absorption coefficient (Fig. 5(a)).

Since the main diminishing of Q_{int} for metal(Au)/C₆₀-DA/Si and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si is observed in the silicon substrate (at wavelengths of >500 nm), this implies a decreased current collection of photocurrent carriers generated in Si. This may be caused by changes in both barrier properties of the fullerene/*n*-Si heterostructure and their recombination characteristics after the 1,8-diaminooctane functionalization.

The dark current–voltage characteristics of these diode structures are presented in Figure 11. One can see that their barrier properties differ insignificantly, though a certain increase of series resistance is observed for metal(Au)/C₆₀-DA/Si and metal(Au)/C₆₀-DA-Ag/Si as compared to metal(Au)/C₆₀/Si and metal(Au)/C₆₀-Ag/Si, respectively. Thus, an increase of the fullerene/Si interface recombination velocity after the diamine functionalization is a likely reason for the Q_{int} decrease for metal(Au)/C₆₀-DA/Si. As a whole, the deposition of Ag nanoparticles only slightly decrease the light transmittance into the fullerene and Si layers, and has almost no influence on the electrical and photoelectric properties of metal(Au)/fullerene/Si barrier structures.

4. CONCLUSIONS

Using the direct solvent-free functionalization of C₆₀ films with 1,8-diaminooctane, and the reduction of AgNO₃ with citric acid, we prepared a series of fullerene C₆₀-silver nanoparticles hybrid structures, and performed a detailed study of their optical and photoelectric properties

in comparison with the undecorated films. The diamine functionalization changed recombination properties of fullerene films, which manifested itself in an increase of photoluminescence band intensity. The photodiodes fabricated by PVD of a semitransparent gold electrode layer onto pristine and functionalized, Ag-decorated and undecorated fullerene films showed a significant loss in photocurrent value and some increase in dark resistance for the diamine-functionalized films. These phenomena can be attributed to an insulating effect of 1,8-diaminooctane molecules incorporated between C₆₀ cages, which causes a slight change of barrier properties of fullerene/*n*-Si heterostructure and, on the other hand, a considerable increase of fullerene/*n*-Si interface recombination velocity. The decoration of pristine and diamine-treated C₆₀ films with silver nanoparticles lead to a decrease in photoluminescence intensity (to a smaller degree in the case of functionalized films), and to a band gap reduction by about 0.1 eV. At the same time, silver nanoparticles only insignificantly decreased the transmittance of light into the fullerene and Si layers, and had almost no influence on electrical and photoelectric properties of metal(Au)/fullerene/Si barrier structures.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grant DGAPA-IN101906) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grant CONACYT-056420) is greatly appreciated. E. V. Basiuk also thanks DGAPA UNAM for supporting her sabbatical leave at the University of New South Wales. We are grateful to Dr. D. Acosta-Najarro for his assistance in HRTEM imaging, and to Mr. Iván Puente-Lee for SEM and EDS characterization of the samples.

References and Notes

1. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, *Chem. Phys. Chem.* 1, 18 (2000).
2. R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin, *Science* 273, 1690 (1996).
3. G. Schmidt, *Chem. Rev.* 92, 1709 (1992).
4. W. A. de Heer, *Rev. Modern Phys.* 65, 611 (1993).
5. K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, J. Hayakawa, and M. Satou, *J. Appl. Phys.* 75, 3075 (1994).
6. D. Sarkar and N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2438 (1993).
7. R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, M. K. Kodirov, and T. Usmanov, *Opt. Commun.* 185, 473 (2000).
8. K. Chou and C. Y. Ren, *Mater. Chem. Phys.* 64, 241 (2000).
9. C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pilen, *J. Phys. Chem.* 97, 12974 (1993).
10. H. Zhang and K. Balasubramanian, *Mol. Phys.* 79, 727 (1993).
11. R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* 58, 13176 (1998).
12. A. P. Saab, M. Laub, V. I. Srdanov, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.* 10, 462 (1998).
13. S. Hasegawa, T. Miyamae, K. Yakushi, H. Inokuchi, K. Seki, and N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 891, 88 (1998).
14. K. Nakamoto and M. A. McKinney, *J. Chem. Ed.* 77, 775 (2000).
15. A. Al-Mohamad and A. W. Allaf, *Synth. Met.* 104, 39 (1999).
16. P. V. Kamat, S. Barazzouk, K. G. Thomas, and S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B* 104, 4014 (2000).
17. Z. Niu and Y. Fang, *Vibr. Spectrosc.* 43, 415 (2007).
18. M. D. R. Taylor, P. Moriarty, B. N. Cotier, M. J. Butcher, P. H. Beton, and V. R. Dhanak, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1144 (2000).
19. P. K. Sudeep, B. I. Ipe, K. George Thomas, M. V. George, S. Barazzouk, S. Hotchandani, and P. V. Kamat, *Nano Lett.* 2, 29 (2002).
20. Y. Li, Y. Huang, S. Du, and R. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 335, 524 (2001).
21. Y. S. Jiang, C. G. Liu, and Y. H. Shao, *Prog. Phys.* 15, 307 (1995).
22. K. D. Gregory, L. M. Korst, P. Cane, L. D. Platt, K. Kahn, P. M. Rafailov, V. G. Hadjiev, H. Jantoljak, and C. Thomsen, *Solid State Commun.* 112, 517 (1999).
23. J. Fagerström and S. Stafström, *Phys. Rev. B* 48, 367 (1993).
24. J. Visser and E. J. J. Groenen, *Chem. Phys. Lett.* 356, 43 (2002).
25. V. Meza-Laguna, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najarro, and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 3563 (2007).
26. N. L. Dmitruk, O. Yu. Borkovskaya, I. B. Mamontova, O. S. Kondratenko, D. O. Naumenko, E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), and E. Alvarez-Zauco, *Thin Solid Films* 515, 7716 (2007).
27. R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 109, 16290 (2005).
28. F. Tang, X. Qiao, and J. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 253, 703 (2006).
29. G. Guo-Cong, W. Quan-Ming, and T. C. W. Mak, *J. Chem. Crystallogr.* 29, 561, (1999).
30. T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, and O. Almarsson, *Science* 254, 1186 (1991).
31. C. C. Henderson and P. A. Cahill, *Science* 259, 1885 (1993).
32. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H. J. Byrne, A. Eilmes, and P. Petelenz, *Phys. Rev. B* 58, 7689 (1998).
33. R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3924 (1992).
34. B. Mishori, Y. Shapira, A. Belu-Marian, M. Manciu, and A. Devenyi, *Chem. Phys. Lett.* 264, 163 (1997).
35. U. D. Venkateswaran, D. Sanzi, A. M. Rao, P. C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, and M. Nuñez-Regueiro, *Phys. Rev. B* 57, R3193 (1998).
36. Y. Wang, J. M. Holden, A. M. Rao, P. C. Eklund, U. D. Venkateswaran, D. Eastwood, R. L. Lidberg, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 51, 4547 (1995).
37. V. A. Karachevtsev, A. Y. Glamazda, V. A. Pashinskaya, A. V. Peschanskii, A. M. Plokhotnichenko, and V. I. Fomin, *J. Low Temp. Phys.* 33, 704 (2007).
38. W. Guss, J. Feldman, E. O. Göbel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Häüssler, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2644 (1994).

Received: 14 December 2007. Revised/Accepted: 20 February 2008.