



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Conductividad eléctrica en nanoestructuras y películas
delgadas de fullereno C_{60}

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Eduardo Angeles Melo

TUTOR

Dr. Edgar Alvarez Zauco

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Dedicatoria

A mis padres y hermanos, ya que sin su apoyo esto no sería posible

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la formación académica que me ha brindado durante todo este tiempo. Agradezco también a la Facultad de Ciencias que a través del Taller de Ciencia de Materiales me permitió realizar este trabajo de investigación.

Agradezco a los proyectos PAPIIT IG100918 y PAPIIME PE111719 por el apoyo y financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo de investigación y docencia. Así mismo se hacen extensivos los agradecimientos al Dr. Víctor Hugo Meza Laguna y al Laboratorio de Nanoestructuras del Instituto de Ciencias Nucleares por los análisis mediante Espectroscopia de Barrido Electrónico.

Extiendo mis agradecimientos a los Doctores Hugo Martín Sobral, Víctor Hugo Meza Laguna, Arturo Rodríguez Gómez y al Físico Andrés Valentín Porta Contreras, miembros del jurado, por su invaluable apoyo en la realización de esta tesis. En particular, agradezco al Doctor Edgar Alvarez Zauco por el apoyo brindado en la etapa final de mi carrera así como por la dedicación en la dirección de este trabajo.

Finalmente agradezco a todos mis compañeros de la carrera y a las personas que siempre me han apoyado incondicionalmente durante todo este tiempo.

Índice general

Antecedentes	1
0.1. Propiedades generales de los semiconductores	1
0.2. Teoría de bandas de los sólidos	2
0.2.1. Bandas de energía y gap de semiconductores	3
0.2.2. Superficies de Fermi	5
0.2.3. Estadística de electrones y huecos	6
0.2.4. Estadística de Fermi-Dirac	6
0.3. Mecanismos de recombinación	7
0.4. Fenómenos de transporte	8
0.4.1. Conductividad eléctrica	9
0.4.2. Efecto del campo aplicado sobre la función de distribución	10
0.5. Fenómenos de superficie	11
0.5.1. Estados superficiales	11
0.5.2. Carga espacial	12
0.6. Nanoestructuras del carbono	13
0.6.1. Naturaleza de los enlaces del carbono	13
0.6.2. Cúmulos de carbono	14
0.6.3. Fullerenos C_{60}	15
0.6.4. Estructura del fullereno C_{60}	15
0.6.5. Propiedades físicas	16
0.7. Películas delgadas	18
0.7.1. Crecimiento de películas delgadas	18
0.7.2. Modelos de crecimiento	19
Procedimiento experimental	22
0.8. Preparación de los sustratos	22
0.9. Depósito de electrodos	23
0.10. Crecimiento de películas delgadas por PDV	24
0.10.1. Equipo de evaporación térmica	24
0.10.2. Proceso de deposición	25
Métodos de caracterización	26
0.11. Microscopia	26
0.11.1. Microscopia Electrónica de Barrido SEM	26
0.11.2. Microscopia de Fuerza Atómica AFM	27
0.12. Densidad de corriente contra campo eléctrico (\vec{J} vs \vec{E})	28
0.13. Capacitancia a bajas frecuencias	30

Resultados y análisis	32
0.14. Películas delgadas	32
0.15. SEM	33
0.16. AFM	34
0.17. Curvas de Corriente contra Voltaje	37
0.18. Capacitancia	40
Conclusiones	42
Apéndice A	43
Bibliografía	44

