



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Funcionalización de Películas Delgadas de
Fullereno con 1,5-diaminonaftaleno

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

ERICK ROLANDO MARTÍNEZ LORÁN

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDGAR ALVAREZ ZAUCO



2012

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno
Martínez
Lorán
Erick Rolando
4755 2854
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
09851899-1
2. Datos del tutor
Dr
Edgar
Alvarez
Zauco
3. Datos del sinodal 1
Dr
Luis Fernando
Magaña
Solís
4. Datos del sinodal 2
Dr
Juan Carlos
Alonso
Huitrón
5. Datos del sinodal 3
Dra
María del Pilar
Carreón
Castro
6. Datos del sinodal 4
Dra
Elena
Golovataya
Dzhymbeeva
7. Datos del trabajo escrito
Funcionalización de Películas Delgadas de Fullerenos
con 1,5-diaminonaftaleno
112 p
2012

Funcionalización de Películas Delgadas de Fullereno con 1,5-diaminonaftaleno

Erick Rolando Martínez Lorán

Dedicada a mis padres

“Als das Kind Kind war,
warf es einen Stock als Lanze gegen den Baum,
und sie zittert da heute noch.”

-Peter Handke

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Ciencias por haberme brindado la oportunidad de llevar a cabo esta empresa.

Al doctor Edgar Alvarez Zauco, por haberme introducido en el campo y apoyado a lo largo del desarrollo de este trabajo, así como al financiamiento otorgado a través de su afiliación a la Iniciativa de Apoyo Complementario a la realización de las Obras Determinadas (IACOD) con número IC-100211

Quisiera expresar mi sincera gratitud a la doctora Elena Golovataya Dzhyμβeeva, por haberme permitido hacer uso de la infraestructura del grupo de trabajo y al financiamiento por parte de su proyecto del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con número IN100112.

Hago extensivos mis agradecimientos al doctor Vladimir Basiuk Evdokimenko, por el estímulo económico otorgado a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número 127299, conforme al programa de Ayudantes de Investigador Nacional Nivel III.

Agradezco asimismo a la doctora Monserrat Bizarro Sordo, por su aportación en algunas etapas de la caracterización que se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. De la misma forma agradezco al físico Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, por las facilidades otorgadas y asesoría en relación con el equipo de vacío.

Aprecio la dedicación de mis sinodales en la evaluación y corrección del trabajo escrito. Quisiera agradecer en este sentido al doctor Hugo Martín Sobral por sus observaciones tan pertinentes.

Finalmente, gracias a mis profesores, colaboradores, familia y amigos, por el apoyo que, en diferentes formas, ha contribuido con este trabajo, en especial a Barbra, Leonid, Flavio y Benjamín.

Resumen

El presente trabajo comprende la instrumentación y diseño de equipos de evaporación térmica, optimización de tiempo de depósito de películas delgadas de fullereno C_{60} de alta pureza, la funcionalización de las películas obtenidas, así como el análisis de conductividad y algunas propiedades ópticas de las películas polimerizadas mediante funcionalización química.

Se empleó la técnica de deposición física de vapor (PVD) para hacer crecer películas de fullereno C_{60} de pureza mayor al 95% con un espesor de (ca.) 100 nm.

Existen trabajos previos que confirman el cambio a una fase polimérica de las películas de fullereno mediante la técnica de funcionalización en fase de gas, en la cual se expone la película a vapores de aminas en un ambiente controlado. Este proceso es de gran interés ya que, al no emplear disolventes, resulta una alternativa amigable con el medio ambiente.

En particular se ha observado que las películas sometidas a un tratamiento con 1,8-octanodiamina presentan entrelazamiento y es notable el aumento en su estabilidad. Sin embargo la naturaleza alifática de dicho compuesto disminuye las propiedades de conducción nativas del fullereno. En este estudio se sometió a la película a un tratamiento con vapores de 1,5-diaminonaftaleno (DAN) (pureza > 99.9%), con la intención de analizar las repercusiones que podría tener un enlazamiento con moléculas aromáticas. El proceso se llevó a cabo en condiciones de vacío de 10^{-3} Torr y a una temperatura de 190 °C. Se encontró un tiempo óptimo de reacción de 4 horas, para el cual se redujo la solubilidad de las películas en tolueno.

Las pruebas de microscopía de fuerza atómica (AFM) muestran un “suavizamiento” considerable en la morfología de la superficie funcionalizada y las imágenes de fase dan evidencia clara de que el DAN penetró la película de C_{60} de manera homogénea. Estos resultados fueron confirmados en el análisis espectroscópico Raman al observarse corrimientos significativos en las bandas correspondientes al modo de vibración “pentagonal pinch” (PPM) a 1460 cm^{-1} del fullereno y en menor medida en otros modos Raman activos, sugiriendo una pérdida en la simetría asociada a torsión en la molécula. De igual forma se observó un ensanchamiento considerable en las bandas activas en infrarrojo, acompañadas de la disminución en su magnitud, además de la clara evidencia de la presencia de modos característicos de la molécula de DAN, sugiriendo un enlazamiento con el fullereno que a su vez disminuye la simetría de la molécula.

Finalmente se observó que la conductividad eléctrica en las películas tratadas con DAN presentan un incremento en su conductividad transversal en alrededor de cuatro ordenes de magnitud, resultado esperado de la naturaleza aromática del diaminonaftaleno.

Abstract

This work covers the design and instrumentation of thermal evaporation equipment, optimization of deposition time for obtaining high purity C₆₀ fullerene thin films as well as functionalization of the resulting fullerene films, spectroscopy analysis, microscopy imaging and further conductivity tests of the polymerized films.

Physical Vapor Deposition (PVD) was used to grow thin films of C₆₀ fullerene (> 95% purity) with 100 nm (ca.) of thickness.

Previous works confirm that gas-phase functionalization procedures successfully changes the phase of the so treated films into a polymeric phase. This change is reached by exposing the film to amine vapours under controlled conditions. This process is of great interest since it does not make use of solvents, making it an environment-friendly choice.

Particularly, it is reported that films treated with vaporous 1,8-octanediamine exhibit cross-linking and that the stability of the film is increased. Nevertheless, due to the aliphatic nature of this amine, the characteristic conductivity of the fullerene film decreases. In this study, fullerene films were treated with 1,5-diaminonaphthalene vapours (DAN) (> 99.5% purity), intending by this to analyse the impact of the bonding with aromatic molecules. The process was carried out under vacuum conditions of 10⁻³ Torr and a temperature of 190 °C. It was found that optimum reaction time is 4 hours, for which the solubility of the films in toluene decreases considerably.

Atomic Force Microscopy (AFM) images show an evident smoothing of the morphology of the functionalized film surface. Phase images reveal that DAN molecules penetrated well inside the film. This results were later confirmed by Raman spectroscopy analysis, which show clear shifts in the characteristic Raman active bands of fullerene, particularly on that related to the so called “pentagonal pinch mode” (PPM) at 1460 cm⁻¹, corresponding to a decrease in the symmetry of the molecule due to torsion. Similar evidence is found in infrared spectroscopy analysis, where a widening of the fingerprint bands of the fullerene is seen, as well as a decrease in their magnitude. Moreover, IR characteristic bands of DAN molecule are also present, all of which suggests bonding occurs between DAN and C₆₀ molecules. This in turn results in a loss of symmetry of the molecule.

Finally it was observed that treated films exhibit an increase in their transversal electrical conductivity of about four orders of magnitude, a result expected from the aromatic nature of DAN.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	XI
Abstract	XIII
Índice de figuras	XVII
Índice de tablas	XXI
1 Antecedentes	1
1.1 Fullerenos	2
1.1.1 Síntesis, extracción y purificación	2
1.1.2 Algunas propiedades del fullereno C ₆₀	4
1.1.3 Modos vibracionales	5
1.2 Crecimiento de películas delgadas	8
1.3 Modificación de C ₆₀	8
1.3.1 Métodos de radiación	9
1.3.2 Funcionalización por métodos de soluciones	10
1.3.3 Funcionalización en fase de gas	11
1.4 Algunas técnicas de caracterización	12
1.4.1 Espectroscopía Raman e IR	12
1.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica	15
2 Objetivos	19
3 Instrumentación	21
3.1 Depósito de películas de C ₆₀	21
3.1.1 Pieza de evaporación	21
3.2 Proceso de funcionalización	25

3.2.1	Reactor de acero inoxidable	25
3.2.2	Ampolletas de vidrio	26
4	Desarrollo experimental	29
4.1	Depósito de películas de C ₆₀	30
4.1.1	Control de depósito	30
4.2	Proceso de funcionalización con 1,5-diaminonaftaleno	33
4.2.1	Optimización de la reacción	34
4.2.2	Reactor de ampolleta	34
4.3	Pruebas de conductividad	36
4.3.1	Depósito de electrodos	37
5	Resultados y discusión	39
5.1	Morfología	39
5.2	Análisis espectroscópico	43
5.2.1	Espectroscopía Raman	46
5.2.2	Espectroscopía IR	50
5.3	Conductividad Eléctrica	54
6	Conclusiones	61
A	Materiales y equipo	63
A.1	Instrumentos analíticos	63
A.2	Reactivos	63
B	Algunas propiedades del DAN	65
C	Esquema básico de elipsometría	69
D	Enunciado de las ecuaciones de Fresnel	73
E	Definición de la característica de Euler	77
	Bibliografía	79
	Publicaciones	87
	Índice alfabético	89

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Modelo de la molécula de fullereno C_{60} , también llamada Buckminsterfullerene o Buckyball (Dresselhaus et al. 1995)	4
1.2	Formación de polímeros de C_{60} por adición cíclica [2+2] de C_{60} prístino. (Giacalone & Martín 2006 [47])	10
1.3	Geometría de la funcionalización de C_{60} con nonilamina. En este esquema la amina se enlaza con 6,6 de la unidad de piracileno del C_{60} . (E.V. Basiuk et al. 2003)	11
1.4	Entrelazamiento de moléculas de C_{60} con 1,8-octanodiamina. (E.V. Basiuk, E.A. Zauco & V.A. Basiuk 2006)	12
1.5	Diferentes posibilidades de esparcimiento en el espectro visible	13
1.6	Esquema de simetría de las moléculas de: (a) CO_2 (centro-simétrica) y (b) H_2O (no centro-simétrica)	15
1.7	Diagrama de un microscopio de fuerza atómica	16
1.8	Imagen de un cantilever obtenida mediante SEM (Wikimedia Commons 2009)	17
3.1	Pieza de evaporación montada en la campana de evaporación. La muestra se coloca en la parte superior mediante un mecanismo de sujeción. La altura del sustrato es controlada mediante un tornillo ajustable. En la parte inferior se encuentra el evaporador, consistente de una base de teflón sobre la cual se sujeta el filamento.	22
3.2	Evaporador con filamento: los fullerenos se colocan dentro del filamento para ser evaporados. Debajo del filamento se encuentra un termopar aislado mediante una cuenta de cerámica.	23
3.3	Atravesadores de potencia insertados sobre una pieza de acero inoxidable, las marcas indican las conexiones empleadas: filamento (F), termopar (T), mecanismo de bloqueo (M) y su polaridad.	24

3.4	Reactor de acero inoxidable y resistencia empleada. Se empleó un auto-transformador (<i>variac</i>) para inducir el voltaje en la resistencia. La válvula a la izquierda del reactor se utilizó para evacuarlo.	25
3.5	Ampolletas selladas al vacío con las muestras de C_{60} y el compuesto (DAN)	26
3.6	Válvula empleada para equilibrar presiones en el proceso de sellado	27
4.1	Esquema del dispositivo empleado para depositar películas delgadas de fullereno C_{60} por PVD. En los multímetros se mide el voltaje del filamento y el termopar. Este equipo se montó en la Laboratorio de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM	31
4.2	Equipo PVD y panel de controles	32
4.3	Películas delgadas fullereno C_{60} . En las esquinas de cada muestra se puede apreciar una región de silicio no expuesta al depósito.	33
4.4	Línea de vacío empleada para deshumidificar la muestra	35
4.5	Dispositivo empleado para la funcionalización	36
4.6	Películas delgadas de fullereno C_{60} con electrodos de aluminio	37
5.1	Imágenes de topografía obtenidas por AFM de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $3.5\ \mu\text{m}$	40
5.2	Imágenes de fase obtenidas por AFM de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $3.5\ \mu\text{m}$. Nótese que las películas funcionalizadas exhiben una composición más heterogénea.	41
5.3	Imágenes de topografía obtenidas por microscopía de fuerza atómica de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina, y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $0.75\ \mu\text{m}$. Se hacen más perceptibles los cambios en la topografía de la película, particularmente si se toma en consideración el tamaño y la forma de los aglomerados característicos del C_{60}	42
5.4	Imágenes de fase obtenidas por microscopía de fuerza atómica de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $0.75\ \mu\text{m}$. El material funcionalizado muestra visiblemente una mayor cantidad de zonas oscuras, relacionadas con una interacción punta-muestra distinta a la observada en el caso de las películas prístinas.	43

5.5 Imágenes de morfología AFM de películas delgadas fullereno C_{60} . Nótese: (a) los típicos aglomerados de C_{60} de entre 50 y 100 nm en las películas prístinas en comparación con (b) la morfología más degradada de las películas funcionalizadas 44

5.6 Imágenes de fase AFM de películas delgadas de fullereno C_{60} . Puede observarse un incremento considerable en 5.6b respecto a 5.6a de zonas donde las diferencias de fase (correspondientes a distintas interacciones de la punta con la película), pueden ser interpretadas como: (1) un incremento en las estructuras huecas de la película funcionalizada, o (2) la inserción de DAN al interior de la película tratada. 45

5.7 Espectro Raman del sustrato del silicio (en azul) comparado con el silicio tratado con DAN en fase de gas (en rojo). Las bandas observadas corresponden únicamente al silicio, alrededor de 520 cm^{-1} y 950 cm^{-1} –atribuida a esparcimiento de segundo orden [70]. 46

5.8 Espectro Raman en la región del modo $A_g(2)$ del fullereno C_{60} para: el sustrato de silicio tratado con (azul), la película delgada de C_{60} sobre el sustrato de silicio (verde) y la película delgada de fullereno sometida al tratamiento con DAN (rojo). 47

5.9 Espectro Raman de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas. Nótese la presencia de las tres bandas características del fullereno C_{60} en 1427 , 1461 , 1560 cm^{-1} 48

5.10 Espectro Raman de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas (azul) y las funcionalizadas con DAN (rojo). Nótese el desplazamiento hacia arriba de la línea base en la película funcionalizada asociado al efecto de fluorescencia por compuestos aromáticos. 49

5.11 Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas. 50

5.12 Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas (en azul), comparadas con las funcionalizadas con DAN (en rojo). 51

5.13 Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas (en azul) comparadas con las funcionalizadas con DAN (en rojo). Detalle de la región comprendida entre 2500 y 4000 cm^{-1} . En el caso de la película funcionalizada se observa la presencia de una banda alrededor de 3370 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de la amina. 52

5.14 Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas (en azul) comparadas con las funcionalizadas con DAN (en rojo). Detalle de la región comprendida entre 2000 y 2700 cm^{-1} . Nótese la reducción significativa de la banda en el caso de la película funcionalizada. 53

5.15	Conductividad superficial de las películas prístinas (■) de fullereno C_{60} y funcionalizadas con 1,5-diaminonaftaleno (▲,○)	54
5.16	Conductividad transversal de las películas prístinas (■) de fullereno C_{60} y funcionalizadas con 1,5-diaminonaftaleno (▲,○)	55
5.17	Ajuste $J = \sigma E + J_0$ para la región en donde la conductividad superficial de la película prístina de C_{60} exhibe un comportamiento óhmico. El valor de la conductividad eléctrica ajustado es de $\sigma = 7.003 \pm 0.308 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	56
5.18	Región con comportamiento óhmico para la conductividad superficial de la película delgada de 60 funcionalizada con DAN. El valor de la conductividad eléctrica ajustado es de $\sigma = 4.481 \pm 0.071 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	57
5.19	Región con comportamiento óhmico para la conductividad transversal en la película de C_{60} prístina. Se ajustaron los datos a la ecuación 5.2, obteniendo un valor de $\sigma = 2.106 \pm 0.063 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$	58
5.20	Región con comportamiento óhmico para la conductividad transversal en la película de C_{60} funcionalizada con DAN. Se ajustaron los datos a la ecuación 5.2, obteniendo un valor de $\sigma = 1.059 \pm 0.014 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	59
6.1	Esquema de la reacción de funcionalización del fullereno mediante el cual los dos grupos amino del DAN se enlazan a dos moléculas adyacentes de C_{60} produciendo entrelazamiento.	62
B.1	Espectro IR del 1,5-diaminonaftaleno monomérico en pastilla de KBr, en la región de 1650 a 3500 cm^{-1}	65
B.2	Espectro IR del 1,5-diaminonaftaleno monomérico en pastilla de KBr, en la región de 500 a 1650 cm^{-1}	66
C.1	Principio de medición usado en elipsometría. (Fujiwara 2007)	70
C.2	(a) Modelo óptico para aire/película delgada/sustrato y (b) Espectro obtenido de una película delgada (2500 Å) de a-Si:H formada en un sustrato de c-Si. (Fujiwara 2007)	71

ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Algunas propiedades del fullereno C_{60}	6
1.2	Frecuencias vibracionales intramoleculares y simetrías de la molécula C_{60} : experimento y modelos ^a . Los modos Raman-activos tienen simetrías A_g y H_g y los modos IR-activos poseen simetrías F_{1u} . Los 32 modos restantes son silenciosos.	7
3.1	Relación de temperaturas en función del voltaje aplicado a la resistencia del reactor de acero inoxidable	26
B.1	Principales bandas IR (cm^{-1}) del polímero 1,5-diaminonaftaleno y el monómero 1,5-diaminonaftaleno y sus posibles asignaciones	67

Antecedentes

El estudio de la materia ha sido un tema primordial para el hombre y sus diversos enfoques han acuñado distintas ciencias. La física ha mantenido, desde sus orígenes, un gran interés por este estudio, intentando en todo momento explicar en su forma más fundamental sus interacciones y composición intrínseca.

El incremento en la capacidad de cómputo presente ha permitido notables avances en distintas ramas de la física y numerosas aplicaciones a otras ciencias afines, al ser posible calcular soluciones teóricas de problemas que involucran una gran cantidad de variables. Este es el caso del estudio de los modelos atómicos y moleculares: gracias a ello se ha logrado una comprensión más detallada de las propiedades microscópicas y macroscópicas de la materia, así como sus interacciones. Más aún, se ha profundizado en el análisis de fenómenos cuya complejidad los hacía difíciles de abordar anteriormente; dichos fenómenos han sido responsables del desarrollo de nuevas tecnologías.

Siguiendo con este impulso, la comprensión de los fenómenos físicos que ocurren en la materia es fundamental para el desarrollo de tecnologías que aprovechen las nuevas propiedades encontradas; como ejemplo reciente está el del estudio de los materiales nanoestructurados.

En la actualidad se presenta un reto más, a saber, el desarrollo e implementación de tecnologías sustentables, las cuales, además de cumplir con las funciones impuestas por sus predecesoras, no representen un riesgo para el ambiente, en ningún punto de su ciclo de vida. Este trabajo presta particular atención al uso de procesos calificados como de química verde, a través de los cuales sea posible sintetizar materiales evitando en la medida de lo posible el uso de sustancias agresivas al ambiente.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1.1 Fullerenos

El descubrimiento de la molécula de fullereno C_{60} [1], a raíz de observaciones espectroscópicas de agregados de carbono provenientes de estrellas gigantes de carbono [2–5], confirmó la existencia de una nueva forma alotrópica del carbono cuyas características resultan muy atractivas en el estudio de los materiales nanoestructurados ¹. La posterior síntesis de estas moléculas en el laboratorio ha sentado las bases para una investigación detallada en esta área. De acuerdo con los experimentos con resonancia magnética nuclear (NMR) la molécula de fullereno C_{60} posee simetría icosaédrica [7–10]; este alto grado de simetría les confiere una gran estabilidad mecánica y eléctrica. Por otro lado la hibridación de sus orbitales dota al C_{60} de propiedades similares a las del diamante [11].

A pesar de que la evidencia experimental sobre la existencia de los fullerenos es relativamente reciente, la estructura icosaédrica se conoce de tiempo atrás y sus propiedades de grupo han sido bastante estudiadas, siendo de utilidad para analizar el comportamiento vibracional directamente relacionado con la forma de sus espectros ópticos y de NMR, además de otras propiedades mecánicas y electrónicas de esta molécula.

Entre otras propiedades interesantes, los fullerenos pueden resistir colisiones del orden de cientos de eV y temperaturas del orden de 1000 °C, poseen una temperatura de transición superconductor T_c relativamente alta (33K) [12], por otro lado, el amplio estudio de sus propiedades electrónicas y optoelectrónicas [13–15] es de gran interés por su potencial en aplicaciones tecnológicas.

1.1.1 Síntesis, extracción y purificación

Existe evidencia de la presencia de moléculas de fullerenos de forma natural en algunas formas de hollín de carbón [16] y en minerales como la shungita [17] y la fulgurita [18]. Sin embargo la identificación de estas moléculas se debió principalmente a su síntesis en el laboratorio. Hoy día, los procesos de síntesis y purificación de fullerenos son un campo aún en desarrollo.

Síntesis

Las primeras síntesis de fullerenos se llevaron a cabo mediante ablación láser de blancos de grafito en presencia de He [1]. Así, el gas resultante contenía una pequeña cantidad de fullerenos que era analizada mediante técnicas de tiempo de vuelo.

La formación de fullerenos ocurre en el laboratorio en vapores ricos en carbono [19–21]. Existen diversos métodos para producir dichos vapores; destaca en eficiencia el que

¹La existencia de dichos agregados de carbono había sido predicha años antes por Pitzer y Clementi [6]

involucra la generación del plasma a través de un arco de descarga entre dos electrodos de grafito usando He a ~ 200 Torr; los fullerenos son extraídos y purificados a partir del hollín producido. La síntesis produce principalmente C_{60} y C_{70} predominando los primeros en proporción.

Extracción

Se emplean dos métodos distintos para la extracción de fullerenos de los vapores de carbono generados, en los cuales se encuentran distintos materiales carbonosos e impurezas con distintas solubilidades. El método de disolventes es el más comúnmente utilizado, en el cual se separan los compuestos insolubles de los fullerenos mediante disolventes, principalmente tolueno. El segundo de estos métodos, conocido como “método de sublimación”, consiste en calentar el hollín generado en un tubo de cuarzo en vacío ($\sim 10^{-3}$ Torr) o en presencia de He, para sublimar los fullerenos que se condensan en la sección fría del tubo.

Purificación

El proceso de purificación consiste en la separación de fullerenos en el extracto de acuerdo con sus pesos: C_{60} , C_{70} , C_{84} , etc. Para lo cual se usan métodos de disolventes, basados en la cromatografía de líquidos y métodos de sublimación, basados en gradientes de temperaturas.

Cromatografía de líquidos: Esta técnica (LC por sus siglas en inglés) es la más usada para la purificación de fullerenos; consiste básicamente en hacer pasar una solución que contiene la mezcla molecular (“fase móvil”) a través de una columna de área sólida grande (“fase estacionaria”) [22, p. 513]. Por medio de mecanismos químicos o físicos se distingue a una molécula particular, forzándola a interactuar con la fase estacionaria, de forma que la interacción aumenta (o disminuye) el tiempo de retención para esa molécula en la columna. De esta forma, emergen los componentes de la mezcla como función del tiempo, en orden decreciente, de acuerdo con su interacción con la fase estacionaria. Las fracciones separadas son identificadas cualitativamente por color y cuantitativamente, comparando su espectro vibracional infrarrojo, espectro óptico e información de NMR.

Sublimación en un gradiente de temperatura (STG): En este método, el hollín que contiene a los fullerenos se coloca en un tubo de cuarzo al vacío. El tubo es evacuado, sellado y calentado entre $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. El extremo del tubo que contiene el hollín es colocado en el punto más caliente del horno, mientras que el otro extremo sale de él, exponiéndose a temperatura ambiente. El gradiente de temperatura hace que los fullerenos se sublimen desde el extremo caliente del tubo y se condensen en el extremo

frío. Los fullerenos se separan, de acuerdo con su temperatura de sublimación, en distintas regiones del tubo: los fullerenos con temperaturas de sublimación más altas (masas grandes) se localizan en regiones más calientes y viceversa.