Índice de figuras

1.	Tabla periódica de los elementos. Los semimetales o metaloides se observan en color púrpura.	1
2.	Esquema de bandas de energía para: (a) un aislante, (b) un semiconductor intrínseco y (c) un conductor. Las líneas discontinuas indican la presencia de electrones en las bandas. La separación E_g corresponde a la energía del gap prohibido.	2
3.	Primera zona de Brillouin de una red FCC ilustrando los puntos críticos de alta simetría Γ , K , L , U , W y X y las líneas de alta simetría Δ , Λ , Σ . [5]	3
4.	Gráfico de estructuras de bandas del Si. [6]	4
5.	Superficies de energía constante elipsoidales en la banda de conducción del silicio. [5]	4
6.	Representación aproximada de la banda de valencia inferior y de la banda de conducción superior de un semiconductor.	6
7.	Representación gráfica de la función de distribución de Fermi-Dirac. La función $n(E)$ da el número de partículas por unidad de volumen con energía entre E y $E + \Delta E$. [8]	7
8.	Niveles de energía superficiales (E_t) y profundos (E_{tp}) en la banda prohibida de un semiconductor creados por defectos en la red cristalina y por átomos de impurezas.	8
9.	Función de distribución estadística de Maxwell-Boltzmann y Fermi-Dirac.	10
10.	Diagrama de los enlaces en la superficie del semiconductor. Los enlaces son anisotrópicos y difieren de los que se encuentran en el interior.	11
11.	Zona de carga espacial. [7]	12
12.	Representación de la distribución de carga electrónica de los orbitales (p_x), (p_y) y (p_z) del átomo de carbono.	13
13.	Espectro de masa de cúmulos de carbono. El pico más relevante en esta gráfica corresponde a un cúmulo de 60 átomos de carbono denominado Fullerenos C_{60} . [11]	14
14.	Algunas estructuras de pequeños cúmulos de carbono. [13]	15
15.	Estructura de la molécula de fullereno C_{60} formada por hexágonos y pentágonos con átomos de carbono en cada uno de sus vértices.	15
16.	Distintos ejes de rotación en el C_{60} . a) Eje C_2 , b) C_3 y c) C_5	16
17.	Regiones de adsorción preferentes para una partícula sobre un sustrato.	19
18.	Modelo VW	20
19.	Modelo FV	20
20.	Modelo SK	21
21.	Dipolo eléctrico en la superficie de un sustrato de silicio. [40]	22
22.	Equipo de evaporación térmica <i>BAL-TEC MCS 010</i> empleado para hacer el depósito de los electrodos de aluminio sobre los sustratos de silicio.	23

23.	Esquema de la cámara de evaporación térmica al alto vacío ($10^{-6} Torr$) donde tiene lugar el crecimiento de las películas delgadas de la molécula C_{60} sobre el sistema sustrato-electrodo.	24
24.	Componentes principales de un microscopio electrónico. Imagen tomada de la siguiente dirección: http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/	27
25.	Esquema de los componentes principales de un microscopio de fuerza atómica.	28
26.	Dispositivo empleado para medir la conductividad eléctrica.	29
27.	Curva típica de $JvsE$ para una muestra con 59 nm de espesor.	29
28.	Esquema del arreglo montado para determinar las propiedades capacitivas de las muestras.	30
29.	Curvas de carga y descarga observadas en el osciloscopio.	31
30.	Muestras finales con películas delgadas de 18 nm hasta 113 nm.	32
31.	Imágenes SEM de las películas de 18 y 29 nm de espesor.	33
32.	Imágenes SEM de las películas de 60 y 113 nm de espesor.	33
33.	Silicio orientado (100).	34
34.	Imagen de un electrodo de aluminio depositado sobre el sustrato de silicio.	34
35.	Midiendo el espesor de las películas.	35
36.	Muestra con un tiempo de evaporación de 2 minutos y un espesor de 18 nm.	35
37.	Muestra con un tiempo de depósito de 4 minutos y una película de 29 nm.	36
38.	Muestra con un tiempo de evaporación de 8 minutos y con una película de 60 nm de espesor.	36
39.	Muestra con una película delgada de 113 nm de espesor y un tiempo de evaporación de 16 minutos.	37
40.	Curvas de las 4 muestras con películas delgadas y del silicio en su estado original.	38
41.	Gráfica de $JvsE$ en escala logarítmica de las 5 curvas de la <i>Figura 45</i>	38
42.	Conductividad en las Regiones I y III con base en el espesor de las películas.	39
43.	Capacitancia como función de la frecuencia	41

Índice de tablas

1.	Propiedades electrónicas del silicio. [7]	5
2.	Propiedades atómicas del silicio. [7]	5
3.	Propiedades físicas de la molécula de fullereno C_{60}	17
4.	Propiedades físicas del fullereno C_{60} en estado sólido cristalino	17
5.	Valores de los voltajes de ruptura	39
6.	Capacitancia promedio	40

Antecedentes

La ciencia de materiales ha jugado un papel muy importante en los avances tecnológicos que se han desarrollado en las últimas décadas [1]. En este proyecto de investigación se abordan dos temas relevantes dentro de esta disciplina, los semiconductores y la optimización de las propiedades de los mismos. En este capítulo se dará un panorama general de estos temas para tener una base teórica que justifique los objetivos de esta tesis.

0.1. Propiedades generales de los semiconductores

Los semimetales tienen características únicas entre los elementos de la tabla periódica. Presentan un comportamiento intermedio entre los metales y los no metales. Pueden conducir calor y corriente eléctrica más eficientemente que un no metal, pero en menor medida que un metal. Es por esto que se les denomina *semiconductores* ya que se comportan como conductores o como aislantes dependiendo de diversos factores, por ejemplo la temperatura, el campo eléctrico o magnético, la radiación incidente o el grado de dopaje al que se haya sometido [2].

En los semiconductores es posible obtener conductividad positiva y negativa, lo que permite generar campos eléctricos de gran intensidad. Estas propiedades únicas se basan en la distribución energética de los portadores de carga. Los elementos que pertenecen al grupo de los semimetales se pueden encontrar en la *Figura 1*. En este trabajo solo se estudian las propiedades del silicio (Si) con número atómico 14, grupo IV-A y periodo 3.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Periodo	1																	2
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
			* Lantánidos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			* Actínidos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
	Alcalinos	Alcalinotérreos	Lantánidos	Actínidos	Metales de transición													
	Metales del bloque p	Metaloides	No metales	Halógenos	Gases nobles y Transactínidos													

Figura 1: Tabla periódica de los elementos. Los semimetales o metaloides se observan en color púrpura.

Una de las teorías más importantes para analizar las propiedades de los semiconductores es el modelo de bandas de energía de los sólidos, este modelo es uno de los pilares de la física del estado sólido.

0.2. Teoría de bandas de los sólidos

En un sólido cristalino existen bandas de energía donde los electrones se pueden mover libremente, dichas bandas son el resultado de la superposición de los niveles atómicos de los átomos que constituyen al cristal [3]. Cuando los átomos individuales se unen para formar al cristal, se distribuyen en un arreglo periódico formando una red cristalina, donde sus niveles de energía atómicos interactúan entre sí, dando lugar a bandas de energía con gaps (zonas) prohibidos entre ellos. Las bandas de menor energía, debidas a los niveles atómicos internos, están llenas de electrones y no pueden contribuir a las propiedades electrónicas de un material. Los electrones externos que mantienen a los átomos del cristal enlazados entre sí, se encuentran en la *banda de valencia*.

En un material aislante, la banda de valencia está llena de electrones y no presenta electrones deslocalizados que puedan contribuir a la corriente eléctrica. La banda de conducción no es térmicamente accesible ($E_g \gg k_B T$, donde E_g representa la energía necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción) y se mantiene prácticamente vacía, *Figura 2 (a)*. Para un semiconductor, el gap entre las bandas de valencia y conducción es considerablemente menor y el valor de la energía E_g se acerca al valor de la energía térmica $k_B T$, es decir, a temperatura ambiente (300 K) ocurre una excitación térmica de algunos electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, *Figura 2 (b)*. Un conductor tiene la banda de valencia totalmente llena y la banda de conducción parcialmente ocupada por electrones deslocalizados, que son los responsables de la conducción eléctrica, *Figura 2 (c)*.

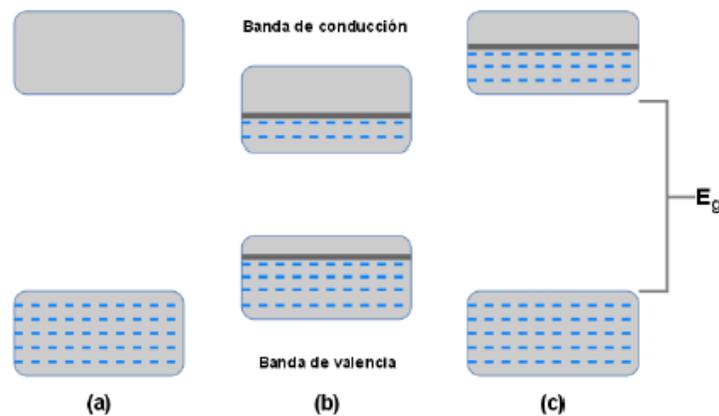


Figura 2: Esquema de bandas de energía para: (a) un aislante, (b) un semiconductor intrínseco y (c) un conductor. Las líneas discontinuas indican la presencia de electrones en las bandas. La separación E_g corresponde a la energía del gap prohibido.