1.1.2 Algunas propiedades del fullereno C_{60}

La simetría de la molécula de fullereno ha atraído mucha atención debido a los hallazgos relacionados a su descubrimiento, los cuales apuntaban a una estructura icosaédrica [1, 23, 24]. Las observaciones posteriores mostraron un espectro NMR de una única línea [7, 8] confirmando la presencia de dicha simetría en la molécula de fullereno C_{60} , con los 60 átomos de carbono centrados en los vértices del icosaedro truncado (ver figura 1.1).

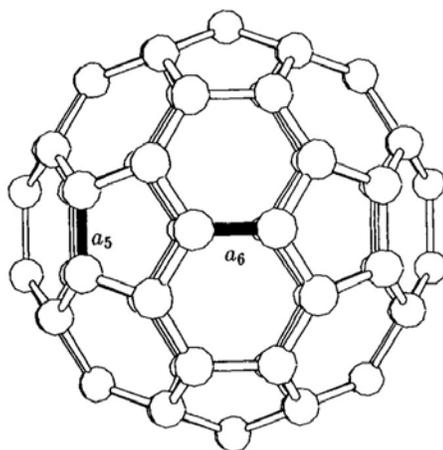


Figura 1.1 – Modelo de la molécula de fullereno C_{60} , también llamada Buckminsterfullerene o Buckyball (Dresselhaus et al. 1995)

La estructura de la molécula de C_{60} consiste en un icosaedro truncado de 20 caras hexagonales y 12 pentagonales, formando una celda cerrada, en concordancia con el teorema de Euler. Tiene 90 aristas de igual longitud y 60 vértices equivalentes. Se presentan dos enlaces sencillos C–C, localizados sobre las aristas de un pentágono, en la unión del pentágono y un hexágono. La longitud a_5 de estos enlaces es de 1.46 \AA medida mediante NMR [7–10] y 1.455 \AA usando dispersión de neutrones [25]. El tercer enlace se ubica en la unión entre dos hexágonos y es un enlace doble con una longitud a_6 de 1.40 \AA medida por NMR y 1.391 \AA medida por dispersión de neutrones. Esta diferencia es con frecuencia despreciada ($a_5 - a_6 \approx 0.06 \text{ \AA}$) y se dice comúnmente que el C_{60} es un icosaedro regular truncado.

Debido a que el fullereno presenta propiedades de celda cerrada, el enlace sp^2 entre átomos de carbono adyacentes ocurre en una superficie curva, a diferencia del grafito, lo cual

lleva a un comportamiento mezclado con el enlace sp^3 , característico del enlace tetragonal del diamante y ausente en el grafito.

Las operaciones de simetría del icosaedro truncado consisten en la operación identidad, 6 ejes de simetría quíntuple a través de los centros de las 12 caras pentagonales, 10 ejes de simetría triple por los centros de las 20 caras hexagonales, 15 ejes de simetría doble, a través de los centros de las 30 aristas que unen dos hexágonos. Cada una de las 60 operaciones de simetría de rotación puede componerse con la operación inversión, resultando en 120 operaciones de simetría en el grupo de simetría icosaédrica puntual I_h [26]. Por medio de consideraciones geométricas, se calcula un diámetro de 7.09 Å para la molécula C_{60} , tomando a los átomos de carbono como puntos [1] y $a_{C-C} = 1.40$ Å para el enlace hexagonal y 1.46 Å para el enlace pentagonal. El diámetro experimental, determinado mediante NMR, para la molécula de C_{60} es de 7.10 ± 0.07 Å [10]. Tomando en cuenta el tamaño de la nube electrónica π asociada a los átomos de carbono, el diámetro de la molécula de C_{60} puede ser estimado como $7.09 + 3.35$ Å = 10.34 Å, donde 3.35 Å es un estimado del grosor de la nube electrónica π que rodea a los átomos de carbono en la celda C_{60} , de acuerdo con las distancias interplanares entre capas de grafito.

Algunas de las propiedades características del fullereno C_{60} se encuentran resumidas en la tabla 1.1.

1.1.3 Modos vibracionales

La simetría de la molécula tiene como consecuencia que los sólidos de C_{60} tengan un comportamiento casi idéntico a un sólido molecular real, por lo que sus modos vibracionales pueden dividirse en dos clases: modos intermoleculares (o de rejilla) y modos intramoleculares (o modos moleculares). Estos últimos son de interés particular para este trabajo.

Modos intramoleculares

Los modos vibracionales de una molécula aislada de C_{60} pueden ser clasificados, de acuerdo con su simetría, usando métodos teóricos de grupos estándares [35, 36], mediante los cuales se encuentra que las 46 distintas frecuencias intramoleculares corresponden a las siguientes simetrías:

$$\Gamma_{mol} = 2A_g + 3F_{1g} + 4f_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (1.1)$$

donde los subíndices g (gerade o par) y u (ungerade o impar) se refieren a la simetría del eigenvector bajo la operación de inversión, y las etiquetas de simetría (A, F, G, H) se refieren a las representaciones irreducibles del grupo de simetría icosaédrica. La ecuación (1.1) enumera un total de 174 eigenvectores normales correspondientes a 46 frecuencias de

Tabla 1.1 – Algunas propiedades del fullereno C_{60}

Cantidad	Valor	Referencia
Caras pentagonales	12	-
Caras hexagonales	20	-
Distancia C–C promedio	1.44 Å	[25]
Longitud enlace C–C pentagonal	1.46 Å	[8]
Longitud enlace C–C hexagonal	1.40 Å	[8]
Diámetro promedio ^a	7.10 Å	[10]
Diámetro exterior ^b	10.34 Å	-
Momento de inercia I	$1.0 \times 10^{-43} \text{ kg m}^2$	[27]
Volumen por molécula	$1.87 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$	-
Energía de enlace por átomo	7.4 eV	[28]
Afinidad electrónica	$2.65 \pm 0.05 \text{ eV}$	[29]
Energía de cohesión por átomo	1.4 eV/átomo	[30]
Temperatura superconducción T_c	33 K	[12]
Función de trabajo	$4.7 \pm 0.1 \text{ eV}$	[31]
Conductividad eléctrica monocristalino ^c	$1.7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$	[32]
Conductividad eléctrica película ^c	10^{-14} S/cm	[33]
Banda prohibida (gap)	1.65 eV	[34]

^a Obtenido mediante NMR

^b Asumiendo que el grosor de la nube electrónica π alrededor de la esfera de C_{60} es similar a la distancia interplanar del grafito (3.35 Å)

^c En condiciones estándar de presión y temperatura.

vibración distintas², de forma que dos eigenfrecuencias distintas tienen simetría A_g , tres tienen simetría F_{1g} , etc. Por otro lado la teoría de grupos indica que 10 de las 46 frecuencias vibracionales son Raman-activas ($2A_g + 8A_g$) en primer orden y 4 son IR-activas (F_{1u}) en primero orden y las 32 restantes son ópticamente silenciosas. La Tabla 1.2 muestra los valores experimentales para las 46 frecuencias modales, determinadas por sus espectros Raman [37] e IR [38] en primer y segundo orden.

Los modos no degenerados A_g tienen eigenvectores de gran simetría, en particular el modo $A_g(1)$ se conoce como modo de “respiración” (492 cm^{-1}) e involucra desplazamientos radiales de igual magnitud para los 60 átomos de carbono, mientras que el modo $A_g(2)$ o modo “pentagonal pinch mode” (1469 cm^{-1}) involucra desplazamientos tangenciales con contracciones de los anillos pentagonales y expansiones de los anillos hexagonales.

² $60 \times 3 = 180$ grados de libertad menos 6 grados de libertad correspondientes a tres traslaciones y tres rotaciones

Tabla 1.2 – Frecuencias vibracionales intramoleculares y simetrías de la molécula C_{60} : experimento y modelos^a. Los modos Raman-activos tienen simetrías A_g y H_g y los modos IR-activos poseen simetrías F_{1u} . Los 32 modos restantes son silenciosos.

Paridad par			Paridad impar		
$\omega_i(\mathcal{R})$	Frecuencia (cm^{-1})		$\omega_i(\mathcal{R})$	Frecuencia (cm^{-1})	
	Exp ^a	J ^b		Exp ^a	J ^b
$\omega_1(A_g)$	497.5	492	$\omega_1(A_u)$	1143.0	1142
$\omega_2(A_g)$	1470.0	1468			
			$\omega_1(F_{1u})$	526.5	505
$\omega_1(F_{1g})$	502.0	501	$\omega_2(F_{1u})$	575.8	589
$\omega_2(F_{1g})$	975.5	981	$\omega_3(F_{1u})$	1182.9	1208
$\omega_3(F_{1g})$	1357.5	981	$\omega_4(F_{1u})$	1429.2	1450
$\omega_1(F_{2g})$	566.5	541	$\omega_1(F_{2u})$	355.5	367
$\omega_2(F_{2g})$	865.0	847	$\omega_2(F_{2u})$	680.0	677
$\omega_3(F_{2g})$	914.0	931	$\omega_3(F_{2u})$	1026.0	1025
$\omega_4(F_{2g})$	1360.0	1351	$\omega_4(F_{2u})$	1201.0	1212
			$\omega_5(F_{2u})$	1576.5	1575
$\omega_1(G_g)$	486.0	498			
$\omega_2(G_g)$	621.0	626	$\omega_1(G_u)$	399.5	385
$\omega_3(G_g)$	806.0	805	$\omega_2(G_u)$	760.0	789
$\omega_4(G_g)$	1075.5	1056	$\omega_3(G_u)$	924.0	929
$\omega_5(G_g)$	1356.0	1375	$\omega_4(G_u)$	970.0	961
$\omega_6(G_g)$	1524.5	1521	$\omega_5(G_u)$	1310.0	1327
			$\omega_6(G_u)$	1446.0	1413
$\omega_1(H_g)$	273.0	269			
$\omega_2(H_g)$	432.5	439	$\omega_1(H_u)$	342.5	361
$\omega_3(H_g)$	711.0	708	$\omega_2(H_u)$	563.0	543
$\omega_4(H_g)$	775.0	788	$\omega_3(H_u)$	696.0	700
$\omega_5(H_g)$	1101.0	1102	$\omega_4(H_u)$	801.0	801
$\omega_6(H_g)$	1251.0	1217	$\omega_5(H_u)$	1117.0	1129
$\omega_7(H_g)$	1426.5	1401	$\omega_6(H_u)$	1385.0	1385
$\omega_8(H_g)$	1577.5	1575	$\omega_7(H_u)$	1559.0	1552

^a Todas las frecuencias experimentales fueron derivadas de un ajuste a espectros Raman [37] e IR [38] de primer y mayor orden

^b Frecuencias calculadas Ref: [39]

1.2 Crecimiento de películas delgadas

Las técnicas de crecimiento de películas delgadas puede clasificarse en dos tipos, dependiendo de la naturaleza del proceso: químico o físico. Los métodos químicos funcionan a través de la acción de un fluido precursor, el cual sufre un cambio químico en la superficie sólida, dejando una capa también sólida. Estos procesos tienen el inconveniente de que pueden retener cierta cantidad de disolvente en el interior de la película, además de que esta forma de depósito forma agregados no uniformes, ocasionando que las propiedades varíen considerablemente dependiendo de las condiciones de eliminación del disolvente.

En contraste, los métodos físicos, la mayoría de ellos clasificados como deposición física de vapor (PVD), crecen la película usando procesos mecánicos y termodinámicos. Estos procesos ocurren principalmente en condiciones de baja presión, a causa de que la energía requerida para unir materiales no es proporcionada mediante reacciones químicas como ocurre en los procesos químicos. Estas condiciones permiten un control estructural, por lo que los materiales depositados son en gran medida conformados por monocristales, además de que presentan baja contaminación.

Entre las técnicas de deposición física de vapor más comunes se encuentran:

Evaporación térmica: El material a ser depositado sufre una transformación a la fase de vapor por tratamiento térmico. El vapor, por su propia naturaleza, se expande dentro de una cámara evacuada que contiene al sustrato y se condensa en él, tomando en cuenta que el sustrato está a una temperatura menor que la de la fuente de evaporación.

Sputtering: Este método usa un plasma frío (comúnmente generado mediante un gas inerte) para desprender átomos del material que se va a depositar (blanco), haciendo colisionar los iones del gas contra el blanco.

Ablación láser: El material a ser evaporado es irradiado con una serie de pulsos láser y expulsado hacia el sustrato.

La técnica de depósito empleada en este trabajo es la de evaporación térmica, puesto que, además de ser simple y libre de disolventes, no modifica la estructura del fullereno, a diferencia de las técnicas de sputtering y ablación láser, en las cuales la fluencia del láser o la energía del plasma pueden ser suficientes para generar daño en la molécula de C_{60} .

1.3 Modificación de C_{60}

El interés de generar sólidos cristalinos a partir del fullereno C_{60} está relacionado a sus propiedades estructurales y en gran medida a la semejanza de su enlace con aquella del

diamante. Existen evidencias de que algunos cambios en la estructura de los sólidos de fullereno ocurren mediante procesos que involucran excitación por fotones [40, 41], electrones [42] y como resultado de aplicar grandes presiones [43].

Otro tipo frecuente de modificación en la estructura de los fullerenos ocurre en el proceso denominado *funcionalización*. Esta modificación consiste en adicionar a la molécula de C₆₀ grupos funcionales específicos (se denomina grupo funcional a un átomo o grupo de átomos que posee características químicas similares aún cuando se encuentra en distintos compuestos). La funcionalización por métodos químicos tiene un amplia gama de aplicaciones, en función de las propiedades químicas conferidas por el grupo funcional adicionado; por ejemplo, incrementar su solubilidad, disminuir su toxicidad, entre otras. La funcionalización puede ocurrir mediante enlaces químicos entre el C₆₀ y los grupos funcionales (*funcionalización covalente*), o cuando la modificación sucede mediante interacciones hidrofóbicas o apilamiento $\pi-\pi$ (*funcionalización no-covalente*). En el primer caso se presenta un cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 , modificando con ello la simetría de la molécula; ocasionando como consecuencia cambios en las bandas características (Raman e IR) del fullereno. En el caso de funcionalización no-covalente, las propiedades físicas del C₆₀ se preservan, ya que la adición ocurre mediante procesos que no modifican la estructura del fullereno, como sucede en el caso del apilamiento π en su superficie.

En ocasiones, el grupo funcional que se emplea para modificar la estructura del C₆₀ tiene una estructura molecular que le permite generar enlaces con dos moléculas adyacentes de fullereno. En este caso ocurre un entrelazamiento o polimerización en la película delgada resultante. Como consecuencia de este entrelazamiento, la solubilidad puede disminuir, tal como ocurre en otros métodos físicos.

1.3.1 Métodos de radiación

Uno de los procesos de modificación más comunes es la polimerización de C₆₀ por radiación. Ésta consiste en exponer al fullereno a luz visible o ultravioleta con energías fotónicas mayores a 1.7 eV [40, 44, 45], en ausencia de oxígeno diatómico. Este proceso es conocido como fotopolimerización y vuelve insoluble en tolueno al C₆₀, indicando la presencia de una fase polimérica en la película. Se ha sugerido [40] que en este proceso se generan enlaces covalentes C-C entre las moléculas de C₆₀ de manera que se produce un sólido polimérico. Dichos enlaces son evidentes en análisis de espectroscopía de desorción de masas [40, 46] y más frecuentemente mediante espectroscopía Raman. Por medio de esta última técnica se observa una disminución en la intensidad de la línea correspondiente a $A_g(2)$, conocida

como “pentagonal pinch mode” (PPM)³; Asimismo la aparición de una banda no polarizada en 1458 cm^{-1} está asociada a la generación de dímeros inducidos por métodos fotoquímicos y otros oligómeros. Este proceso ocurre a temperaturas $>260\text{ K}$, a partir de las cuales las rotaciones moleculares permiten que las moléculas adyacentes de C_{60} estén separadas por menos de 4.2 \AA , facilitando formación de anillos de cuatro miembros entre las moléculas adyacentes; este proceso se conoce como “adición cíclica [2+2]” (ver figura 1.2). No obstante la polimerización resulta más eficiente a temperaturas cercanas a la ambiente, debido a que a temperaturas elevadas los polímeros tienden a regresar a su fase monomérica.

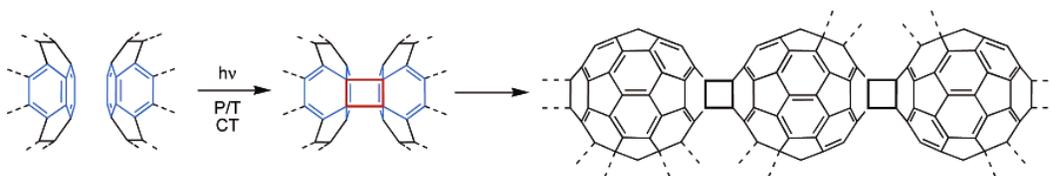


Figura 1.2 – Formación de polímeros de C_{60} por adición cíclica [2+2] de C_{60} prístino. (Giacalone & Martín 2006 [47])

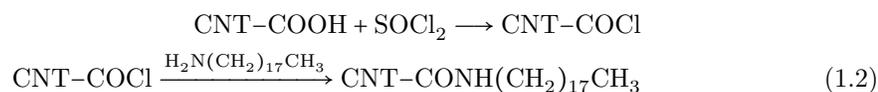
Por otro lado se ha reportado que el C_{60} se polimeriza mediante una corriente de electrones usando microscopía de barrido por tunelaje (STM) para electrones con energías del orden de $\sim 3\text{ eV}$ en escalas nanométricas y mediante un cañón de electrones a energías del orden de 1500 eV para escalas más grandes.

1.3.2 Funcionalización por métodos de soluciones

Debido a la baja afinidad tanto de fullerenos como de nanotubos de carbón prístinos con disolventes polares, estas moléculas forman agregados en medios acuosos con dichas características, razón por la cual existe un interés en incrementar su solubilidad para ciertas aplicaciones específicas. Al respecto destacan los trabajos reportados para funcionalizar nanotubos de carbón (CNT). Uno de los métodos más eficientes empleado para incrementar su solubilidad es la funcionalización covalente. Es frecuente que dicha funcionalización se logre mediante reacciones de funcionalización de defectos, en las cuales se forman grupos carboxílicos en las puntas de los CNT (y en menor grado en las paredes laterales) como resultado de tratamientos oxidativos con ácidos minerales [48]. Entre éstas reacciones, la más explorada es la formación de derivados de aminas entre grupos carboxílicos en las puntas oxidadas de los CNT; **esta reacción ocurre normalmente mediante la activación de los grupos carboxílicos con cloruro de thyonil o carbodiiminas en un disolvente**

³La disminución en la intensidad de esta banda está asociada a una pérdida de simetría de la molécula de C_{60} como consecuencia de movimientos de expansión y contracción de los hexágonos adyacentes a la unidad pentagonal del fullereno.

orgánico. La reacción puede ser representada como sigue



Los principales inconvenientes de estas reacciones son la producción de desechos dañinos, debido al uso de disolventes orgánicos, así como los largos tiempos requeridos para el filtrado y centrifugado de los CNT.

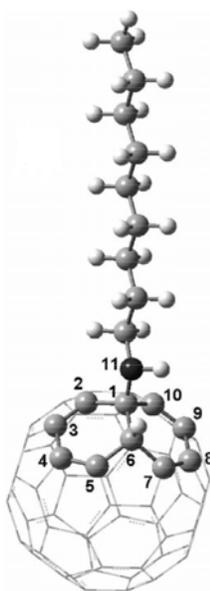


Figura 1.3 – Geometría de la funcionalización de C₆₀ con nonilamina. En este esquema la amina se enlaza con 6,6 de la unidad de piracileno del C₆₀. (E.V. Basiuk et al. 2003)

1.3.3 Funcionalización en fase de gas

Se ha reportado que entre los procesos de polimerización de películas de fullerenos más comúnmente empleados hasta ahora, se encuentra la fotopolimerización. Sin embargo ésta, además de modificar la solubilidad de las películas delgadas de fullereno, provoca cambios en sus características químicas y electrónicas [49–51]. Más aún, la fotoirradiación es responsable de la formación de otras formas carbonosas [49]. Por otro lado, la producción de desechos dañinos en los métodos de soluciones (cf. sección anterior) hace evidente la necesidad de un método alternativo para la generación de dichas fases poliméricas.

El antecedente más importante de este tipo de funcionalizaciones es la reacción de fullereno C₆₀ en polvo con nonilamina [52] (ver figura 1.3), en la cual se hizo reaccionar fullereno

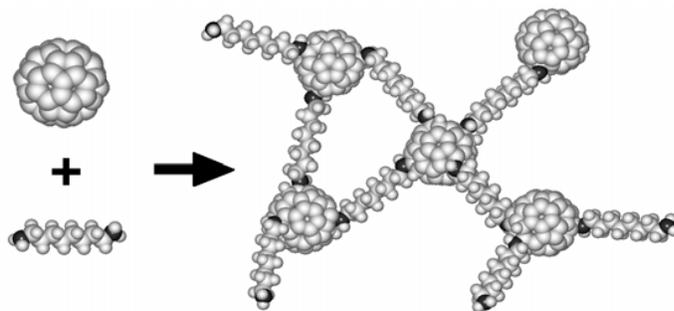


Figura 1.4 – Entrelazamiento de moléculas de C_{60} con 1,8-octanodiamina. (E.V. Basiuk, E.A. Zauco & V.A. Basiuk 2006)

(dispersado en sílica-gel⁴) con nonilamina en fase de gas a 150 °C, produciendo una adición de entre 3 y 6 moléculas de amina por cada molécula de fullereno.

A partir de este resultado se ha buscado generar una funcionalización en películas delgadas de fullereno, de tal forma que su estabilidad sea similar a la de aquellas sometidas a tratamientos de fotopolimerización. En este sentido se ha reportado que la funcionalización con 1,8-octanodiamina [53] (ver figura 1.4) en fase de gas a 150 °C reduce considerablemente la solubilidad de las películas en tolueno y produce un entrelazamiento entre dos moléculas de fullerenos (cross-linking).

1.4 Algunas técnicas de caracterización

Entre las técnicas espectroscópicas de uso frecuente, la espectroscopía Raman e IR ocupan un lugar importante en la caracterización de fullerenos. Ésto se debe al extenso estudio que se ha llevado a cabo en relación a las simetrías vibracionales del C_{60} , cuya modelación a permitido una identificación precisa de los bandas correspondientes a los espectros Raman e IR de la molécula de fullereno. Adicionalmente, es importante conocer la morfología de los depósitos por lo que se recurre a técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de barrido por tunelaje (STM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A continuación se exponen brevemente las técnicas empleadas en este trabajo.

1.4.1 Espectroscopía Raman e IR

El análisis de los modos vibracionales presentado en la sección 1.1.3 resulta de gran utilidad en la caracterización de las fases poliméricas del fullereno C_{60} , por ello las técnicas de

⁴Se empleó esta técnica para obtener una mayor dispersión de fullerenos en el soporte (sílica-gel), de forma que el fullereno fuese más accesible a la amina reactante

espectroscopía IR-Raman son el método más adecuado para identificar estas fases. Una ventaja de esta técnica es que, en comparación con las técnicas SEM y TEM, este tipo de análisis no interactúa considerablemente con las muestras.

Ambas técnicas se basan en el análisis meticuloso de las frecuencias absorbidas o emitidas por las moléculas del compuesto, relacionadas con fenómenos de vibracionales y de esparcimientos. Estos últimos ocurren cuando un fotón colisiona con una molécula, ocasionando un cambio en sus niveles energéticos (a un nivel energético más alto) y la posterior emisión de un fotón asociada a una transición de la molécula a un nivel energético más bajo. La mayoría de los fotones sufren esparcimiento elástico (esparcimiento Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de la luz esparcida⁵ lo hace en frecuencias distintas (comúnmente menores) a las de los fotones incidentes. Este fenómeno se conoce como *esparcimiento Raman* y fue reportado por primera vez por C.V. Raman [54] en 1922.

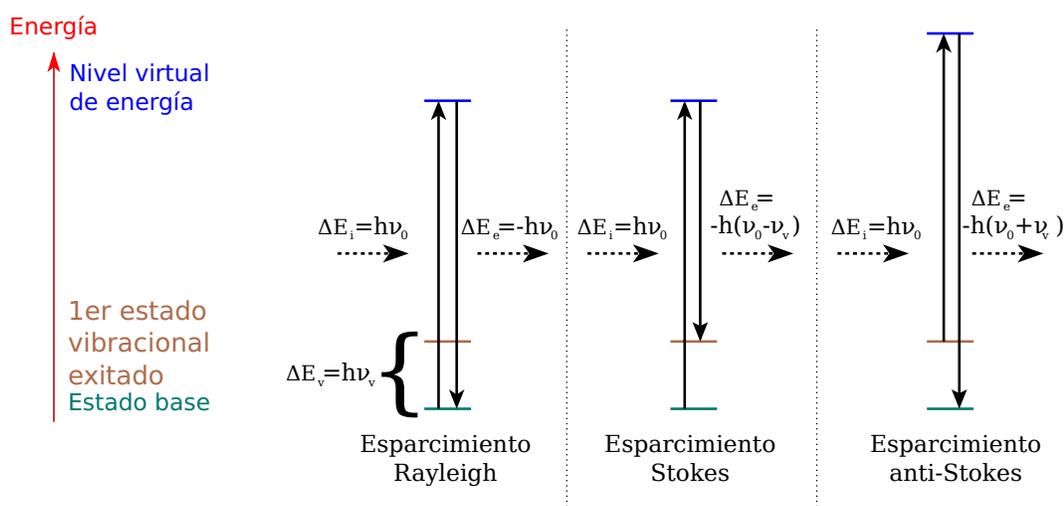


Figura 1.5 – Diferentes posibilidades de esparcimiento en el espectro visible

Existen dos tipos de esparcimiento Raman, el esparcimiento Stokes y el anti-Stokes. La interacción de la luz con la materia en un régimen lineal permite la absorción y la subsecuente emisión simultánea de luz de forma que coincide exactamente con la diferencia en los niveles de energía de los electrones involucrados. En el efecto Raman la absorción y subsecuente emisión ocurre a través de un estado electrónico intermedio que tiene un nivel de energía virtual. Existen tres posibilidades (ver figura 1.5):

1. No ocurren intercambios de energía entre los fotones incidentes y las moléculas.

⁵Aproximadamente 1 de cada 10 millones de fotones

2. Ocurren intercambios de energía entre los fotones incidentes y las moléculas. Así, las diferencias de energía medidas son iguales a las diferencias de energía de los niveles de energía vibracional y rotacional de la molécula. En cristales sólo existe un número específico de soluciones a la ecuación de onda que no se cancelan, debido a su estructura periódica. Por ello el esparcimiento Raman ocurre únicamente en ciertas frecuencias. Por otro lado, en materiales amorfos existen más frecuencias fonónicas permitidas, por lo que las líneas espectrales se ensanchan.

- a) La molécula absorbe energía: Esparcimiento Stokes. El fotón resultante es de menor energía y genera una línea de Stokes corrida hacia el rojo.
- b) La molécula pierde energía: Esparcimiento anti-Stokes. Los fotones incidentes son recorridos hacia el lado azul del espectro, generando una línea anti-Stokes.

Si consideramos que ν_i y ν_s son las frecuencias de los fotones incidente y esparcido respectivamente y E_a y E_b las energías de las moléculas antes y después de ocurrir el esparcimiento, por conservación de energía:

$$h\nu_i + E_a = h\nu_s + E_b$$

o

$$\Delta E = h\Delta\nu \tag{1.3}$$

donde $\Delta E = E_b - E_a$ y $\Delta\nu = \nu_i - \nu_s$ se conoce como *desplazamiento Raman*. En la espectroscopía Raman se expone la muestra a radiación monocromática a una frecuencia dada ν_0 y se analizan los desplazamientos $\Delta\nu$. Las transiciones Raman obedecen la regla de selección

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_e \neq 0 \tag{1.4}$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula, Q_k es la coordenada normal del modo vibracional k y e es la configuración molecular de equilibrio. A los modos que cumplen esta regla de selección se les conoce como modos Raman-activos.

En el caso de espectroscopía infrarrojo, ocurren intercambios de energía correspondientes únicamente a modos vibracionales de la molécula y las reglas de selección sólo distinguen las transiciones que producen un cambio observable en el momento dipolar de las moléculas. Debido a que las reglas de selección para IR y Raman corresponden a distintas transiciones vibracionales, ambas técnicas son complementarias. Particularmente para moléculas centro-simétricas (ver figura 1.6), los modos que son Raman-activos son silenciosos en IR y viceversa⁶, a esta regla se le conoce como la regla de exclusión mutua.

⁶Nótese que el fullereno C_{60} es una molécula centro-simétrica.

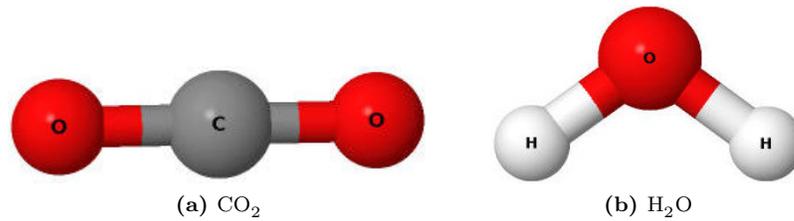


Figura 1.6 – Esquema de simetría de las moléculas de: (a) CO_2 (centro-simétrica) y (b) H_2O (no centro-simétrica)

1.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica

Esta técnica, a veces conocida como Microscopía de Barrido por Fuerza (SFM) se emplea frecuentemente para analizar la superficie de una muestra y su funcionamiento se basa en la interacción de una punta (sonda) con la superficie. La punta está montada sobre un voladizo (cantilever), tiene una longitud del orden de micras, un diámetro menor a 10 nm en la punta y un radio de curvatura del orden de nanómetros (ver fig:1.8). Las fuerzas que intervienen en la medición AFM pueden ser de diferente naturaleza, incluyendo fuerzas de contacto, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, enlazamiento químico, electrostáticas, magnéticas, etc. Cuando la punta se encuentra próxima a la superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra ocasionan una deflexión del cantilever. Esta deflexión es medida usando un láser que se refleja en el cantilever e incide sobre un arreglo de fotodiodos (ver fig:1.7).

En la mayor parte de los casos, se emplea un mecanismo de retroalimentación que ajusta la distancia de la punta a la muestra de manera que se logre mantener constante la fuerza entre estos elementos y evitar así que la muestra choque con la punta y la dañe. Frecuentemente la muestra se monta sobre un piezoeléctrico que puede moverse en la dirección z para mantener constante la fuerza, además de moverse en las direcciones x y y para realizar el barrido.

Modos de operación

El AFM puede operarse en diferentes modos que pueden clasificarse en *modos de contacto* o estáticos y *modos de no-contacto* o dinámicos. Los primeros se usan sobre todo cuando la fuerza total es repulsiva, debido a que las fuerzas atractivas de la superficie pueden ser muy fuertes y ocasionar que la punta se pegue a la superficie, de ahí que se le denomine modo de contacto. En el modo de contacto la forma de mantener constante la magnitud de la fuerza entre la superficie y la punta es manteniendo constante la deflexión.

En el modo dinámico se hace oscilar el cantilever a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia o a un armónico de esta. La amplitud de la oscilación, la fase y la frecuen-

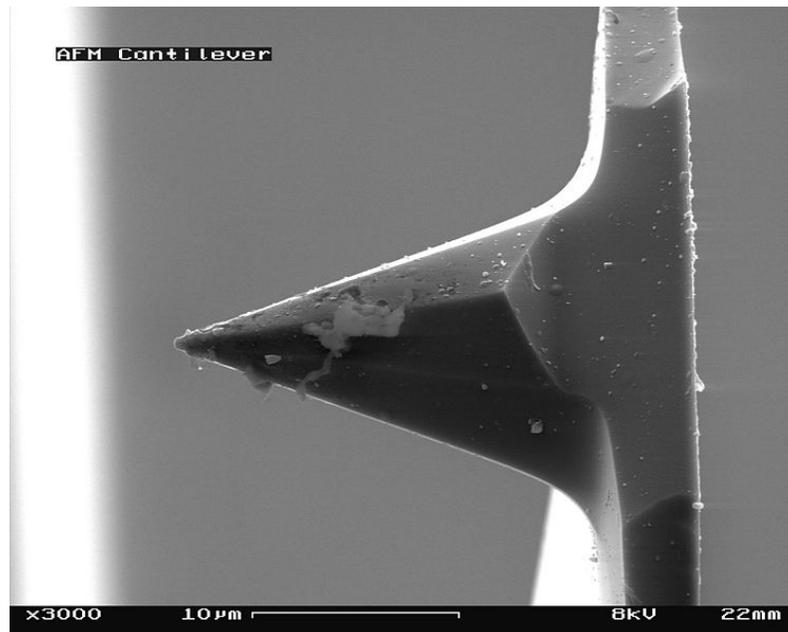


Figura 1.8 – Imagen de un cantilever obtenida mediante SEM (Wikimedia Commons 2009)

Medición de la deflexión

La luz del diodo láser reflejada por el cantilever es colectada por un detector sensible a la posición (PSD) que consiste en un arreglo de fotodiodos cuya señal de salida se procesa en un amplificador diferencial. El desplazamiento angular del cantilever produce una mayor iluminación en uno de los fotodiodos, la diferencia de la señal en el diodo con menor iluminación (normalizada por su suma) es proporcional a la deflexión del cantilever. El orden de las deflexiones detectadas es de 10 nm.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de películas delgadas de fullereno C_{60} y la modificación de dichas películas empleando la técnica de funcionalización en fase de gas.

Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones apropiadas para la obtención de películas delgadas de fullereno C_{60} y lograr el crecimiento de películas de alta porosidad.
- Modificación de películas delgadas de fullereno C_{60} con 1,5-diaminonaftaleno, por medio funcionalización en fase de gas.
- Caracterización de películas delgadas de fullereno C_{60} mediante microscopía AFM, espectroscopía Raman e IR.

Se espera que las películas obtenidas con dichas características (alta porosidad) sean óptimas para producir una modificación homogénea en la muestra. En particular se desea lograr un entrelazamiento homogéneo en la película. Además, por las características del DAN, se pretende que las películas modificadas por medio de este proceso exhiban una conductividad mayor respecto a las películas prístinas.

Instrumentación

La preparación de las muestras de fullereno requiere un manejo meticuloso, pues existe una amplia gama de factores que pueden modificar tanto la estructura como las propiedades de los sólidos de fullereno obtenidos. En particular, este proceso consta de dos etapas: en la primera de ellas se producirán películas delgadas de fullereno, mientras que en la segunda se someterá a las muestras obtenidas en la etapa anterior a un tratamiento químico. Ambos procesos se realizan en condiciones controladas de presión y temperatura, con el fin de garantizar la pureza de las muestras.

3.1 Depósito de películas de C_{60}

El crecimiento de películas delgadas de fullereno C_{60} por deposición física de vapor (PVD) se lleva a cabo en condiciones de alto vacío, lo cual disminuye considerablemente la presencia de impurezas; para lograr dichas condiciones se requiere emplear cámaras capaces de lograr presiones del orden de 10^{-6} Torr, así como materiales con baja presión de vapor.

3.1.1 Pieza de evaporación

La deposición por PVD se logra, como se describe en la sección 1.2, cuando se calienta el material hasta el punto de evaporación y se deposita en el sustrato gracias a un gradiente de temperatura. La pieza de evaporación utilizada consiste básicamente en una estructura vertical construida en latón, sobre la cual se monta el sustrato en la parte superior (porta-sustrato) y en la inferior se encuentra un filamento que calienta el fullereno en polvo (evaporador). La distancia entre el evaporador y el porta-sustrato se puede ajustar con

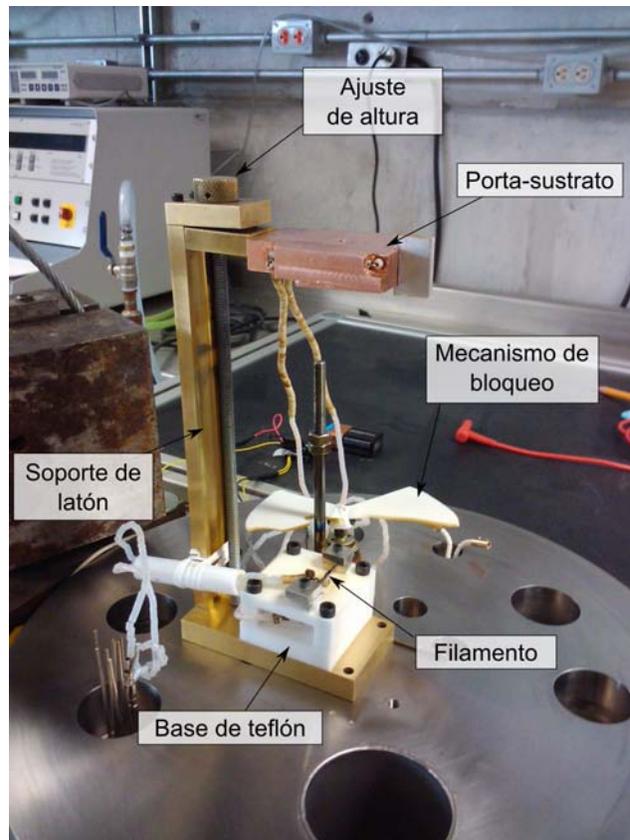


Figura 3.1 – Pieza de evaporación montada en la campana de evaporación. La muestra se coloca en la parte superior mediante un mecanismo de sujeción. La altura del sustrato es controlada mediante un tornillo ajustable. En la parte inferior se encuentra el evaporador, consistente de una base de teflón sobre la cual se sujeta el filamento.

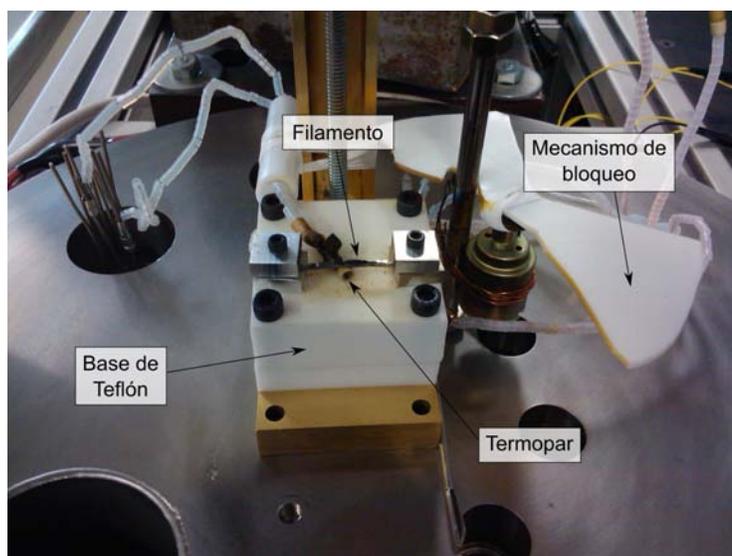


Figura 3.2 – Evaporador con filamento: los fullerenos se colocan dentro del filamento para ser evaporados. Debajo del filamento se encuentra un termopar aislado mediante una cuenta de cerámica.

ayuda de un tornillo (acero) de forma que se controla el ángulo sólido de evaporación. El filamento debe estar montado sobre un material que, a la vez de soportar las temperaturas alcanzadas, actúe como aislante eléctrico; para estos efectos se empleó una base de teflón (ver figuras 3.1 y 3.2).

Para controlar la temperatura se colocó un termopar tipo J debajo del filamento de tungsteno (empleando una cuenta de cerámica como aislante entre ellos). Para aislar las conexiones se emplearon cuentas de cerámica o teflón, debido a que el aislante de los cables convencionales es plástico, cuya baja presión de vapor los vuelve inadecuados para aplicaciones de alto vacío.

Finalmente, para evitar el depósito de otros materiales presentes en el polvo de fullereno y desprendidas durante el proceso de evaporación, se recurrió a un mecanismo de bloqueo consistente en una compuerta impulsada por un motor eléctrico alimentado desde fuera de la cámara, de manera que la compuerta permaneciese cerrada durante las etapas iniciales del calentamiento del filamento ¹, y se abra cuando se ha alcanzado la temperatura óptima de evaporación.

El intercambio entre el interior y el exterior de la cámara de vacío ocurre mediante atravesadores especiales que eviten pérdidas de presión al interior de la cámara. Particular-

¹Aprovechando el hecho de que el C_{60} es un reactivo analítico cuya temperatura de evaporación está por arriba de la de la humedad y otros contaminantes presentes en el ambiente que son fácilmente absorbidos al contacto con el aire.

mente se emplearon atravesadores para enviar la corriente de alimentación del filamento y del motor del mecanismo de bloqueo, así como el voltaje procedente del termopar.

Para elevar la temperatura del C_{60} se requiere una resistencia de tungsteno que alcance temperaturas por encima de la temperatura de evaporación del fullereno (ca. 300°C), sin modificar sus propiedades. Por otra parte las corrientes eléctricas utilizadas para alcanzar dichas temperaturas son del orden de 5 A , por lo que fue necesario el uso de atravesadores de potencia.



Figura 3.3 – Atravesadores de potencia insertados sobre una pieza de acero inoxidable, las marcas indican las conexiones empleadas: filamento (F), termopar (T), mecanismo de bloqueo (M) y su polaridad.

Para la manufactura de los atravesadores se empleó una pieza de acero inoxidable sobre la cual se perforaron orificios para cada atravesador. Se empleó alambre de cobre de $1/16$ de pulgada, sin recubrimiento de esmaltes o lacas aislantes, alúmina como aislante entre el alambre y la pieza de acero, y como sellador pegamento epóxico de vacío (ver figura 3.3).

Para alimentar al filamento se empleó una fuente de corriente capaz de entregar hasta 12 A de corriente alterna, corriente que se administró de forma controlada para evitar daños en el filamento. Asimismo se preparó el filamento previo a la evaporación, sometiéndolo a un voltaje de 10 V (ca.) hasta alcanzar una temperatura alrededor a la cual se pone al rojo vivo. Consiguiendo con este tratamiento que no se desprendan impurezas u óxidos en las pruebas de evaporación posteriores.



Figura 3.4 – Reactor de acero inoxidable y resistencia empleada. Se empleó un auto-transformador (*variac*) para inducir el voltaje en la resistencia. La válvula a la izquierda del reactor se utilizó para evacuarlo.

3.2 Proceso de funcionalización

Las condiciones de presión y temperatura para el proceso de funcionalización en fase de gas se llevan a cabo también bajo un control estricto. Para este proceso se requiere tener el reactivo con el que se pretende funcionalizar (1,5-diaminonaftaleno) en fase de vapor, en un volumen cerrado dentro del cual se encuentra la muestra. Se emplearon dos dispositivos para lograr esto, el primero consiste en un reactor de acero inoxidable mantenido en bajo vacío, mientras el segundo son ampollas de vidrio selladas al vacío.

3.2.1 Reactor de acero inoxidable

Este reactor es una pequeña cámara de vacío cilíndrica construida en acero inoxidable, de forma tal que puede ser rodeada de una resistencia eléctrica en forma de anillo, conectada a una fuente de corriente. Es posible introducir las muestras al interior de la cámara por la parte superior, en donde se encuentra la tapa y un sello de teflón. El dispositivo se cierra con tornillos y en la parte lateral del cilindro se encuentra una salida unida a una válvula de dos vías, a la cual se conecta una bomba de vacío mecánico y se cierra una vez evacuada la cámara.

El volumen de la cámara puede ser reducido empleando cilindros de diferentes alturas que se colocan dentro del reactor, en la parte inferior, de forma que se llena la sección transversal de la cámara.

Se observó que la resistencia empleada para calentar el reactor alcanzaba el equilibrio térmico con el reactor alrededor de 13 minutos después de haber aplicado una diferencia



Figura 3.5 – Ampolletas selladas al vacío con las muestras de C_{60} y el compuesto (DAN)

de potencial constante en la misma y se observó además que el reactor alcanzaba una temperatura entre 170 y 180 °C según el voltaje aplicado en la resistencia (ver tabla 3.1).

Tabla 3.1 – Relación de temperaturas en función del voltaje aplicado a la resistencia del reactor de acero inoxidable

Voltaje V	Temperatura °C
32	170
35	180

3.2.2 Ampolletas de vidrio

Una alternativa práctica a un único reactor es elaborar pequeños reactores que puedan ser introducidos en un horno, lo que permite que se lleven a cabo varias reacciones simultáneamente. Una forma sencilla de construir dichos reactores o ampolletas es empleando tubos vidrio Pyrex pues se puede introducir las muestras y el reactivo y sellar el tubo en bajo vacío.

Existen observaciones que no deben pasarse por alto para construir dichos reactores.

1. El DAN debe permanecer en fase sólida durante el proceso de sellado



Figura 3.6 – Válvula empleada para equilibrar presiones en el proceso de sellado

2. El DAN debe permanecer dentro del tubo, en la medida de lo posible.
3. El vidrio debe soportar el gradiente de temperatura entre el extremo a ser sellado y el extremo de la muestra.

El primer inconveniente fue sorteado manteniendo el extremo inferior del tubo (donde se encuentra la muestra) en un baño de agua entre 2 y 4 °C, así, como el tubo está en condiciones de vacío dinámico, la mayor parte del calor es transmitido por conducción lo cual ocurre de forma poco eficiente para el vidrio.

Para mantener al DAN dentro del recipiente se empleó una válvula de paso que ayudara a igualar la presión del tubo con la de la bomba de forma gradual, evitando pérdidas significativas de reactivo.

Por último se empleó vidrio Pyrex (temperatura de fusión del orden de los 900 °C) capaz de resistir el gradiente de temperatura entre ambos extremos del tubo. Para alcanzar la temperatura de fusión del vidrio Pyrex se usó una mezcla de metano de alta pureza y oxígeno, controlando la flama para evitar la formación de burbujas en el vidrio.

Desarrollo experimental

La variedad de propiedades que las películas delgadas de fullereno C_{60} adquieren, como resultado de procesos de polimerización, ha atraído un gran interés en la ciencia de materiales, debido a sus potenciales aplicaciones [13, 40, 42, 45, 49, 55–60]. En particular se ha reportado que las interacciones con aminas polimerizan las películas delgadas de fullereno bajo ciertas condiciones [52, 60], cambiando no sólo sus propiedades de solubilidad sino también su morfología y rugosidad. Estos cambios se ven reflejados en variaciones asociadas a la morfología de las interacciones intra e intermoleculares, además de afectar el orden de los receptores/donadores en las películas fotovoltaicas. Todo lo cual impacta considerablemente en los tipos y densidades de los estados electrónicos que determinan el comportamiento final del material [61].

Por otro lado, el interés por los materiales orgánicos como portadores de carga se ha incrementado, en gran medida por la amplia gama de aplicaciones y por su bajo costo [62, 63]. Cabe señalar que existe un mayor desarrollo de materiales orgánicos portadores de huecos (tipo p), no obstante, algunos materiales orgánicos portadores de electrones (tipo n) han progresado notablemente en los últimos diez años; éste es el caso del fullereno C_{60} y sus derivados [64], el naftaleno y la perilen-diimina junto con sus derivados [65, 66]. En el caso del fullereno C_{60} , se sabe que se comporta como un semiconductor tipo n, con movilidad máxima¹ de $0.08 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ y se ha reportado que el naftaleno posee movilidad tipo n [65, 67], lo cual lo convierte en un material atractivo como portador de carga.

¹La relación entre la movilidad electrónica y la conductividad eléctrica viene dada por $\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h)$, donde σ representa la conductividad eléctrica, e es la carga fundamental, n la densidad de electrones, p la densidad de huecos, μ_e la movilidad electrónica y μ_h la movilidad de huecos.

Como se refirió en la sección 1.3.2, uno de los mayores inconvenientes introducidos por la funcionalización es el uso de disolventes, así como los largos tiempos de reacción, razón por la cual se prefirió el método de funcionalización en fase de gas. Debido a la simpleza de este procedimiento, las condiciones pueden ser fácilmente reproducibles y posteriormente optimizadas para efectos de producción en gran escala.

En las referencias [68, 69] se reporta la fucionalización de películas delgadas de C_{60} con diaminas en fase de gas, logrando polimerizar químicamente películas de fullereno con 1,8-octanodiamina. Mediante este proceso se observó una reducción significativa de la solubilidad de las películas en tolueno. Las propiedades electrónicas del enlace C–C en cadena alifática, presente en la 1,8-octanodiamina, son tales que la conductividad superficial de las películas delgadas polimerizadas de esta forma es menor que la de las películas de fullereno prístinas [68]. En contraste, una de las principales motivaciones para emplear 1,5-diaminonaftaleno, es aprovechar la estructura aromática del compuesto para mejorar sus propiedades conductoras. Se espera además obtener una morfología y rugosidad similar a la de aquellas obtenidas mediante fotopolimerización.