Una verificación experimental directa de las bandas de energía proviene de la observación de los espectros de rayos-X de los sólidos [4]. La forma observada de las líneas de rayos-X de los sólidos, concuerda con el modelo de bandas de energía.

0.2.1. Bandas de energía y gap de semiconductores

Todas las propiedades de los semiconductores dependen de cómo la energía de los electrones libres involucra el vector de onda k en el espacio recíproco, con el momento lineal del electrón p , dado por:

$$p = mv = \hbar k \quad (1)$$

En los cristales tridimensionales con estructura cúbica, sus tres parámetros de red son iguales: $a = b = c$. El movimiento del electrón, expresado en las coordenadas k_x, k_y, k_z del espacio recíproco, se da en la zona de Brillouin, cuya forma en una estructura cúbica se observa en la *Figura 3*. Las bandas de energía dependen de la posición en la zona de Brillouin.

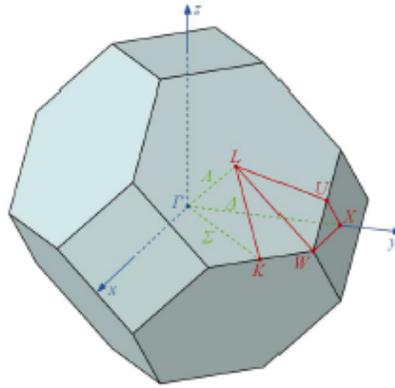


Figura 3: Primera zona de Brillouin de una red FCC ilustrando los puntos críticos de alta simetría Γ, K, L, U, W y X y las líneas de alta simetría Δ, Λ, Σ . [5]

Un *semiconductor de gap directo* tiene la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción en el mismo punto central Γ de la zona de Brillouin. En otros semiconductores, como el silicio, la parte superior de la banda de valencia se encuentra en una posición diferente a la del fondo de la banda de conducción en la zona de Brillouin, y se denominan *semiconductores de gap indirecto*.

La *Figura 4* representa el gráfico de estructuras de bandas para el silicio. El gap de banda (ausencia de banda) se encuentra por encima de la energía de Fermi ($E_F = 0$), con la banda de valencia por debajo del gap y la banda de conducción por arriba de él. La parte superior de la banda de valencia se encuentra en el punto central Γ de la zona de Brillouin. Mientras que el punto más bajo de la banda de conducción se encuentra al 85% del trayecto, sobre la dirección Δ_1 , desde Γ_{15} a X_1 .

A su vez, la *Figura 5* muestra las superficies de energía constante elipsoidales en la banda de conducción del silicio, dentro de la primera zona de Brillouin. Las seis direcciones simétricas $\Delta (\pm k_x, \pm k_y, \pm k_z)$ se encuentran dentro de la zona de Brillouin.

Tabla 1: Propiedades electrónicas del silicio. [7]

Propiedad	Símbolo	Valor
Ancho de la banda prohibida (0 K)	E_g	1.153 eV
Ancho de la banda prohibida (300 K)	E_g	1.106 eV
Campo crítico de los electrones	-	2500 V/cm
Campo crítico de los huecos	-	7500 V/cm
Coefficiente de presión de E	dE_g/dp	-2×10^{-6} eV/atm
Coefficiente térmico de E	dE_g/dT	-2.3×10^{-4} eV/°C
Coefficiente termico de la movilidad de los electrones	$d\mu_n/dT$	-11.6 cm ² /Vs°C
Coefficiente termico de la movilidad de los huecos	$d\mu_p/dT$	-4.3 cm ² /Vs°C
Constante de difusión del electrón	D_n	34.6 cm ² /s
Constante de difusión del hueco	D_p	12.3 cm ² /s
Constante dieléctrica	ϵ	11.7
Movilidad de los electrones	μ_n	1350 cm ² /Vs
Movilidad de los huecos	μ_p	480 cm ² /Vs
Resistividad intrínseca	n_i	2.3×10^5 Ωcm
Suceptibilidad magnética	χ_m	-0.13×10^{-6}
Trabajo de extracción	Φ	5.05 eV

A continuación se muestran algunas propiedades físicas para el silicio. Los datos se refieren a Si a una temperatura de 300 K, a menos que se indique lo contrario.