4.1 Depósito de películas de C_{60}

La obtención de películas delgadas de fullereno mediante PVD se llevó a cabo en un dispositivo esquematizado en la figura 4.1, en condiciones de vacío dinámico del orden de 10^{-6} Torr, a temperatura ambiente. El dispositivo se compone de una cámara de vacío con una bomba turbomolecular, dentro de la cual se coloca la pieza de evaporación, conectada mediante atravesadores a la fuente de alimentación, así como a los instrumentos de medición. Para controlar la temperatura del filamento se empleó un termopar tipo J y el voltaje en el filamento se ajustó directamente desde la fuente. La presión al interior de la cámara se midió usando un sistema acoplado de Pirani y cátodo frío.

Se empleó fullereno C_{60} en polvo (MerCo. pureza > 99.5%) y como sustrato se usó silicio cristalino tipo n (100), con el fin de tener una red ordenada de centros de nucleación.

El objetivo principal fue el crecimiento de películas delgadas de gran porosidad, pretendiendo con ello incrementar la penetración de la amina al interior de la superficie.

4.1.1 Control de depósito

Uno de los retos que se presentan durante la optimización del depósito es conocer la temperatura de evaporación del C_{60} en condiciones de alto vacío, con dos objetivos primordiales:

1. Controlar el espesor de la película.
2. Lograr un depósito selectivo, reduciendo el depósito de otras impurezas.

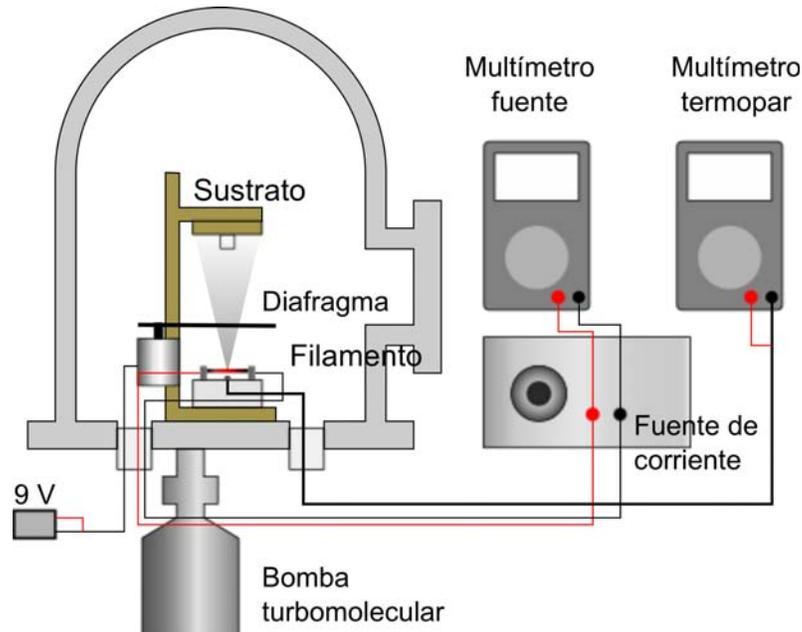


Figura 4.1 – Esquema del dispositivo empleado para depositar películas delgadas de fullereno C_{60} por PVD. En los multímetros se mide el voltaje del filamento y el termopar. Este equipo se montó en la Laboratorio de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM

Es indispensable entonces percibir la relación existente entre el voltaje aplicado en el filamento y las variaciones de presión inducidas en la cámara. Para este efecto se consideró una curva o *rampa de calentamiento*, haciendo variar el voltaje del filamento en forma controlada, en intervalos de tiempo fijos. En este sentido se observan varios aumentos significativos de presión, el primero de ellos ocurre a los $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. Este aumento se asocia a la presencia de humedad desorbida en los aglomerados de fullereno. El segundo incremento fue asociado a la temperatura de evaporación del fullereno a una temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión alrededor de 2×10^{-6} Torr, en coincidencia con lo reportado en la literatura [45].

Es importante mencionar que durante el depósito, el sustrato se mantuvo a temperatura ambiente, con objeto de minimizar el re-acomodo de moléculas de C_{60} y obtener de este modo una película de mayor porosidad.

Para determinar el tiempo óptimo de depósito se llevaron a cabo varios depósitos con diferentes tiempos, obteniendo una tasa de depósito de $5\text{ nm}/\text{min}$ ca. para un área de aproximadamente 4 cm^2 .

Una vez determinada la temperatura de evaporación del fullereno, se estableció abrir el mecanismo de bloqueo en el momento que se observa que la temperatura del filamento está



Figura 4.2 – Equipo PVD y panel de controles

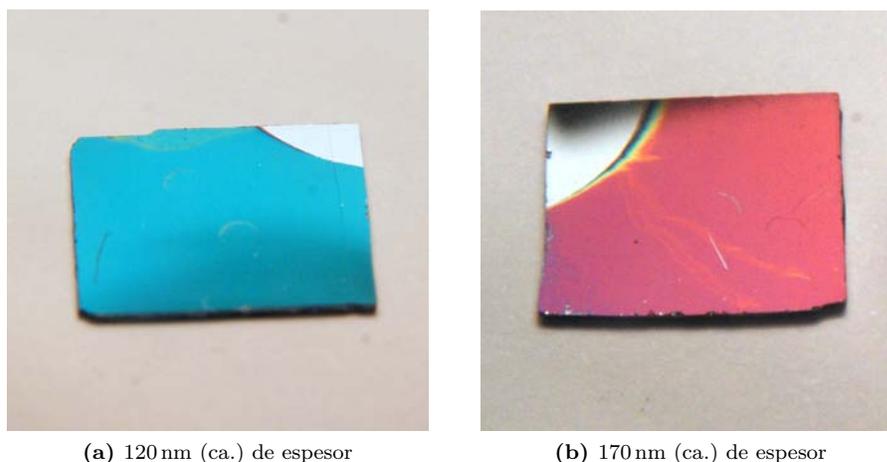


Figura 4.3 – Películas delgadas fullereno C_{60} . En las esquinas de cada muestra se puede apreciar una región de silicio no expuesta al depósito.

llegando al valor encontrado, y que la presión se mantiene estable². Bajo estas consideraciones, se produjeron películas delgadas de aproximadamente 100 nm de espesor, empleando tiempos de evaporación de alrededor de 20 min. El espesor de las películas obtenidas se midió mediante elipsometría (ver Apéndice C). El equipo empleado fue un elipsómetro Gaertner Scientific Corporation, con láser de longitud de onda fija de 632.8 nm, facilitado por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las muestras pueden observarse en la figura 4.3.

4.2 Proceso de funcionalización con 1,5-diaminonaftaleno

El proceso de funcionalización en fase de gas, descrito en la sección 1.3.3, se llevó a cabo sobre las películas depositadas usando 1,5-diaminonaftaleno (Aldrich pureza > 99%). Primeramente fue necesario determinar las condiciones de presión, y temperatura para que la reacción entre el fullereno y DAN fuese posible. Para ello se empleó un reactor de acero inoxidable (cfr. sección 3.2.1), mediante el cual se optimizaron los tiempos de reacción.

Antes de ser sometidas al tratamiento, las muestras de películas delgadas deben ser deshumidificadas ya que, durante su almacenamiento³, pueden absorber cierta cantidad de humedad, oxígeno, CO_2 u otros compuestos atmosféricos.

La deshumidificación se efectúa colocando la muestra en una línea de vacío mecánico y elevando su temperatura por abajo del punto de evaporación de los fullerenos, es decir, lo

²En condiciones de vacío dinámico el C_{60} seguirá evaporando, manteniendo la misma presión hasta que se agote el fullereno en el filamento.

³Las muestras se almacenan en vacío mecánico en desecadores con sílica gel como agente absorbente.

suficiente para remover las partículas de humedad y otros contaminantes⁴, pero no tanto como para provocar la re-evaporación del fullereno o el reordenamiento de las moléculas, de forma que disminuya la porosidad de la película o modifique su morfología. Para lograr esto se calentaron las muestras hasta alcanzar temperaturas del orden de 120 °C, en las condiciones de vacío de 10^{-3} Torr. Posteriormente se enfriaron hasta temperatura ambiente y se conservaron en vacío hasta el proceso de funcionalización.

4.2.1 Optimización de la reacción

Tomando como referencia la funcionalización con 1,8-octanodiamina [68, 69], se sometió a las muestras a un tratamiento con DAN en fase gaseosa. Como punto de partida para encontrar el tiempo óptimo de reacción, se usó un reactor metálico de volumen variable, desde 20 hasta 150 mL (ca.). En él se colocó la muestra de ca. 5 mg de DAN en polvo y se redujo el volumen del reactor a 20 mL. Se consideró emplear una cantidad considerable de DAN, de forma que la disponibilidad reactivo fuese lo suficientemente grande como para permitirle a la película reaccionar completamente. Posteriormente se cerró el reactor y se evacuó, haciendo uso de la llave de dos vías para equilibrar la presión dentro del reactor y de la bomba mecánica de manera uniforme. Se elevó la temperatura del reactor empleando una resistencia sometida a una diferencia de potencial. Se llevó a cabo este proceso para dos temperaturas: 170 y 180 °C y se consideraron tiempos de reacción de 1 a 4 h. Observándose que la solubilidad de la película en tolueno se reducía para las condiciones de reacción a temperatura de 180 °C y tiempo de reacción de 4 h.

Para eliminar el DAN que no reaccionó, se extrajeron las muestras del reactor y se calentaron a 120 °C en vacío mecánico (10^{-3} Torr).

Se realizaron pruebas de solubilidad en tolueno (Aldrich 99.9% de pureza) para encontrar los parámetros óptimos de reacción, asociando una mayor disminución en la solubilidad a un incremento en la proporción de película funcionalizada.

4.2.2 Reactor de ampollita

Una vez determinados el tiempo y la temperatura de reacción se reprodujeron las condiciones, esta vez usando una ampollita cerrada al vacío como reactor. Básicamente se fundió tubo de vidrio Pyrex de forma que se obtuvo una cápsula cerrada de unos 20 mL de capacidad.

Para el proceso de sellado se cortaron tubos de vidrio Pyrex de 15 cm (ca.) que posteriormente fueron sellados de uno de los extremos. La película de fullereno y ca. 5 mg ⁵ de

⁴Nótese que en el vacío la temperatura de evaporación se reduce.

⁵El exceso de DAN que no reaccionó con la película se cristalizó en los extremos de la ampollita)



Figura 4.4 – Línea de vacío empleada para deshumidificar la muestra

DAN se colocaron al interior de este tubo. Para evacuarlo se empleó una bomba de vacío mecánico. La presión fue regulada a través de una válvula entre la bomba y el tubo, evitando, en la medida de lo posible, pérdidas de reactivo. Una vez evacuado se mantuvo el vacío (cerrando la válvula) y se selló el otro extremo del tubo usando un soplete con una mezcla de metano y oxígeno; se aprovechó el hecho de que el interior del tubo se encuentra a menor presión para colapsar la sección caliente del mismo. Durante el sellado se mantuvo el extremo inferior a menor temperatura usando un baño líquido entre 2 y 4 °C, con el fin de evitar que el DAN llegue a su punto de evaporación. Las ampollitas, una vez selladas al vacío, pueden mantenerse en condiciones ambiente hasta el proceso de funcionalización.

Se sometieron las muestras selladas mediante este procedimiento a las condiciones encontradas en la sección anterior, a partir del proceso de optimización. Para ello se colocaron las ampollitas dentro de una resistencia y se cubrieron con tela de asbesto, con objeto de minimizar el gradiente de temperatura (ver Fig. 4.5). Posteriormente se elevó su temperatura a una tasa de 3 °C/min hasta alcanzar un rango entre 180 y 200 °C, medidos usando un termómetro de mercurio. Las temperaturas de reacción empleadas fueron de 180, 190 y 200 °C. Se mantuvieron estas condiciones hasta llegar a el tiempo de reacción deseado. Se emplearon tiempos de reacción de 1, 2, 4 y 6 h, observando que el tiempo óptimo de reacción fue de 4 h.

Además de las pruebas de solubilidad se realizaron análisis de espectroscopía IR y Raman. Para los primeros se usó un espectrómetro Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet, equipado con un microscopio Olympus BX52 enfocado directamente sobre las muestras, a temperatura

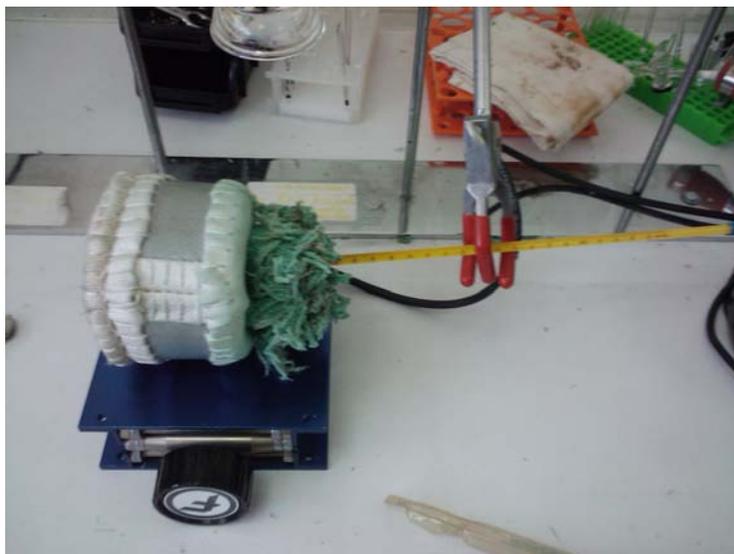


Figura 4.5 – Dispositivo empleado para la funcionalización

y presión atmosférica. El análisis Raman se llevó a cabo en un espectrómetro Almega XR Dispersive Raman, equipado con un microscopio BX52 y un láser Nd:YVO4 de 532 nm como fuente de excitación, enfocado sobre la muestra mediante un objetivo Olympus $\times 10$ con área efectiva $\sim 3 \mu\text{m}$.

Asimismo se realizaron imágenes de barrido AFM con un equipo JEOL JSPM-5200 en modo acústico, usando una punta de silicio PELCO de frecuencia de resonancia 318 kHz. Se llevaron a cabo barridos a temperatura ambiente en condiciones de (a) presión atmosférica y (b) alto vacío (10^{-6} Torr).

4.3 Pruebas de conductividad

Para analizar el efecto de la funcionalización con DAN sobre las propiedades eléctricas de la película, se realizaron pruebas de conductividad superficial y transversal. En el primer caso se buscó comparar la conductividad en la superficie de las películas funcionalizadas respecto a las prístinas y en el segundo, la comparación se llevó a cabo a través de las películas, es decir sobre el sistema Si/C₆₀/Al. En ambos casos se requirió del depósito de electrodos de aluminio de alta pureza (99.99 %) con espesores de 200 nm sobre la superficie de la película.

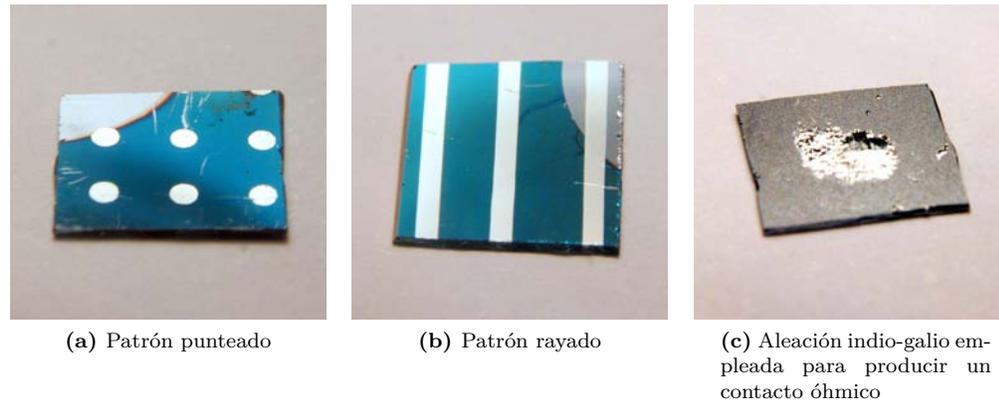


Figura 4.6 – Películas delgadas de fullereno C_{60} con electrodos de aluminio

4.3.1 Depósito de electrodos

El depósito de electrodos se llevó a cabo mediante evaporación térmica en vacío usando dos enmascarados distintos. El primero consiste en un patrón de puntos de 1.2 mm de diámetro y se empleó para realizar las mediciones de conductividad transversal (ver fig. 4.6). Para las mediciones de conductividad superficial se empleó un enmascarado que sigue un patrón de líneas paralelas. Las mediciones de conductividad transversal requieren además el uso de una aleación indio-galio en la parte posterior de la película de forma que se logre contacto óhmico entre el sistema y el instrumento de medición (ver Fig. 4.6c).

Las mediciones de corriente-voltaje fueron realizadas sobre los electrodos depositados empleando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 485, en condiciones de temperatura y presión ambiente.

Resultados y discusión

Entre los principales indicadores de cambios en la estructura del fullereno se encuentra la reducción de la solubilidad de la película delgada en tolueno, sugiriendo la presencia de una fase polimérica. Durante el proceso de optimización del tiempo de reacción, esta reducción en la solubilidad fue evidente para tiempos de reacción de 4 h y temperatura de 190 °C en el reactor de ampollita.

Esta evidencia es confirmada por los análisis de espectroscopía mostrados a continuación. Adicionalmente el análisis de la morfología superficial corrobora la presencia del DAN sobre la película, aún cuando se sometió a las muestras a condiciones tales que minimizaban la presencia de reactivo desorbido (ver sección 4.2.2).

5.1 Morfología

Se tomaron imágenes de barrido AFM en diferentes zonas y a diferentes escalas de acercamiento con el fin de caracterizar la morfología de la muestra e inferir su estructura. En todos los casos se consideró tanto la señal de deflexión como la información correspondiente a la fase de la señal, teniendo con ello información adicional sobre la naturaleza de la interacción del sustrato con la punta AFM. En las figuras 5.1 y 5.2 se observa la topografía y la señal de fase para una película delgada de fullereno C_{60} prístina y otra funcionalizada con DAN, tomadas a una escala de 3.5 μm . Se deduce, a partir de la imagen de fase de la película funcionalizada, que existe un mayor número de zonas donde la interacción punta-muestra es distinta (representadas con una tonalidad distinta, en este caso, más oscura), lo cual sugiere una composición más heterogénea (ver figura 5.2).

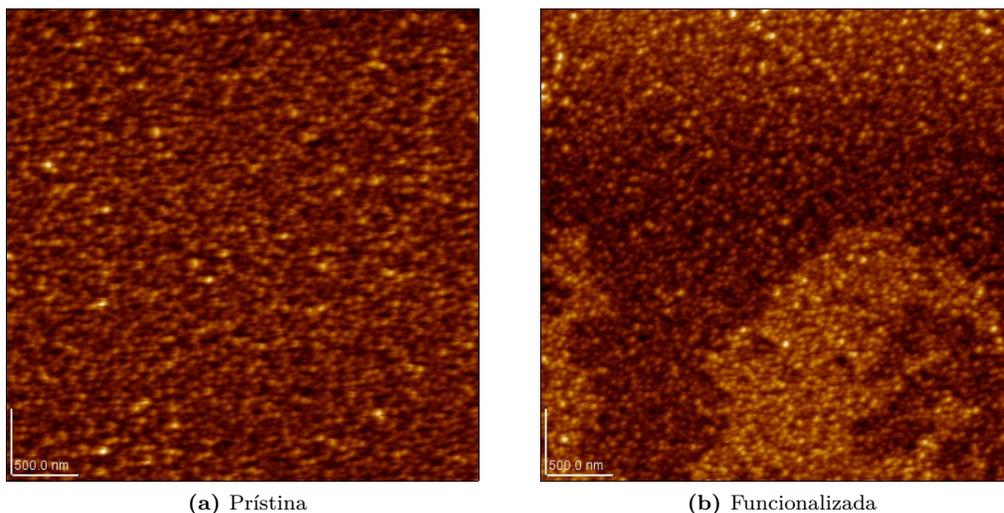


Figura 5.1 – Imágenes de topografía obtenidas por AFM de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $3.5 \mu\text{m}$.

En una escala más pequeña se hacen más evidentes las diferencias en la topografía de ambas imágenes. En las figuras 5.4 y 5.3, tomadas a una escala de $0.75 \mu\text{m}$, puede observarse un cambio en la forma y tamaño de los aglomerados de material funcionalizado respecto al prístino en el caso de la topografía. En el caso de las imágenes de fase se aprecia una interacción diferente entre la punta y el sustrato, produciendo una imagen en promedio más oscura.

Por último se seleccionaron imágenes tomadas a una escala de 500 nm y fueron procesadas para obtener su representación tridimensional (ver figuras 5.5 y 5.6), en donde se reproduce el comportamiento mencionado, además de tener una representación gráfica de la altura de los aglomerados.

Las imágenes de barrido AFM exhiben una disminución significativa en la rugosidad de la muestra funcionalizada, en comparación con las películas prístinas. Se comparó particularmente la rugosidad (RMS) de la película, obtenida mediante el software de JEOL, definida como

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}} \quad (5.1)$$

donde \bar{z} es la altura media, z_n es la altura en el n -ésimo punto y N el número de datos puntuales incluidos en el área barrida.

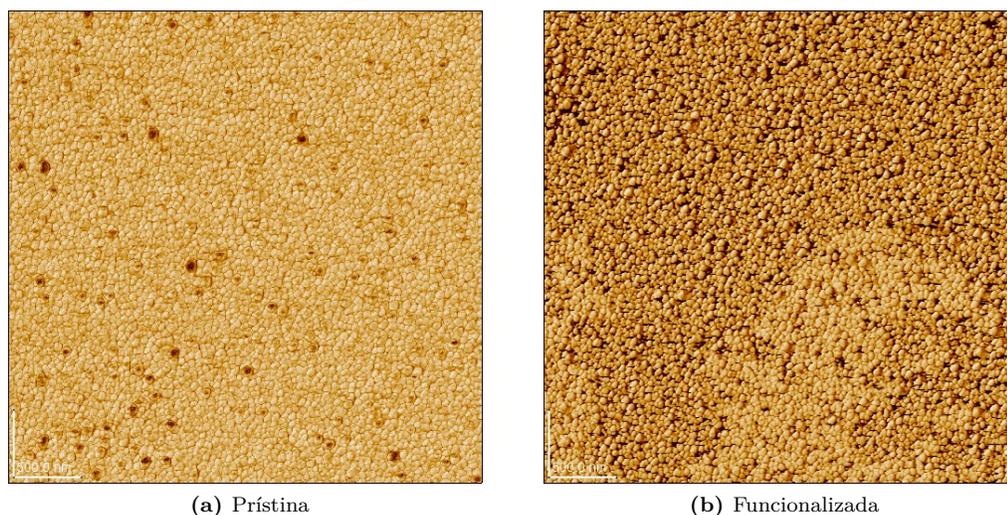


Figura 5.2 – Imágenes de fase obtenidas por AFM de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $3.5\ \mu\text{m}$. Nótese que las películas funcionalizadas exhiben una composición más heterogénea.

La información recabada a través del software de JEOL muestra una rugosidad RMS de 1.32 para las películas funcionalizadas, contra un valor de 2.95 en las películas prístinas. Estos cambios son evidentes en las imágenes de topografía AFM, donde puede compararse la topografía de la película prístina (figura 5.5a) contra la película funcionalizada (figura 5.5b). Particularmente en la figura 5.5b se observa que la curvatura promedio de los agregados de fullereno disminuye notablemente. Ésto se evidencia como una superficie corroída en los agregados de las películas funcionalizadas con respecto a los agregados típicos de entre 50 y 100 nm (fig. 5.5a).

A partir de las imágenes de fase AFM, se infiere que existen pequeñas zonas en donde las interacciones punta-muestra exhiben cambios considerables. Dichos cambios pueden ser atribuidos a la presencia de huecos en la estructura de la película y podrían ocurrir tanto en las zonas próximas a la superficie como al interior de la película (figura 5.6a) Empero no es posible hacer tal distinción a partir de las imágenes de topografía AFM. Se sugiere que dicha naturaleza porosa es resultado de las condiciones de crecimiento de la película, el cual no permite un empaquetamiento ordenado, homogéneo y lo suficientemente denso, como ocurriría en los sólidos cristalinos de C_{60} .

Las imágenes de fase, brindan información adicional sobre la composición de la película. Tal y como puede observarse en la figura 5.6, existe un cambio evidente en la naturaleza de la interacción de la película funcionalizada (figura 5.6b) respecto a la prístina (figura 5.6a). La presencia de un número mayor de zonas con diferencias considerables de fase en 5.6b

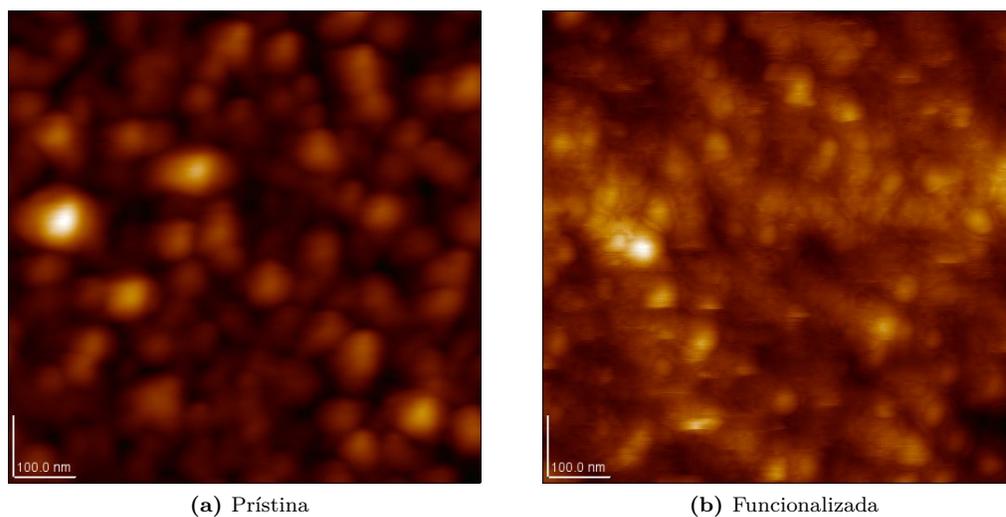


Figura 5.3 – Imágenes de topografía obtenidas por microscopía de fuerza atómica de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina, y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $0.75\ \mu\text{m}$. Se hacen más perceptibles los cambios en la topografía de la película, particularmente si se toma en consideración el tamaño y la forma de los aglomerados característicos del C_{60} .

sugiere un tipo de interacción diferente entre la punta y la muestra respecto al que ocurre en la figura 5.6a. Este aumento podría interpretarse como un incremento en los huecos de la película, sin embargo también podría sugerir la inserción de DAN al interior de la muestra; teniendo en cuenta que en las imágenes de topografía superficial no es perceptible un mayor número de huecos. Empleando un tratamiento con tolueno, puede confirmarse una u otra interpretación ya que, de encontrarse la amina únicamente en la superficie de la película el disolvente podría actuar por debajo de la misma; por el contrario, si la amina penetró al interior de la película, resultaría más difícil que el tolueno la disolviese.

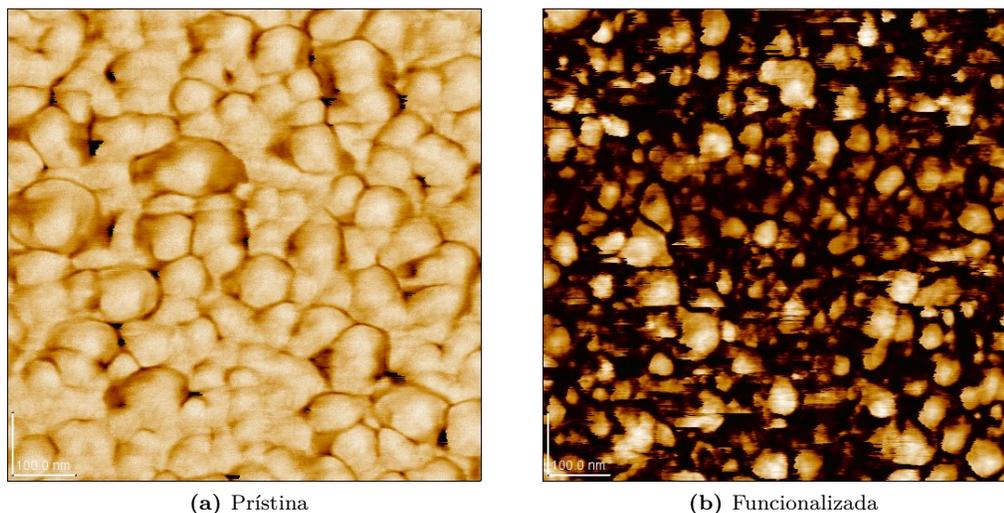


Figura 5.4 – Imágenes de fase obtenidas por microscopía de fuerza atómica de: (a) una película de fullereno C_{60} prístina y (b) una película de fullereno C_{60} funcionalizada con 1,5-diaminonaftaleno, a una escala de $0.75 \mu\text{m}$. El material funcionalizado muestra visiblemente una mayor cantidad de zonas oscuras, relacionadas con una interacción punta-muestra distinta a la observada en el caso de las películas prístinas.

5.2 Análisis espectroscópico

La motivación principal de llevar a cabo análisis espectroscópico sobre las muestras es buscar alteraciones en las bandas características de las películas. Estos corrimientos podrían indicar cambios en la simetría de las moléculas presentes en la muestra, indicando con ello la adición de la amina a la película.

Para ello se tomaron en consideración los espectros de tanto del silicio como del 1,5-diaminonaftaleno, así como del sistema sustrato-película, sustrato-película-DAN.

En el caso de espectroscopía IR, se tomó una muestra del espectro del silicio que se empleó como referencia para las posteriores mediciones del sistema Si-C_{60} y Si-C_{60} -DAN. Con ello se eliminan las contribuciones del silicio y las ambientales al espectro de la muestra. Adicionalmente se tomó el espectro del DAN en una pastilla de KBr (dicho espectro se encuentra en el apéndice B).

Por su parte en el caso de espectroscopía Raman, puede corroborarse que la humedad y el CO_2 no poseen modos Raman-activos que contribuyan de forma significativa al espectro de las muestras y las contribuciones del silicio se encuentran bien definidas en los espectros resultantes.

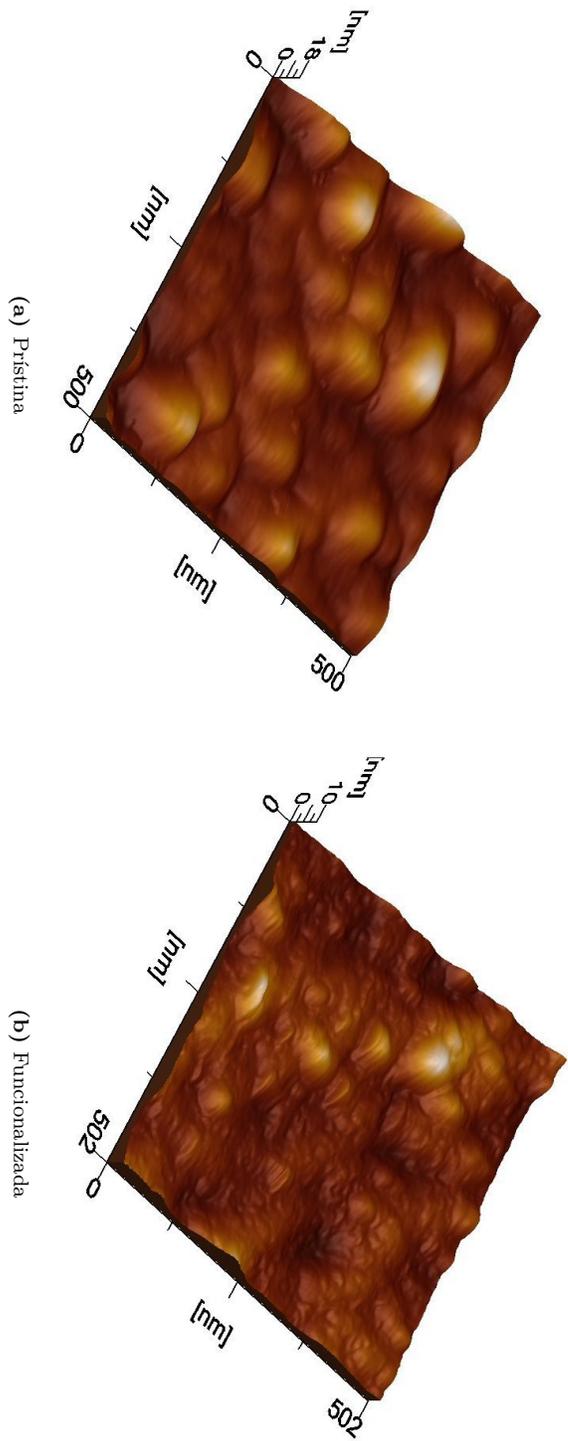


Figura 5.5 – Imágenes de morfología AFM de películas delgadas fullereno C_{60} . Nótese: (a) los típicos aglomerados de C_{60} de entre 50 y 100 nm en las películas prístinas en comparación con (b) la morfología más degradada de las películas funcionalizadas

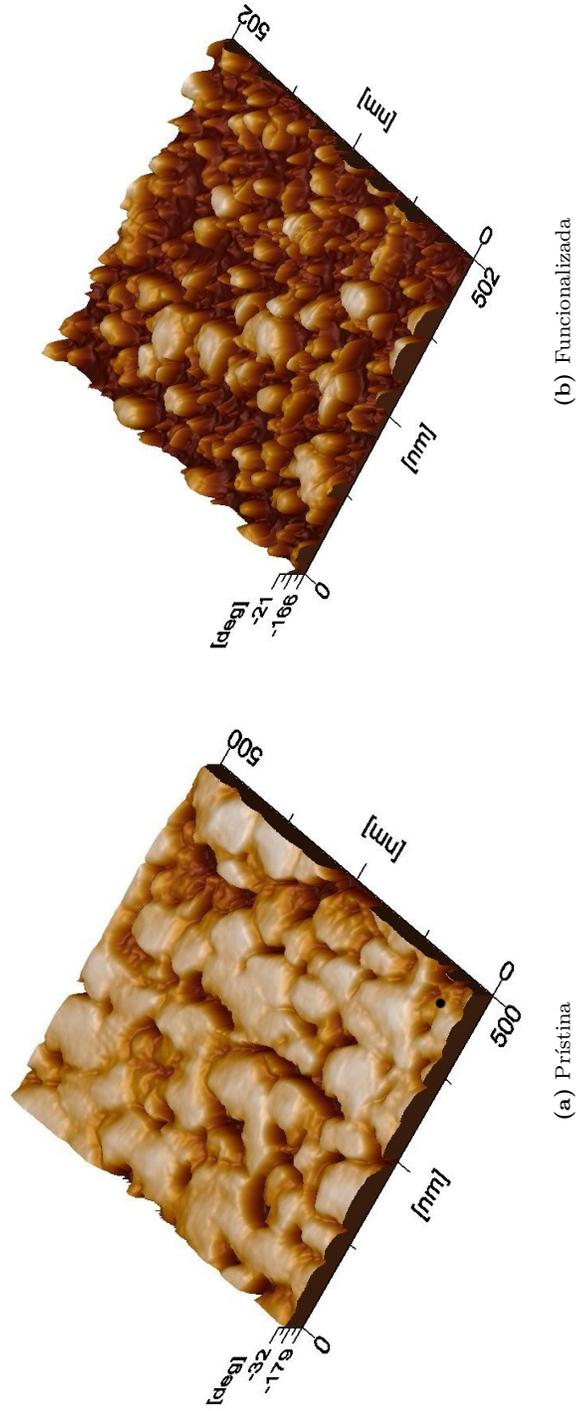


Figura 5.6 – Imágenes de fase AFM de películas delgadas de fullereno C_{60} . Puede observarse un incremento considerable en 5.6b respecto a 5.6a de zonas donde las diferencias de fase (correspondientes a distintas interacciones de la punta con la película), pueden ser interpretadas como: (1) un incremento en las estructuras huecas de la película funcionalizada, o (2) la inserción de DAN al interior de la película tratada.

5.2.1 Espectroscopía Raman

Se tomaron los espectros del sustrato de silicio, así como este mismo sometido a tratamiento con DAN en fase de gas. Ésto con objeto de verificar la existencia de posibles interacciones entre el sustrato y los grupos amina del DAN. En los espectros que se muestran en la figura 5.7 puede observarse que no existe ninguna modificación en los modos característicos del silicio $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ y 950 cm^{-1} (atribuido a esparcimiento de segundo orden [70]), ni tampoco la presencia de nuevos modos normales, como resultado del tratamiento con DAN. Ésto indica que no existe interacción alguna entre el DAN y el sustrato de silicio, así como una escasa presencia de DAN en el sustrato.

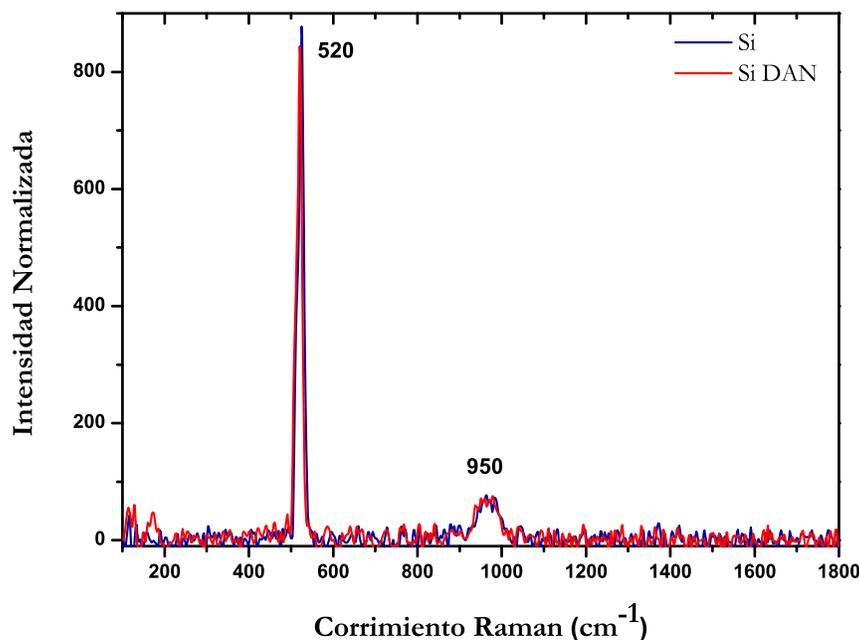


Figura 5.7 – Espectro Raman del sustrato del silicio (en azul) comparado con el silicio tratado con DAN en fase de gas (en rojo). Las bandas observadas corresponden únicamente al silicio, alrededor de 520 cm^{-1} y 950 cm^{-1} –atribuida a esparcimiento de segundo orden [70].

Por otro lado, se tomaron los espectros de las películas depositadas sobre el sustrato. Aquí puede observarse (fig. 5.8) que las películas delgadas de C_{60} poseen una banda pronunciada alrededor de 1460 cm^{-1} , correspondiente al modo normal $A_g(2)$, a diferencia del espectro del sustrato tratado con la amina únicamente. En esta figura puede apreciarse además un

corrimiento substancial de dicha banda en la película tratada con DAN, respecto de la película prístina.

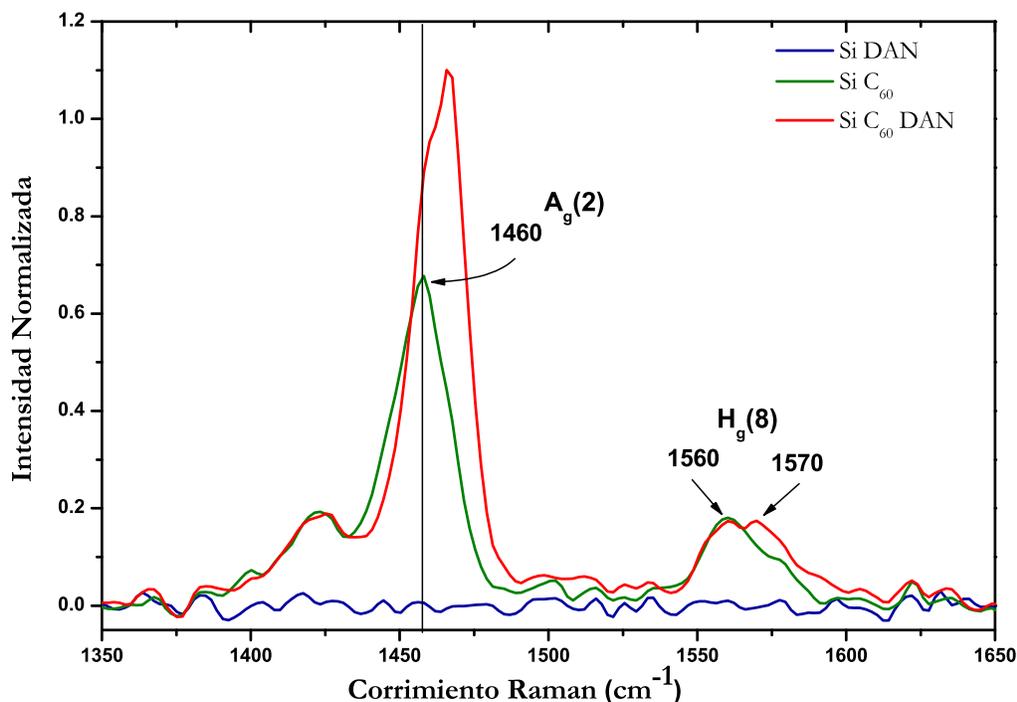


Figura 5.8 – Espectro Raman en la región del modo $A_g(2)$ del fullereno C_{60} para: el sustrato de silicio tratado con (azul), la película delgada de C_{60} sobre el sustrato de silicio (verde) y la película delgada de fullereno sometida al tratamiento con DAN (rojo).

A partir del análisis de espectroscopía Raman se identifica un efecto de fluorescencia en las películas funcionalizadas (comúnmente asociado a la presencia de compuestos aromáticos), el cual no ocurre en las películas prístinas. Este efecto es perceptible en la figura 5.10, en la cual se aprecia un desplazamiento de la línea base del espectro de la película funcionalizada, en la región cercana a la banda en 1467 cm^{-1} .

Por otro lado, la intensidad de los principales modos Raman activos en 1427 cm^{-1} ($H_g(7)$), 1461 cm^{-1} ($A_g(2)$) y 1560 cm^{-1} ($H_g(8)$) presentes en las películas prístinas (fig. 5.9) disminuye notablemente en relación con su línea base¹ para las películas funcionalizadas (fig. 5.10). Este comportamiento está relacionado con cambios en el estado de hibridación (de sp^2 a sp^3) correspondiente al enlazamiento de átomos de fullereno con diamina, tal como sucede en el caso de funcionalización con 1,8-octanodiamina [53, 69].

¹Teniendo en consideración el desplazamiento de la línea base del espectro como consecuencia de efectos de fluorescencia.

Más aún, se sabe que el modo $A_g(2)$ (PPM) (en el cual intervienen los desplazamientos tangenciales debido la contracción de los anillos pentagonales y la expansión de los anillos hexagonales vecinos) es muy sensible a cambios en la simetría de la molécula de C_{60} que ocurren mediante modificación química; en este caso la contribución de la hibridación sp^3 se incrementa[71]. En la figura 5.10 se percibe un corrimiento de este modo hacia el rojo de 6 cm^{-1} , en concordancia con los resultados reportados para la funcionalización de C_{60} con 1,8-octanodiamina [53, 69].

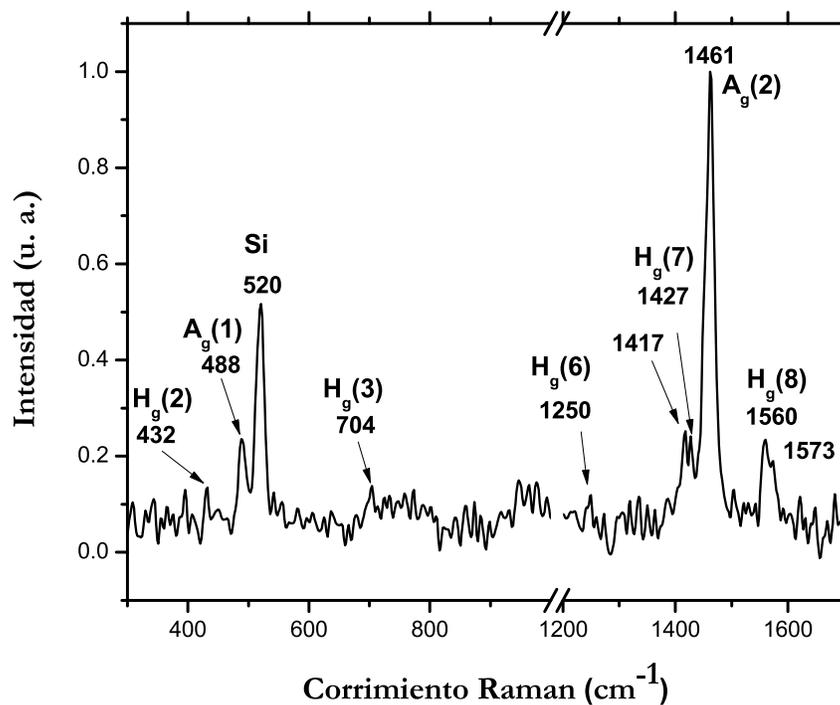


Figura 5.9 – Espectro Raman de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas. Nótese la presencia de las tres bandas características del fullereno C_{60} en 1427, 1461, 1560 cm^{-1} .

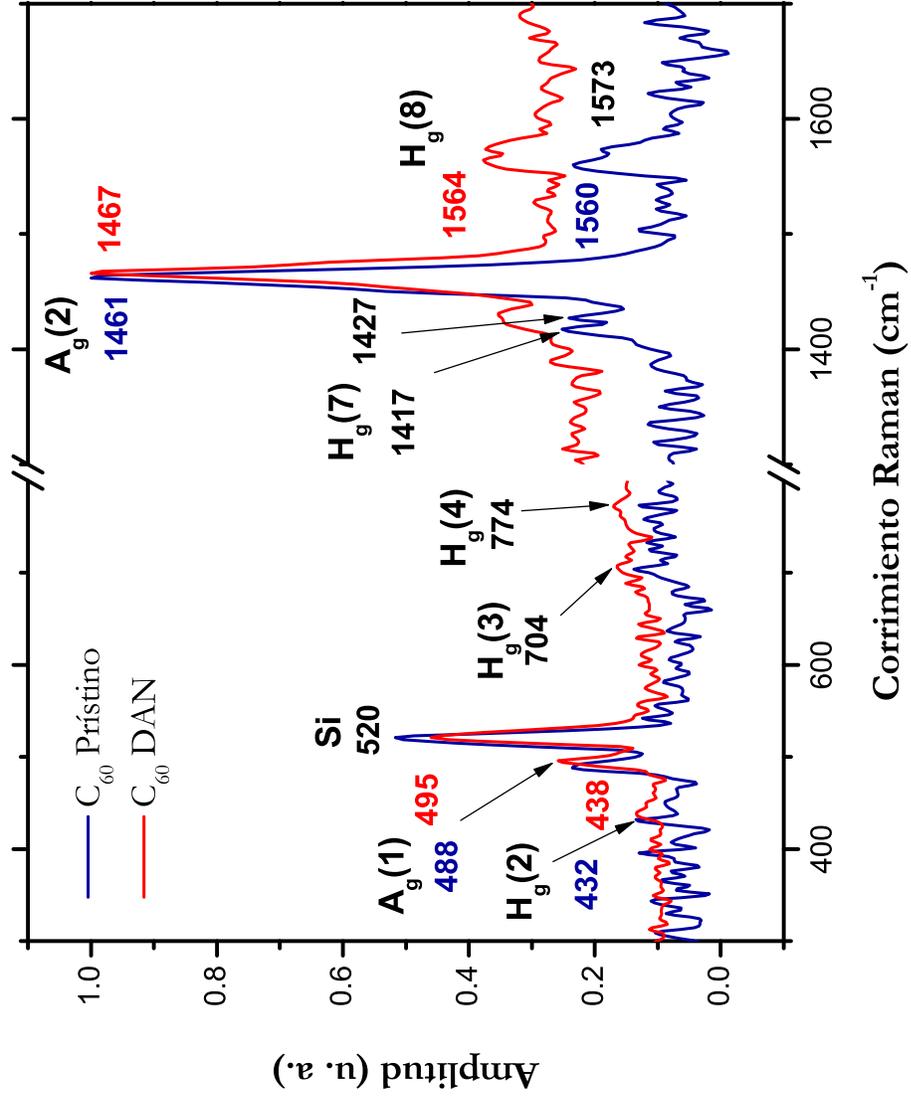


Figura 5.10 – Espectro Raman de las películas delgadas de fullereno C₆₀ prístinas (azul) y las funcionalizadas con DAN (rojo). Nótese el desplazamiento hacia arriba de la línea base en la película funcionalizada asociado al efecto de fluorescencia por compuestos aromáticos.

5.2.2 Espectroscopía IR

Por su parte, la Espectroscopía IR en Transformada de Fourier (FTIR) exhibe notables cambios, aportando evidencia de que la película reaccionó con la diamina. Los espectros de las películas de C_{60} prístinas (ver fig. 5.11) muestran las cuatro bandas características de las moléculas de fullereno: 526 ($F_{1u}(1)$), 577 ($F_{1u}(2)$), 1182 ($F_{1u}(3)$) y 1429 cm^{-1} ($F_{1u}(4)$) perfectamente definidas. En contraste, el espectro FTIR de las películas entrelazadas presentan una disminución considerable en la intensidad de las bandas características (ver fig. 5.12), además de un incremento en el espesor de las mismas. Sin embargo, en este caso no ocurre un corrimiento apreciable en dichas bandas.

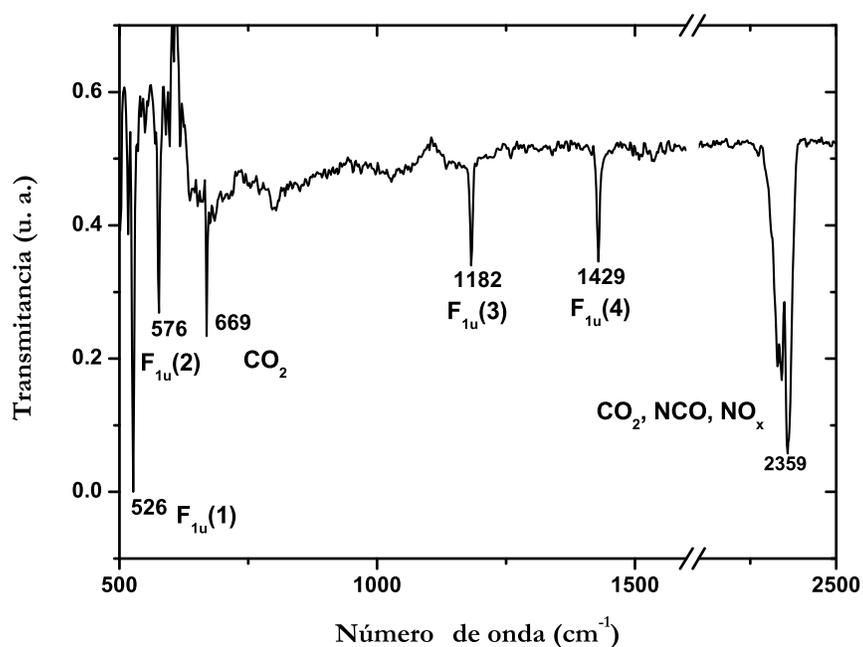


Figura 5.11 – Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas.

Asimismo es evidente la presencia de nuevas bandas de absorción en los espectros FTIR de las muestras funcionalizadas con DAN, ligadas a la introducción de nuevos grupos funcionales y entrelazamiento químico (ver fig. B.2). Particularmente la banda en 769 está relacionada con vibraciones correspondientes a enlaces C–H fuera de plano, las bandas en 1525 y 1625 cm^{-1} , ambas debidas a vibraciones asociadas a la expansión de los anillos aromáticos, se atribuyen a la presencia de DAN [72, 73].

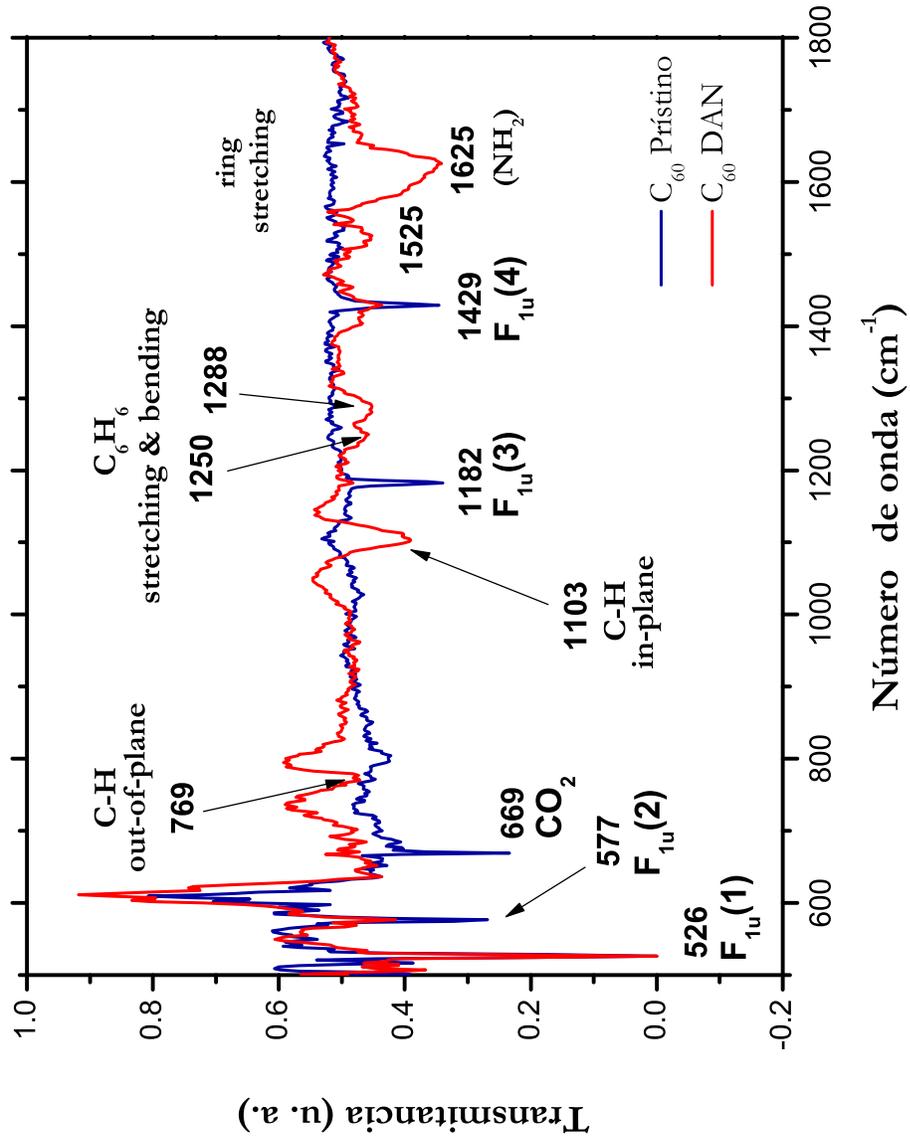


Figura 5.12 – Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C₆₀ prístino (en azul), comparadas con las funcionalizadas con DAN (en rojo).

Adicionalmente, las nuevas bandas en 1250 y 1288 cm^{-1} son interpretadas como vibraciones debidas a expansiones y torsiones en los anillos aromáticos. Alternativamente, la banda alrededor de 1230 cm^{-1} puede interpretarse como el modo correspondiente al enlace C–N [74]. Es posible también que las vibraciones correspondientes al enlace N–H contribuyan a la banda en 1525 cm^{-1} . De la misma forma se observa una banda significativa en 1103 cm^{-1} característica en las vibraciones tipo estiramiento-torsión de los anillos aromáticos presentes en las moléculas de fullerenos funcionalizadas [75, 76]. Por su gran intensidad, esta banda sugiere que la funcionalización del C_{60} con DAN ocurre en una proporción grande en la película.

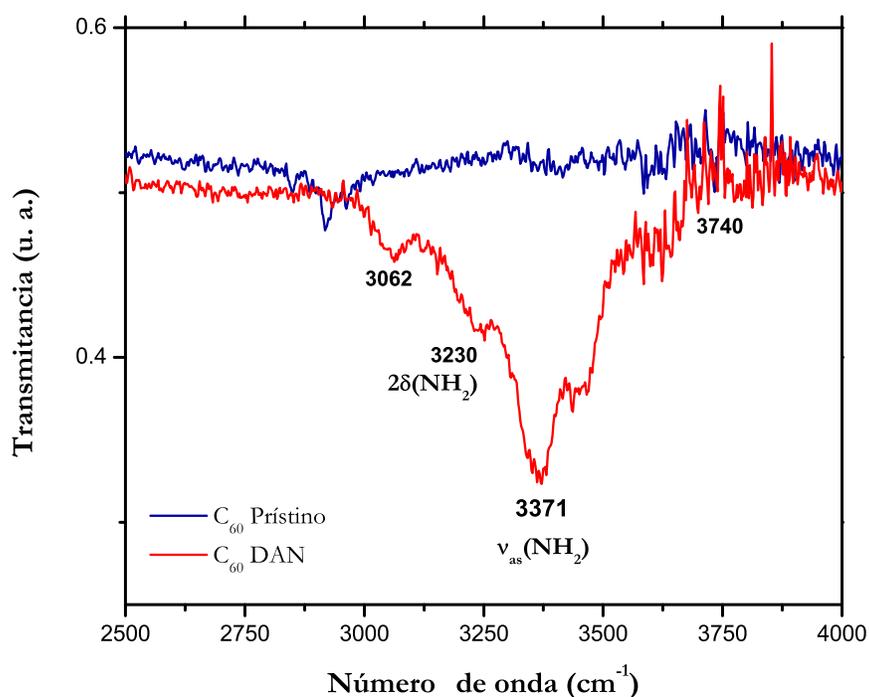


Figura 5.13 – Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas (en azul) comparadas con las funcionalizadas con DAN (en rojo). Detalle de la región comprendida entre 2500 y 4000 cm^{-1} . En el caso de la película funcionalizada se observa la presencia de una banda alrededor de 3370 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de la amina.

La aparición de la banda alrededor de 3370 cm^{-1} (ver 5.13) en la película funcionalizada –correspondiente a modos simétricos y asimétricos de vibración del grupo funcional NH_2 – evidencia también la presencia del DAN en la película y no está presente en el espectro de las películas prístinas.

Es importante hacer hincapié en el hecho de que se sometió a la película funcionalizada a un tratamiento a temperatura 120 °C, en condiciones de vacío dinámico de 10^{-3} Torr. Con esto se aseguró que se eliminase la amina que no reaccionó con la muestra de la superficie de la misma, logrando con ello una mayor pureza.

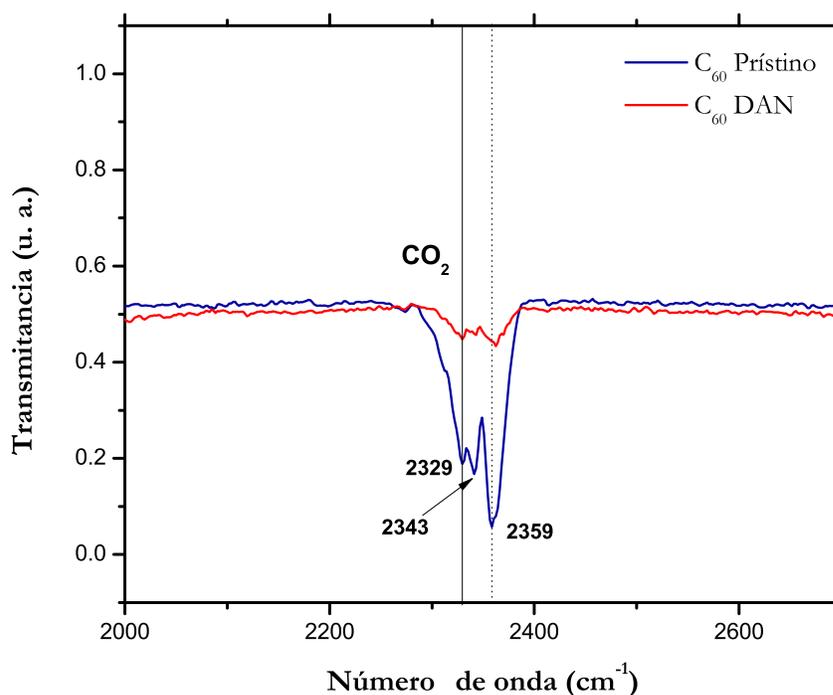


Figura 5.14 – Espectro IR de las películas delgadas de fullereno C_{60} prístinas (en azul) comparadas con las funcionalizadas con DAN (en rojo). Detalle de la región comprendida entre 2000 y 2700 cm^{-1} . Nótese la reducción significativa de la banda en el caso de la película funcionalizada.

En la figura 5.14 puede observarse asimismo que la banda ubicada alrededor de 2330 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de CO_2 [77], disminuye considerablemente para la muestra funcionalizada, sugiriendo que el dióxido de carbono presente en la película fue desplazado y ocupado por el DAN.

5.3 Conductividad Eléctrica

A partir del análisis de las curvas de densidad de corriente vs campo eléctrico (Fig. 5.15 y 5.16) se observa que las películas funcionalizadas con DAN presentan una mayor conductividad eléctrica, en comparación con las películas prístinas.

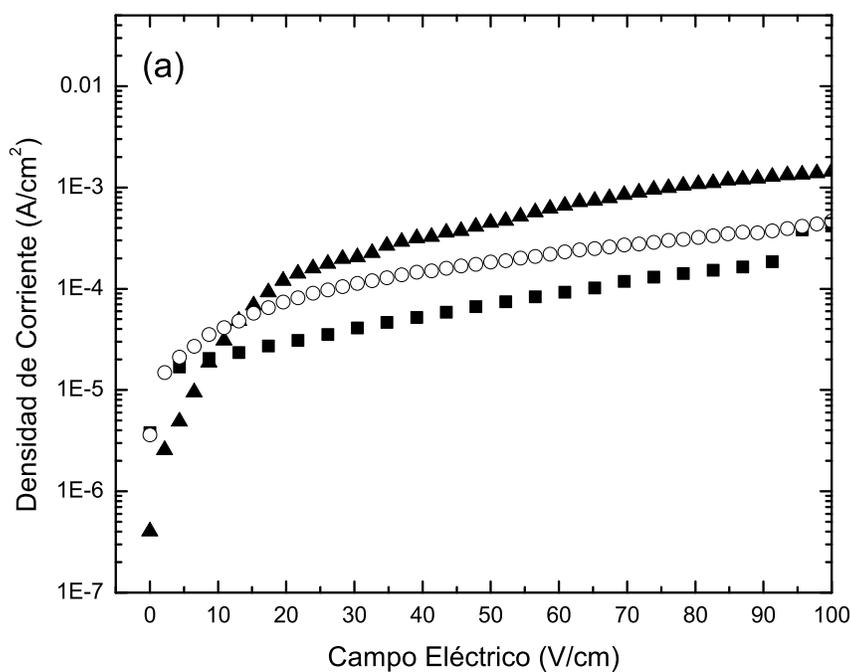


Figura 5.15 – Conductividad superficial de las películas prístinas (■) de fullereno C₆₀ y funcionalizadas con 1,5-diaminonaftaleno (▲,○)

Es posible estimar el valor de la conductividad eléctrica del material en la región donde la relación entre la densidad superficial de corriente y el campo eléctrico es lineal, es decir, se comporta como un material óhmico. En ese caso, el valor de la conductividad puede aproximarse mediante un ajuste por mínimos cuadrados a la ecuación lineal

$$J = \sigma E + J_0 \quad (5.2)$$

donde J es la densidad superficial de corriente (en A/cm²), σ la conductividad (en S/cm), E es el campo eléctrico (en V/cm), y E_0 es la ordenada al origen.

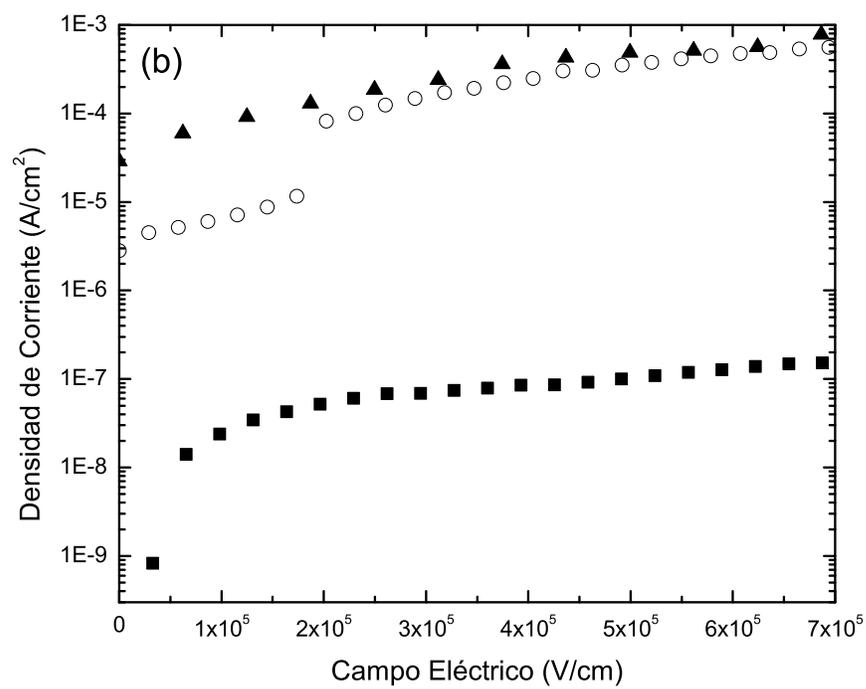


Figura 5.16 – Conductividad transversal de las películas prístinas (■) de fullereno C₆₀ y funcionalizadas con 1,5-diaminonaftaleno (▲,○)

En el caso de la conductividad eléctrica superficial, en la región óhmica de la película de C_{60} prístina, la conductividad estimada es de: $\sigma = 7.003 \pm 0.308 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (ver figura 5.17). Mientras que en el caso de la película funcionalizada con DAN, la conductividad superficial en la región óhmica es de $\sigma = 4.481 \pm 0.071 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (ver figura 5.18).

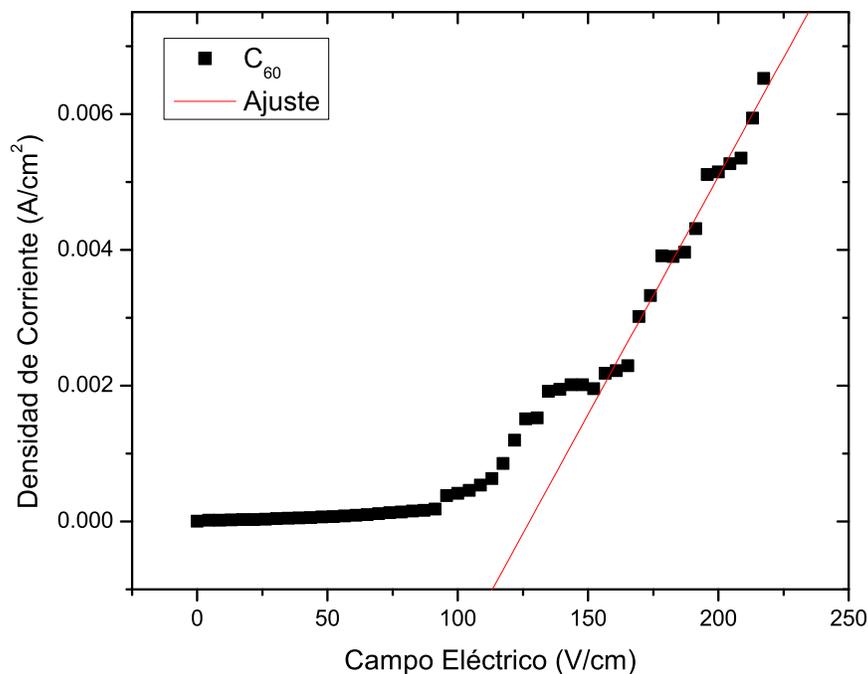


Figura 5.17 – Ajuste $J = \sigma E + J_0$ para la región en donde la conductividad superficial de la película prístina de C_{60} exhibe un comportamiento óhmico. El valor de la conductividad eléctrica ajustado es de $\sigma = 7.003 \pm 0.308 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

La región en la cual la conductividad transversal² exhibe un comportamiento óhmico es limitada. Sin embargo, es evidente un cambio considerable en el valor de la conductividad de la película funcionalizada con DAN respecto al de la película prístina. De acuerdo con el ajuste anterior, se observa que, en la región lineal, la conductividad transversal de la película prístina de C_{60} es de $\sigma = 2.106 \pm 0.063 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ (ver figura 5.19). Mientras que para la película funcionalizada, el valor de la conductividad transversal es de $\sigma = 1.059 \pm 0.014 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ (ver figura 5.20). En este caso se observa un incremento

²Se restó la línea base correspondiente al sustrato de silicio

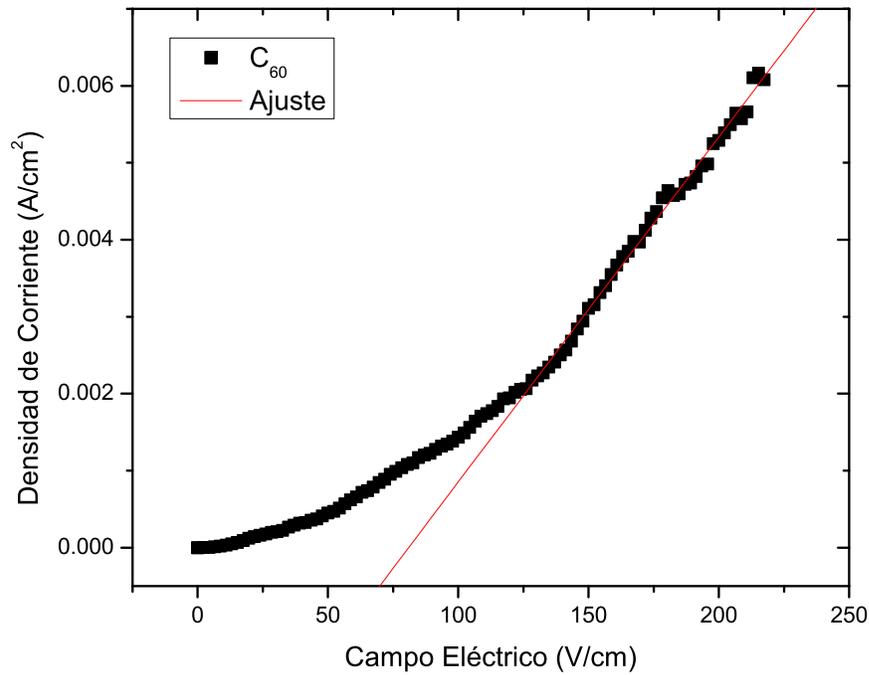


Figura 5.18 – Región con comportamiento óhmico para la conductividad superficial de la película delgada de 60 funcionalizada con DAN. El valor de la conductividad eléctrica ajustado es de $\sigma = 4.481 \pm 0.071 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$

en la conductividad transversal en cuatro órdenes de magnitud respecto a la película no modificada.

Nótese que hay una diferencia considerable entre la magnitud de la conductividad eléctrica superficial y la conductividad transversal. En el caso del sistema transversal, se observa que la conductividad tiene un valor cercano al reportado en [33]. Mientras que en el caso superficial este valor es mucho más elevado. Ésto sugiere que el mecanismo de conducción en la superficie de la película permite un transporte más eficiente.

Este efecto de superficie no es evidente en el caso de la conductividad transversal, dado que la mayor aportación del campo eléctrico ocurre justo por debajo de la superficie del electrodo y no fuera de él. Descartando así cualquier contribución de corriente que ocurra en una trayectoria fuera del electrodo.

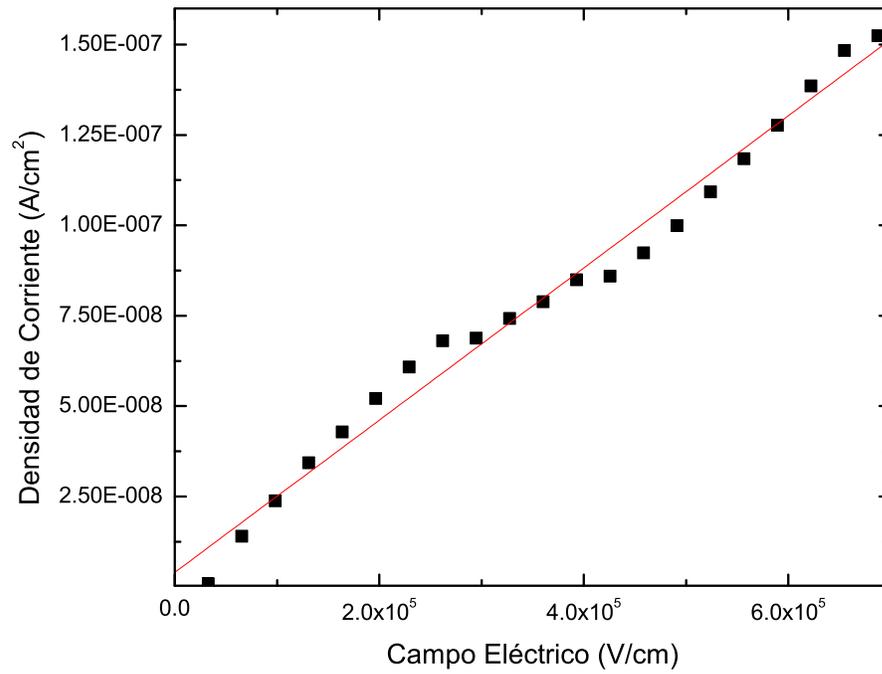


Figura 5.19 – Región con comportamiento óhmico para la conductividad transversal en la película de C_{60} prístina. Se ajustaron los datos a la ecuación 5.2, obteniendo un valor de $\sigma = 2.106 \pm 0.063 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$.

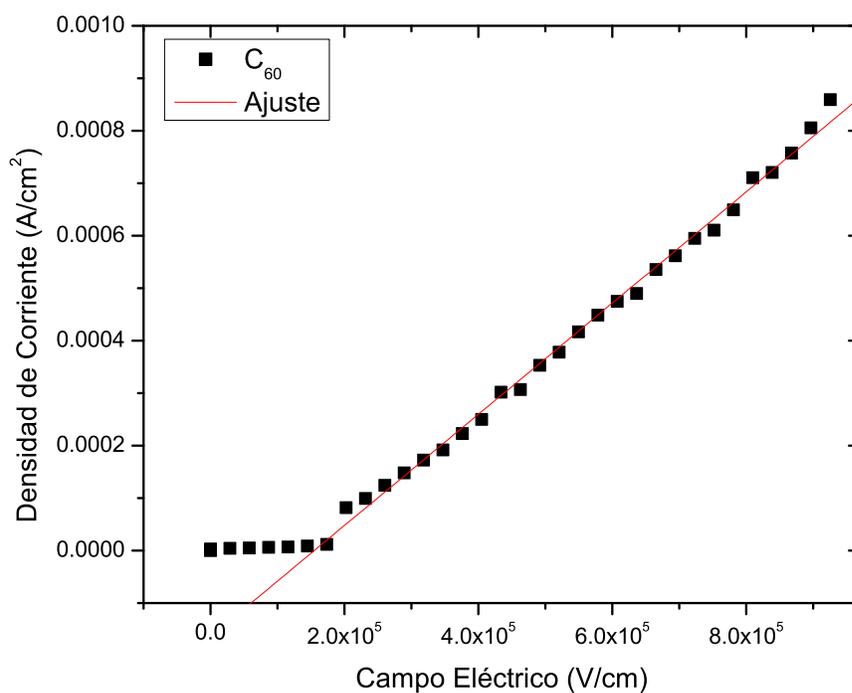


Figura 5.20 – Región con comportamiento óhmico para la conductividad transversal en la película de C₆₀ funcionalizada con DAN. Se ajustaron los datos a la ecuación 5.2, obteniendo un valor de $\sigma = 1.059 \pm 0.014 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$.

Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de fullereno C_{60} de aproximadamente 100 nm de espesor. De acuerdo con las imágenes de AFM de las películas obtenidas se observa que el método empleado para crecer las películas da como resultado una superficie rugosa, ideal para que en dichas cavidades penetre el DAN en fase de gas. Obteniendo, bajo condiciones específicas, una fase polimérica en todo el volumen de la película.

Se considera que, a la temperatura que se llevó a cabo la reacción, la energía de las moléculas de fullereno podrían facilitar un entrelazamiento vía el DAN. En todo caso, el exceso de diamina en la atmósfera del reactor, permitiría una disponibilidad considerable como para existiesen condiciones para que la diamina forme un enlace con la molécula de C_{60} .

El proceso sugerido se encuentra descrito en la figura 6.1, mediante el cual, los grupos amino del DAN se enlazan con moléculas de C_{60} , a través de la reacción de adición con 6,6 C-C de la unidad de piracileno del C_{60} , produciendo entrelazamiento entre moléculas adyacentes de fullereno.

La disminución en la cantidad de CO_2 que puede verse en el espectro IR de la película funcionalizada proporciona evidencia importante de que los espacios “huecos” de la película fueron ocupados en gran proporción por DAN; con lo que se deduce que la amina penetró a la película y no únicamente se quedó en la superficie de la misma, en concordancia con la información que proporciona el análisis de las imágenes de barrido AFM.

Por su parte, los corrimientos de bandas –principalmente del modo $A_g(2)$ de Raman– en la película funcionalizada son un claro indicio de pérdida de simetría en la molécula, conforme con el mecanismo de funcionalización sugerido en la figura 6.1, así, la adición

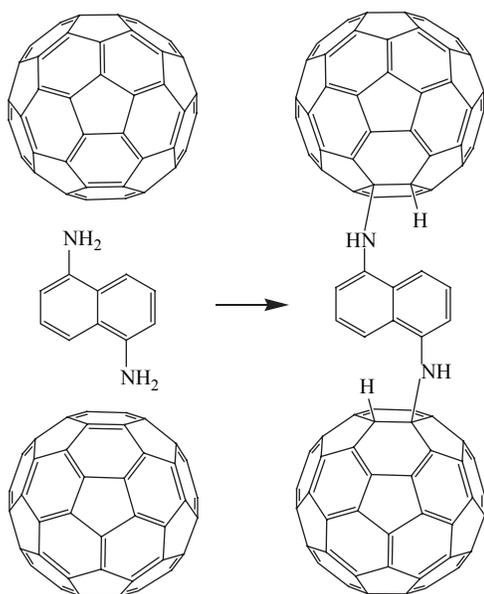


Figura 6.1 – Esquema de la reacción de funcionalización del fullereno mediante el cual los dos grupos amino del DAN se enlazan a dos moléculas adyacentes de C_{60} produciendo entrelazamiento.

del hidrógeno y nitrógeno en el enlace adyacente al pentágono provocaría desplazamientos evidentes en la banda PPM del fullereno, como consecuencia de que el modo normal de vibración del conjunto es diferente al de la molécula prístina. Esta fase polimérica vuelve a la película más estable, teniendo en consideración que las películas prístinas se encuentran unidas principalmente por interacciones de Van der Waals, aunque por el momento no se cuenta con información sobre la proporción con la que ocurren dichos entrelazamientos a lo largo de la película.

Se observó un incremento en la conductividad eléctrica transversal de la película funcionalizada. Este incremento se asocia al entrelazamiento de la película por medio compuestos aromáticos. Este resultado es conforme a los objetivos esperados, sin embargo, hace falta un estudio más profundo sobre los mecanismos de conducción en las películas, la caracterización de la conductividad eléctrica en función de la temperatura, la estimación de la banda prohibida, fotoconductividad, entre otros análisis de gran interés. En este sentido, la funcionalización con DAN podría ser un método eficiente de modificación, capaz de producir películas con propiedades semiconductoras controladas para fines tecnológicos.

Materiales y equipo

A.1 Instrumentos analíticos

Equipo de evaporación Cámara principal de vacío de 20 dm³

Equipo espectroscopía IR Nexus 670 FTIR Thermo-Nicolet, equipado con un microscopio Olympus BX52, enfocado directamente sobre las muestras a temperatura ambiente y presión atmosférica

Equipo espectroscopía Raman Almega XR Dispersive Raman, equipado con un microscopio BX52 y un láser (Nd:YVO₄, 532 nm) como fuente de excitación, enfocado sobre la muestra con un objetivo Olympus x10 (área efectiva 3 μm)

Equipo AFM JEOL JSPM-5200 en modo acústico con punta de silicio (frecuencia de resonancia 318 kHz) de PELCO

Equipo de conductividad Fuente de voltaje programable Keithley 230 y picoamperímetro Keithley 485

Equipo elipsometría Elipsómetro Gaertner Scientific Corporation, con láser de longitud de onda fija de 632.8 nm

A.2 Reactivos

- Fullerenos C₆₀ (Mer. Corp. de 99.5% de pureza)

- 1,5-diaminonaftaleno (Aldrich 99.8% de pureza)
- Aluminio (Pelco 99.9% de pureza)
- Propanol (Aldrich pureza > 99%)
- Acetona (Aldrich pureza > 99%)
- Vidrio Pyrex
- Gases de combustión: Metano, Oxígeno
- Sutratos: silicio (Si), orientación (100), tipo n, resistividad 1-20 Ω/cm

Algunas propiedades del DAN

Se tomó el espectro IR del 1,5-diaminonaftaleno en polvo, empleando una pastilla de KBr. Las figuras B.1 y B.2 muestran el espectro del DAN en diferentes regiones con algunos de sus modos identificados de acuerdo con Pham *et al.* [72] y Jackowska *et al.* [73].

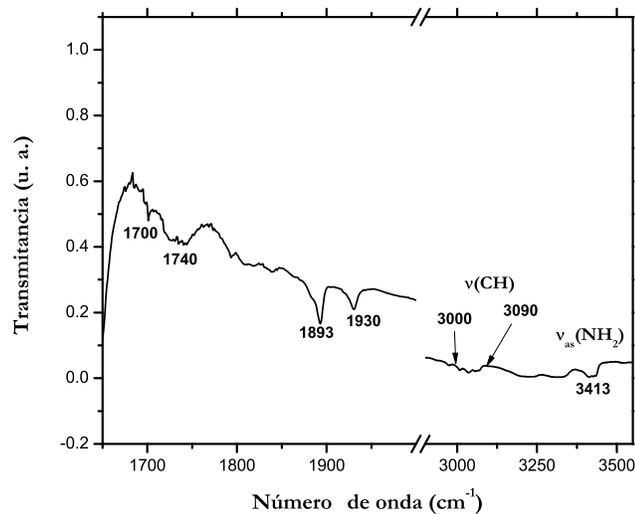


Figura B.1 – Espectro IR del 1,5-diaminonaftaleno monomérico en pastilla de KBr, en la región de 1650 a 3500 cm^{-1}

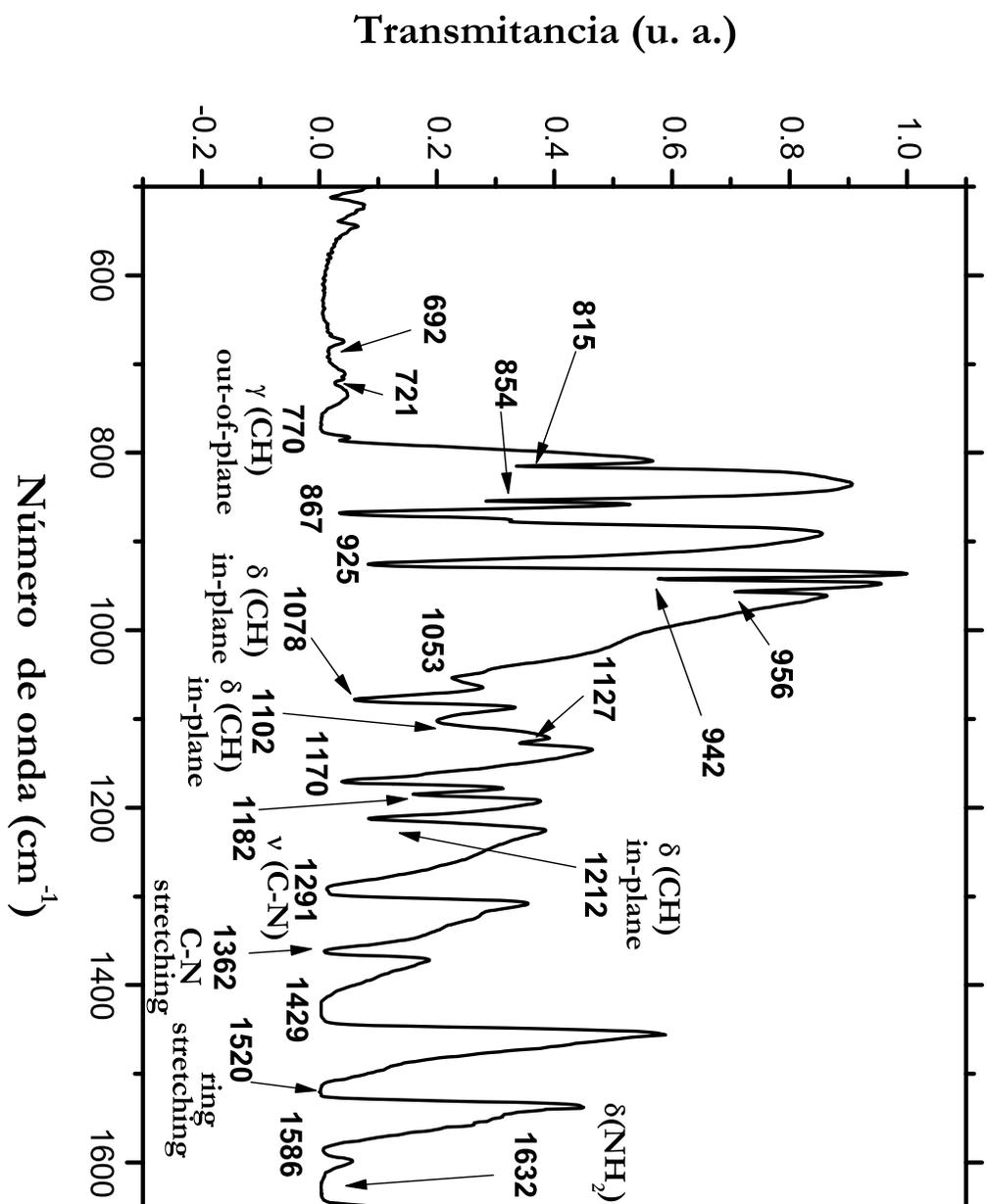


Figura B.2 – Espectro IR del 1,5-diaminonafaleno monomérico en pastilla de KBr, en la región de 500 a 1650 cm⁻¹

Tabla B.1 – Principales bandas IR (cm^{-1}) del polímero 1,5-diaminonaftaleno y el monómero 1,5-diaminonaftaleno y sus posibles asignaciones

DAN	Polímero DAN	Asignación
650		
690		
723		
764	760	
770		$\gamma(\text{CH})$ out-of-plane ^a
	815	
1050	1060	
1080		$\delta(\text{CH})$ in-plane ^a
1105	1110	$\delta(\text{CH})$ in-plane ^a
	1145	$\nu(\text{C-C})$ inter-ring ^a
1171		
1214	1210	$\delta(\text{C-H})$ in-plane ^a
	1247	$\nu(\text{C-NH-C})$ ^a
1295	1295	$\nu(\text{C-N})$ ^a
1362	1400	C-N stretch ^b
1435	1428	ring-stretching ^b
1520	1520	
1575	1560	ring-stretching ^a
	1595	
1638	1624	$\delta(\text{NH}_2)$? ^a
3010		
3040		
3230		
	3340	$\nu(\text{NH})$ ^a
3327		$\nu_{sym}(\text{NH}_2)$ ^a
3416		$\nu_{asym}(\text{NH}_2)$ ^a

^a Ref. [73]

^b Ref. [72]

Esquema básico de elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica de medición que caracteriza la reflexión (o transmisión) de luz en las muestras que se pretenden analizar. El principio general de esta técnica es hacer incidir luz polarizada sobre una muestra y medir diferencias en la luz reflejada o transmitida por la muestra.

Si bien las aplicaciones de la elipsometría espectroscópica son amplias, destaca su uso para caracterizar películas delgadas. En este campo se obtienen mediciones de espesor con precisión de hasta $\sim 0.1 \text{ \AA}$, aún con instrumentos convencionales [78].

Debido a la diferencia en la radiación de dipolo eléctrico en la interfase, los coeficientes de amplitud para reflexión para polarizaciones s y p difieren significativamente (ver Sección D). Así, las componentes s y p de la luz reflejada exhiben diferentes cambios en amplitud y fase. Como se describe en la figura C.1, la elipsometría mide los dos valores (Ψ, Δ) que representan la proporción de amplitud y diferencia de fase entre polarizaciones p y s respectivamente.

Por otro lado (Ψ, Δ) están definidos por el cociente de los coeficientes de amplitud de reflexión para polarizaciones p y s :

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{C.1})$$

La elipsometría requiere el planteamiento de un modelo a través del cual se obtienen n, k y el espesor de la película como parámetros del ajuste a los datos experimentales. Por ejemplo en la figura C.2 se propone un modelo para un sistema aire/película delgada/sustrato. De acuerdo con éste ρ puede expresarse como sigue:

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = \rho(N_0, N_1, N_2, d, \theta_0) \quad (\text{C.2})$$

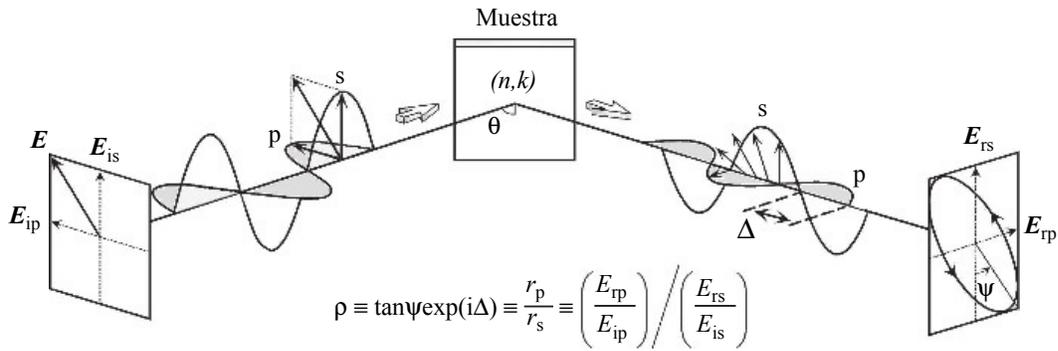


Figura C.1 – Principio de medición usado en elipsometría. (Fujiwara 2007)

El índice de refracción complejo del aire está dado por $N_0 = 1$ y los valores de N_2 y θ_0 se conocen generalmente de antemano. De esta forma, analizando el patrón de interferencia es posible estimar el espesor d de la película delgada. Una vez conocido d , es posible obtener el parámetro restante $N_1 = n_1 - ik_1$ a través de los valores de un ajuste a (Ψ, Δ) .

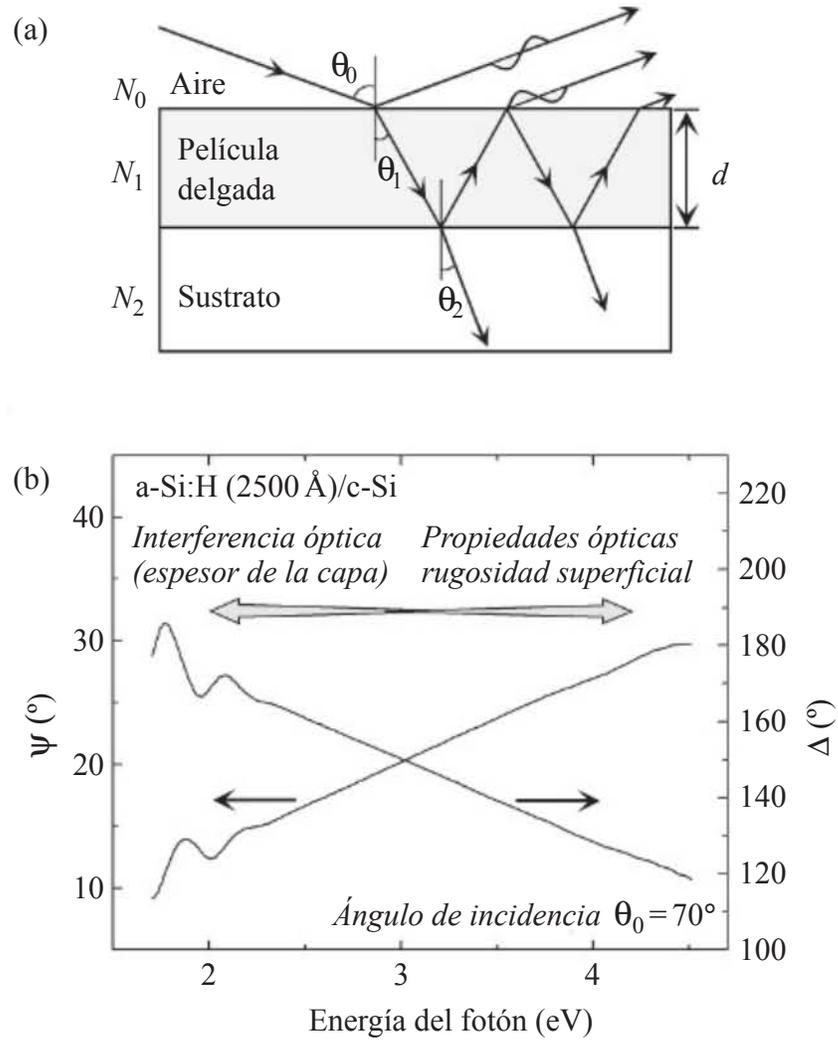


Figura C.2 – (a) Modelo óptico para aire/película delgada/sustrato y (b) Espectro obtenido de una película delgada (2500 Å) de a-Si:H formada en un sustrato de c-Si. (Fujiwara 2007)

Enunciado de las ecuaciones de Fresnel

Cuando se hace incidir luz en una superficie, dependiendo de la dirección oscilatoria del campo eléctrico, es posible clasificar la luz en dos tipos de componentes (polarizaciones): s y p (ver [79] pp.113-115). En la componente p (también \parallel) el campo eléctrico del haz incidente y el del reflejado oscilan en el mismo plano (en el plano de incidencia). De manera análoga, la componente s (también \perp) ocurre cuando el campo eléctrico oscila en un plano perpendicular al plano de incidencia.

Las condiciones de frontera establecen que las componentes E y B paralelas a la interfase sean continuas en la interfase. Dicho de otro modo, las componentes paralelas a la interfase en la región incidente deben ser iguales a aquellas en la región de transmisión.

Para el caso de polarización tipo p las condiciones de frontera establecen que

$$E_{ip} \cos \theta_i - E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t \quad (\text{D.1a})$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp} \quad (\text{D.1b})$$

donde ir , rp y tp representan incidencia, reflexión y transmisión de la componente p . Teniendo en cuenta que en un medio con índice de refracción n se cumple la relación $E = sB$ (donde $s = c/n$), ya que $E = cB$. Con lo cual es posible reescribir (D.1b) como

$$n_i (E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp} \quad (\text{D.2})$$

Eliminando E_{tp} de las ecuaciones (D.1a) y (D.2) y usando $\theta_i = \theta_r$ se obtiene el coeficiente de amplitud para la reflexión definido por $r_p \equiv E_{rp}/E_{ip}$

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (\text{D.3})$$

De manera análoga es posible obtener el coeficiente de reflexión para polarización s y de transmisión para polarizaciones p y s (r_s, t_p y t_s respectivamente). Las ecuaciones para dichos coeficientes se conocen como las ecuaciones de Fresnel (D.4).

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (\text{D.4a})$$

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (\text{D.4b})$$

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{D.4c})$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{D.4d})$$

Las ecuaciones de Fresnel D.4 se cumplen cuando se sustituye el índice de refracción n por el valor complejo del índice de refracción $N = n - ik$. Haciendo uso de las relaciones $N_i \sin \theta_i = N_t \cos \theta_t$, $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ y $N^2 = \varepsilon$ (donde ε es la constante dieléctrica del material) se obtiene

$$N_t \cos \theta_t = (N_t^2 - N_i^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2} \quad (\text{D.5})$$

Empleando esta relación, las ecuaciones de Fresnel para reflexión pueden ser escritas como

$$r_p = \frac{N_{ti}^2 \cos \theta_i - (N_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{1/2}}{N_{ti}^2 \cos \theta_i + (N_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{1/2}} \quad (\text{D.6a})$$

$$r_s = \frac{\cos \theta_i - (N_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{1/2}}{\cos \theta_i + (N_{ti}^2 - \sin^2 \theta_i)^{1/2}} \quad (\text{D.6b})$$

donde $N_{ii} = N_t/N_i$. Reordenando los términos se puede reescribir las ecuaciones de Fresnel como

$$r_p = \frac{\varepsilon_t N_{ii} - \varepsilon_i N_{tt}}{\varepsilon_t N_{ii} + \varepsilon_i N_{tt}} \quad r_s = \frac{N_{ii} - N_{tt}}{N_{ii} + N_{tt}} \quad (\text{D.7})$$

donde

$$N_{ii} \equiv N_i \cos \theta_i \quad N_{tt} \equiv (\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \theta_i)^{1/2} \quad (\text{D.8})$$

Por otro lado, es conveniente definir la *reflectancia* como el cociente entre la intensidad de la luz reflejada I_r y la intensidad de la luz incidente I_i

$$R_p \equiv \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = |r_p|^2 \quad R_s \equiv \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = |r_s|^2 \quad (\text{D.9})$$

Elevando al cuadrado las correspondientes ecuaciones de Fresnel se obtiene

$$R_p = \frac{\tan^2(\theta_i - \theta_t)}{\tan^2(\theta_i + \theta_t)} \quad R_s = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)} \quad (\text{D.10})$$

Es evidente que mientras R_s nunca se hace cero, R_p sí puede anularse cuando el denominador es infinito. Esto ocurre cuando $\theta_i + \theta_t = 90^\circ$. Esta condición es el principio de la ley de Brewster. En este caso $\theta_B = \theta_i$ y empleando la ley de Snell se tiene que

$$\tan \theta_B = n_t/n_i \quad (\text{D.11})$$

Como se ha hecho notar, la elipsometría mide el cociente entre las amplitudes de los coeficientes de reflexión (r_p/r_s). Como la diferencia entre r_s y r_p se maximiza al ángulo de Brewster θ_B , la sensibilidad en la medición también es mayor a este ángulo.

Definición de la característica de Euler

La característica de euler χ está definida para poliedros de acuerdo con

$$\chi = v - e + f \tag{E.1}$$

donde v , e y f son, respectivamente, el número de vértices, aristas y caras del poliedro. Cualquier poliedro convexo tiene la característica de euler:

$$\chi = v - e + f = 2 \tag{E.2}$$

Si se considera que el poliedro está formado de h caras hexagonales y p caras pentagonales

$$\begin{aligned} f &= p + h \\ 2e &= 5p + 6h \\ 3v &= 5p + 6h \end{aligned} \tag{E.3}$$

De las tres expresiones en (E.3) se obtiene

$$6(f + v - e) = p = 12 \tag{E.4}$$

de donde se concluye que todos los fullerenos consistentes de únicamente caras hexagonales y pentagonales deben tener 12 caras pentagonales y un número arbitrario de caras hexa-

gonales. Además, como la adición de cada cara hexagonal suma dos átomos de carbono al número total n_C de átomos del fullereno, el número de caras hexagonales en un fullereno C_{n_C} puede ser fácilmente determinado. Sin embargo, energéticamente es poco favorable que dos pentágonos se encuentren adyacentes uno de otro debido a que esto ocasionaría una curvatura mayor en el fullereno y por lo tanto mayor tensión. Esta tendencia de los pentágonos a no encontrarse adyacentes es conocida como la regla del pentágono aislado[80, 81], siendo el C_{60} el fullereno más pequeño que satisface dicha regla y fullerenos más pequeños son poco frecuentes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature* **318**, 162–163 (1985).
- [2] G. H. Herbig, "The diffuse interstellar bands. iv - the region 4400–6850 a," *Astrophys. J.* **196**, 129–160 (1975).
- [3] H. W. Kroto, "Tilden lecture. semistable molecules in the laboratory and in space," *Chem. Soc. Rev.* **11**, 435–491 (1982).
- [4] A. Léger and J. L. Puget, "Identification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust?," *Astronomy and Astrophysics* **137**, L5–L8 (1984), ISSN 0004-6361, <http://adsabs.harvard.edu/abs/1984A&A...137L...5L>.
- [5] A. Léger, L. D'Hendecourt, L. Verstraete, and W. Schmidt, "Remarkable candidates for the carrier of the diffuse interstellar bands C₆₀⁺ and other polyhedral carbon ions," *Astron. Astrophys.* **203**, 145–148 (1988), ISSN 0004-6361, <http://adsabs.harvard.edu/abs/1988A&A...203...145L>.
- [6] K. S. Pitzer and E. Clementi, "Large molecules in carbon vapor," *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4477–4485 (1959), ISSN 0002-7863.
- [7] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, "Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: the third form of carbon," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **20**, 1423–1425 (1990).
- [8] R. D. Johnson, G. Meijer, and D. S. Bethune, "C₆₀ has icosahedral symmetry," *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8983–8984 (1990), ISSN 0002-7863.
- [9] R. Tycko, R. C. Haddon, G. Dabbagh, S. H. Glarum, D. C. Douglass, and A. M. Mjjsce, "Solid-state magnetic resonance spectroscopy of fullerenes," *J. Phys. Chem.* **95**, 518–520 (1991), ISSN 0022-3654.

- [10] R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni, "Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpourri," *Acc. Chem. Res.* **25**, 169–175 (1992), ISSN 0001-4842.
- [11] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, "Carbon materials," in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996) pp. 15–59, ISBN 978-0-12-221820-0.
- [12] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima, "Superconductivity at 33 k in $\text{Cs}_x\text{Rb}_y\text{C}_{60}$," *Nature* **352**, 222–223 (1991).
- [13] 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, "Optical absorption and photoluminescence in pristine and photopolymerized C_{60} solid films," *Phys. Rev. B* **51**, 4547–4556 (1995).
- [14] F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, "Interpretation of the vibrational structure of the emission and absorption spectra of C_{60} ," *J. Chem. Phys.* **97**, 6496–6503 (1992).
- [15] F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, "The infrared and raman active vibrational frequencies of C_{60} hexaanion," *Chem. Phys. Lett.* **196**, 303–310 (1992).
- [16] J. Mckinnon, W. L. Bell, and R. M. Barkley, "Combustion synthesis of fullerenes," *Combust. Flame* **88**, 102–112 (1992), ISSN 0010-2180.
- [17] P. R. Buseck, S. J. Tsipursky, and R. Hettich, "Fullerenes from the geological environment," *Science* **257**, 215–217 (1992).
- [18] T. K. Daly, P. R. Buseck, P. Williams, and C. F. Lewis, "Fullerenes from a fulgurite," *Science* **259**, 1599–1601 (1993).
- [19] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the c_{60} molecule," *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167–170 (1990), ISSN 0009-2614.
- [20] G. Meijer and D. S. Bethune, "Laser deposition of carbon clusters on surfaces: A new approach to the study of fullerenes," *J. Chem. Phys.* **93**, 7800–7802 (1990).
- [21] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "Solid C_{60} : a new form of carbon," *Nature* **347**, 354–358 (1990).
- [22] H. H. Willard, L. L. Merritt Jr., J. A. Dean, and F. A. Settle Jr, *Instrumental Methods of Analysis*, 7th ed. (Wadsworth Publishing Co., Belmont, CA, 1988) ISBN 0534981445, p. 513.

- [23] R. F. Curl and R. E. Smalley, "Probing C_{60} ," *Science* **242**, 1017–1022 (1988).
- [24] H. W. Kroto, "Space, stars, C_{60} , and soot," *Science* **242**, 1139–1145 (1988).
- [25] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, "Crystal structure and bonding of ordered C_{60} ," *Nature* **353**, 147–149 (1991).
- [26] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and P. C. Eklund, "Symmetry for lattice modes in C_{60} and alkali-metal-doped C_{60} ," *Phys. Rev. B* **45**, 6923–6930 (1992).
- [27] C. Christides, T. John, S. Dennis, K. Prassides, R. L. Cappelletti, D. A. Neumann, and J. R. D. Copley, "Rotational dynamics of solid C_{70} : A neutron-scattering study," *Phys. Rev. B* **49**, 2897–2903 (1994).
- [28] S. Saito and A. Oshiyama, "Electronic and geometric structures of C_{70} ," *Phys. Rev. B* **44**, 11532–11535 (1991).
- [29] D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman, and L. D. Lamb, "Valence and core photoelectron spectroscopy of C_{60} , buckminsterfullerene," *Chem. Phys. Lett.* **176**, 203–208 (1991), ISSN 0009-2614.
- [30] A. Tokmakoff, D. Haynes, and S. George, "Desorption kinetics of C_{60} multilayers from Al_2O_3 (0001)," *Chem. Phys. Lett.* **186**, 450–455 (1991), ISSN 0009-2614.
- [31] G. Gensterblum, K. Hevesi, B.-Y. Han, L.-M. Yu, J.-J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, A.-A. Lucas, D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, G. Bendele, T. Buslaps, R. L. Johnson, M. Foss, R. Feidenhans'l, and G. Le Lay, "Growth mode and electronic structure of the epitaxial $C_{60}(111)/GeS(001)$ interface," *Phys. Rev. B* **50**, 11981–11995 (1994).
- [32] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama, and K. Yamada, "Electrical conductivity of a pure C_{60} single crystal," *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2162–2163 (1992).
- [33] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D. Huffman, and M. Ferguson, "Electrical conductivity studies of undoped solid films of $c60/70$," *Chem. Phys. Lett.* **186**, 284 – 286 (1991), ISSN 0009-2614.
- [34] S. Saito and A. Oshiyama, "Cohesive mechanism and energy bands of solid c_{60} ," *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637–2640 (1991).
- [35] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, "Fullerenes," *J. Mater. Res.* **8**, 2054–2097 (1993).

- [36] P. Eklund, Z. Ping, W. Kai-An, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Optical phonon modes in solid and doped C_{60} ," *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1391–1413 (1992), ISSN 0022-3697.
- [37] Z.-H. Dong, P. Zhou, J. M. Holden, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Observation of higher-order raman modes in C_{60} films," *Phys. Rev. B* **48**, 2862–2865 (1993).
- [38] K.-A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Observation of higher-order infrared modes in solid C_{60} films," *Phys. Rev. B* **48**, 11375–11380 (1993).
- [39] R. A. Jishi, R. M. Mirie, and M. S. Dresselhaus, "Force-constant model for the vibrational modes in C_{60} ," *Phys. Rev. B* **45**, 13685–13689 (1992).
- [40] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, and I. J. Amster, "Photoinduced polymerization of solid C_{60} films," *Science, New Series* **259**, 955–957 (1993), ISSN 00368075, <http://www.jstor.org/stable/2880616>.
- [41] C. Yeretian, K. Hansen, F. Diederichi, and R. L. Whetten, "Coalescence reactions of fullerenes," *Nature* **359**, 44–47 (1992).
- [42] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman, and J. H. Weaver, "Electron stimulated polymerization of solid C_{60} ," *Appl. Phys. Lett.* **64**, 577–579 (1994).
- [43] H. Yamawaki, M. Yoshida, Y. Kakudate, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, K. Aoki, R. Ruoff, R. Malhotra, and D. Lorents, "Infrared study of vibrational property and polymerization of fullerene C_{60} and C_{70} under pressure," *J. Phys. Chem.* **97**, 11161–11163 (1993), ISSN 0022-3654.
- [44] P. Zhou, A. M. Rao, K.-A. Wang, J. D. Robertson, C. Eloi, M. S. Meier, S. L. Ren, X.-X. Bi, P. C. Eklund, and M. S. Dresselhaus, "Photo-assisted structural transition and oxygen diffusion in solid C_{60} films," *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2871–2873 (1992).
- [45] E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E. Basiuk, J. Saniger-Blesa, and M. Villagran-Muniz, "Polymerization of C_{60} fullerene thin films by uv pulsed laser irradiation," *Appl. Surf. Sci.* **248**, 243–247 (2005), ISSN 0169-4332, 4th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications.
- [46] D. S. Cornett, I. J. Amster, M. A. Duncan, A. M. Rao, and P. C. Eklund, "Laser desorption mass spectrometry of photopolymerized fullerene (C_{60}) films," *J. Phys. Chem.* **97**, 5036–5039 (1993), ISSN 0022-3654.

- [47] F. Giacalone and N. Martín, “Fullerene polymers: Synthesis and properties,” *Chemical Reviews*, Chem. Rev. **106**, 5136–5190 (2006), ISSN 0009-2665.
- [48] V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, “Derivatisation of carbon nanotubes with amines: A solvent-free technique,” in *Micromanufacturing and Nanotechnology*, edited by N. P. Mahalik (Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2006) Chap. 19, pp. 441–453.
- [49] R. Käismaier, S. Lätsch, and H. Hiraoka, “Irradiation of solid C_{60} films with pulsed uv-laser-light: Fabrication of a periodic submicron C_{60} structure and transformation of C_{60} into a different carbon phase,” *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **63**, 305–313 (1996).
- [50] G. Z. Li and C. U. Pittman, “Photoluminescence of fullerene-doped copolymers of methyl methacrylate during laser irradiation,” *J. Mater. Sci.* **38**, 3741–3746 (2003).
- [51] U. Zhokhavets, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, S. Sensfuss, E. Klemm, and D. A. M. Egbe, “Anisotropic optical properties of conjugated polymer and polymer/fullerene films,” *Thin Solid Films* **444**, 215–220 (2003), ISSN 0040-6090.
- [52] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. P. Shabel’nikov, V. G. Golovaty, J. O. Flores, and J. M. Saniger, “Reaction of silica-supported fullerene C_{60} with nonylamine vapor,” *Carbon* **41**, 2339–2346 (2003), ISSN 0008-6223.
- [53] E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, and V. V. Basiuk, “Chemical crosslinking in C_{60} thin films,” in *Micromanufacturing and Nanotechnology*, edited by N. P. Mahalik (Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2006) Chap. 20, pp. 453–462.
- [54] R. Singh, “C. V. Raman and the discovery of the raman effect,” *Physics in Perspective (PIP)* **4**, 399–420 (2002).
- [55] Y. Li, J. Rhee, D. Singh, and S. Sharma, “Raman spectroscopy measurements of interface effects in C_{60} /copper-oxide/copper,” in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, Vol. 734, edited by M. R. Society (2003) pp. 291–296, http://www.mrs.org/s_mrs/sec_subscribe.asp?CID=2551&DID=117490&action=detail.
- [56] J. H. Rhee, D. Singh, Y. Li, and S. C. Sharma, “Crystal structure of C_{60} following compression under 31.1 GPa in diamond anvil cell at room temperature,” *Solid State Commun.* **127**, 295–297 (2003), ISSN 0038-1098.
- [57] A. V. Talyzin, L. S. Dubrovinsky, T. Le Bihan, and U. Jansson, “Pressure-induced polymerization of C_{60} at high temperatures: An in situ raman study,” *Phys. Rev. B* **65**, 245413 (2002).

- [58] U. D. Venkateswaran, D. Sanzi, A. M. Rao, P. C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, and M. Núñez-Regueiro, "Temperature dependence of the photoluminescence in polymeric solid C_{60} ," *Phys. Rev. B* **57**, R3193–R3196 (1998).
- [59] A. Yogo, T. Majima, and A. Itoh, "Damage and polymerization of C_{60} films irradiated by fast light and heavy ions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **193**, 299–304 (2002), ISSN 0168-583X.
- [60] N. Dmitruk, O. Borkovskaya, I. Mamontova, O. Kondratenko, D. Naumenko, E. B. (Golovataya-Dzhymbeeva), and E. Alvarez-Zauco, "Optical and electrical characterization of chemically and photopolymerized C_{60} thin films on silicon substrates," *Thin Solid Films* **515**, 7716–7720 (2007), ISSN 0040-6090, proceedings of Symposium I on Thin Films for Large Area Electronics EMRS 2007 Conference - EMRS 2006 - Symposium I.
- [61] Y. Gao and J. K. Grey, "Resonance chemical imaging of polythiophene/fullerene photovoltaic thin films: Mapping morphology-dependent aggregated and unaggregated C=C species," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9654–9662 (2009), ISSN 0002-7863.
- [62] C. Dimitrakopoulos and P. Malenfant, "Organic thin film transistors for large area electronics," *Adv. Mater.* **14**, 99–117 (2002).
- [63] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature* **428**, 911–918 (2004), ISSN 0028-0836.
- [64] S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, and Y. Iwasa, "Fabrication and characterization of C_{60} thin-film transistors with high field-effect mobility," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4581–4583 (2003).
- [65] H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, and W. Li, "Naphthalenetetracarboxylic diimide-based n-channel transistor semiconductors: Structural variation and thiol-enhanced gold contacts," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7787–7792 (2000), ISSN 0002-7863.
- [66] H. Z. Chen, M. M. Ling, X. Mo, M. M. Shi, M. Wang, and Z. Bao, "Air stable n-channel organic semiconductors for thin film transistors based on fluorinated derivatives of perylene diimides," *Chem. Mater.* **19**, 816–824 (2007), ISSN 0897-4756.
- [67] Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, "New air-stable n-channel organic thin film transistors," *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 207–208 (1998), ISSN 0002-7863.

- [68] E. Basiuk (Golovataya Dzhymbeeva), V. A. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, J. Saniger, A. F. Shevchuck, A. V. Koval'chuck, and N. M. Golovataya, "Chemical polymerization of C_{60} fullerene films with 1,8-octanediamine vapor, their spectral and photoconductivity properties," in *Proc. 1st Vienna Int. Conf. Micro and Nanotechnology* (Osterreichische Tribologische Gesellschaft, Vienna, 2005) p. 415.
- [69] V. Meza-Laguna, E. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najarro, and V. Basiuk, "Cross-linking of C_{60} films with 1,8-diaminooctane and further decoration with silver nanoparticles," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 3563–3571 (2007).
- [70] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, "Raman scattering by silicon and germanium," *Phys. Rev.* **155**, 712–714 (1967).
- [71] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
- [72] M.-C. Pham, M. Oulahyne, M. Mostefai, and M. M. Chehimi, "Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS) study of the electrochemical synthesis and redox process of poly (1,5-diaminonaphthalene)," *Synth. Met.* **93**, 89–96 (1998), ISSN 0379-6779.
- [73] K. Jackowska, J. Bukowska, and M. Jamkowski, "Synthesis, electroactivity and molecular structure of poly(1,5-diaminonaphthalene)," *J. Electroanal. Chem.* **388**, 101–108 (1995), ISSN 1572-6657.
- [74] I. N. Mihailescu, E. Gyorgy, R. Alexandrescu, A. Luches, A. Perrone, C. Ghica, J. Werckmann, I. Cojocar, and V. Chumash, "Optical studies of carbon nitride thin films deposited by reactive pulsed laser ablation of a graphite target in low pressure ammonia," *Thin Solid Films* **323**, 72–78 (1998), ISSN 0040-6090.
- [75] J. Zhang, K. Porfyrakis, M. R. Sambrook, A. Ardavan, and G. A. D. Briggs, "Determination of the thermal stability of the fullerene dimers C_{120} , $C_{120}O$, and $C_{120}O_2$," *J. Phys. Chem. B* **110**, 16979–16981 (2006).
- [76] J. Zhang, K. Porfyrakis, J. J. L. Morton, M. R. Sambrook, J. Harmer, L. Xiao, A. Ardavan, and G. A. D. Briggs, "Photoisomerization of a fullerene dimer," *J. Phys. Chem. C* **112**, 2802–2804 (2008), ISSN 1932-7447.
- [77] R. Taylor, A. Pénicaud, and N. J. Tower, "Matrix isolation of fullerene-derived CO_2 at ambient temperature," *Chem. Phys. Lett.* **295**, 481 – 486 (1998), ISSN 0009-2614.
- [78] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, 2007) ISBN 978-0-470-01608-4.

- [79] E. Hecht, *Optics*, 4th ed. (Addison-Wesley, 2002) ISBN 978-0-805-38566-3.
- [80] H. W. Kroto, "The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 ," *Nature* **329**, 529–531 (1987).
- [81] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite, "Elemental carbon cages," *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113–1127 (1988), ISSN 0002-7863

PUBLICACIONES

Parte del presente trabajo derivó en la publicación:

E. Martínez-Lorán, E. Alvarez-Zauco, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, & M. Bizarro-Sordo.
“Fullerene thin films functionalized by 1,5-diaminonaphthalene: Preparation and
properties”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 5569–5573 (2011).

ÍNDICE ALFABÉTICO

- 1,5-diaminonaftaleno, 65
 - Bandas IR, 65
- Ablación láser, 2, 8
- AFM, *véase* Microscopía de Fuerza Atómica
- Alúmina, 24
- Ampolletas de vidrio, 26
- Angulo de Brewster, *véase* Brewster, ley de
- Apilamiento π , 9
- Atravesadores, 23

- Banda prohibida, 5
- Brewster, ley de, 75

- Cantilever, 15
- Característica de euler, 77
- Coefficientes de amplitud, 74
 - de reflexión, 69, 74
 - de transmisión, 74
- Conductividad superficial, 36
- Conductividad transversal, 36
- Contacto óhmico, 37
- Crecimiento de películas
 - Métodos químicos, 8
 - PVD, 8
- Crecimiento de películas delgadas, 8
- Cromatografía de líquidos, 3
- Cross-linking, 12

- DAN, *véase* 1,5-diaminonaftaleno

- Depósito de electrodos, 37
- Deposición física de vapor (PVD), 8
 - Evaporación térmica, 8
- Desplazamiento Raman, 14
- Diámetro de la molécula C_{60} , 5
- Dióxido de carbono, banda IR, 53
- Diaminonaftaleno, *véase* 1,5-diaminonaftaleno

- Electrodos de Aluminio, 37
- Elipsometría, 33, 69
- Entrelazamiento, 9, 12
- Esparcimiento
 - Anti-Stokes, 14
 - Raman, 13
 - Reglas de selección, 14
 - Rayleigh, 13
 - Stokes, 14
- Espectroscopía, 12
 - IR, 12
 - Raman, 12
- Extracción de fullerenos, 3
 - Método de disolventes, 3
 - Método de sublimación, 3

- Fórmula de Euler para poliedros, 77
- Filamento (de tungsteno -), 21
- Fotopolimerización, 9
- Fresnel, ecuaciones de, 74
- Fulgurita, 2

- Funcionalización, 9
 Covalente, 9
 en fase de gas, 11
 Métodos de soluciones, 10
 No-covalente, 9
- Funcionalización con nonilamina, 12
- Funcionalización en fase de gas, 12
- Gap, *véase* Banda prohibida
- Grupo de simetría I_h , 5
- Índice de refracción complejo, 74
- Longitud de enlace a_5 , 4
- Longitud de enlace a_6 , 4
- Mecanismo de bloqueo, 23
- Microscopía de Fuerza Atómica, 15
 Modo de contacto, 15
 Modo de no-contacto, 16
- Modelo óptico, 70
- Modificación de C_{60} , 8
 Funcionalización, 9
 Métodos de radiación, 9
- Modo vibracional “pentagonal pinch mode”,
 6
- Modos intramoleculares del C_{60} , 6
- Modos IR-activos, 14
- Modos Raman-activos, 14
- Modos vibracionales, 5
 Modos intramoleculares, 5
- Morfología, 39
- Pentagonal pinch mode, 10
- Pieza de evaporación, 21
- Pirani, medidor, 30
- Polarizabilidad, 14
- Polarización p , 73
- Polarización s , 73
- Polimerización, 9
- PPM, 6, 10
- Purificación de fullerenos, 3
 Cromatografía de líquidos, 3
 Sublimación en un gradiente de temperatura, 4
- Pyrex, vidrio, 26, 27, 34
- Rampa de calentamiento, 31
- Reactor de acero inoxidable, 25
- Reflectancia, 75
- Regla de exclusión mutua, 14
- Regla del pentágono aislado, 78
- Síntesis de fullerenos, 2
 Ablación láser, 2
 Arco de descarga, 3
- Shungita, 2
- Sputtering, 8
- Sublimación en un gradiente de temperatura,
 4
- Tamaño de nube electrónica π , 5
- Temperatura de transición superconductora,
 2
- Termopar, 23
- Variac, 25