Tabla 2: Propiedades atómicas del silicio. [7]

Propiedad	Símbolo	Valor
Constante de la red	a	5.431 Å
Densidad atómica	d	5×10^{22} cm ⁻³
Densidad efectiva de estados en la banda de conducción	N_c	3×10^{19} cm ⁻³
Densidad efectiva de estados en la banda de valencia	N_v	1×10^{19} cm ⁻³
Estructura cristalina	-	Diamante
Masa efectiva del electrón (4K) ¹	m_n	1.1 m_0
Masa efectiva del hueco (4K) ¹	m_p	0.59 m_0
Número atómico	Z	14
Peso atómico	A	28.08

¹ Donde m_0 representa la masa del electrón en reposo y está dada por $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}$ kg.

0.2.2. Superficies de Fermi

La superficie de Fermi es aquella superficie que posee una energía constante (E_F) en el espacio tridimensional \mathbf{k} . El conjunto de valores k_x, k_y, k_z que satisface la ecuación

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E_F \quad (4)$$

forma una superficie denominada *superficie de Fermi*.

Esta superficie separa los estados de energía que están llenos de los que no lo están, cuando la temperatura es el cero absoluto (0 K). La superficie de Fermi contiene a todos los electrones en la banda de conducción, la cual conduce corriente eléctrica, y esta corriente se debe a cambios en la ocupación de los estados cercanos a la superficie de Fermi.

A una temperatura de 0 K, un semiconductor intrínseco tiene la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía. Cuando la temperatura aumenta, algunos electrones de la banda de valencia son excitados térmicamente a los niveles más bajos de la banda de conducción dejando sitios vacíos o *huecos* en la parte superior de la banda de valencia. Esto implica que sólo una pequeña porción de la zona de Brillouin contiene electrones en la banda de conducción, y que el número de huecos en la banda de valencia es pequeño, esto se observa en la *Figura 6*. En los semiconductores intrínsecos como el silicio, la densidad de portadores a temperatura ambiente es del orden de 10^{10} portadores/cm³.

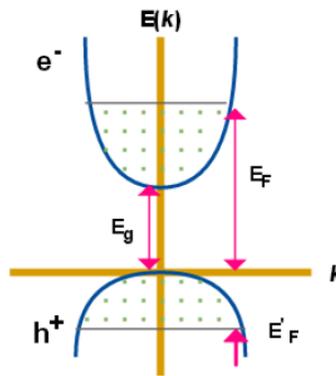


Figura 6: Representación aproximada de la banda de valencia inferior y de la banda de conducción superior de un semiconductor.

La banda de valencia contiene a los huecos (h^+) y la banda de conducción contiene a los electrones (e^-), ambos aparecen como líneas discontinuas. Las energías de Fermi E_F y E'_F representan el nivel ocupado más alto de la banda de conducción y el más bajo de la banda de valencia, respectivamente.

0.2.3. Estadística de electrones y huecos

Para realizar un estudio completo de la conductividad eléctrica en función de la temperatura, debemos saber como varía con la temperatura el número de portadores de carga en un semiconductor. Para esto, es necesario conocer la densidad de estados de los portadores de carga y la distribución de probabilidad de ocupación.

0.2.4. Estadística de Fermi-Dirac

A 0 K, la banda de valencia en un semiconductor puro se encontrará totalmente ocupada por N electrones por unidad de volumen, por lo que

$$N = \int_0^{E_v} g_v(E) dE \quad (5)$$

donde $g_v(E)$ es la densidad de estados por unidad de volumen en la banda de valencia.

Si $T > 0$ K, la probabilidad de que los estados de la banda de conducción estén ocupados es no nula y debemos introducir la función de distribución de Fermi-Dirac

$$N = \int_0^{E_v} f(E)g_v(E)dE + \int_{E_c}^{\infty} f(E)g_c(E)dE \quad (6)$$

donde $g_c(E)$ es la densidad de estados en la banda de conducción y $f(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac que está dada por

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

donde E es la energía, T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann y E_F es la energía de un nivel de referencia que le corresponde una probabilidad de ocupación de 1/2 y se denomina nivel de Fermi. Esta función tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli y da la probabilidad de ocupación de un estado de energía E. La gráfica de esta función se observa en la *Figura 7*.

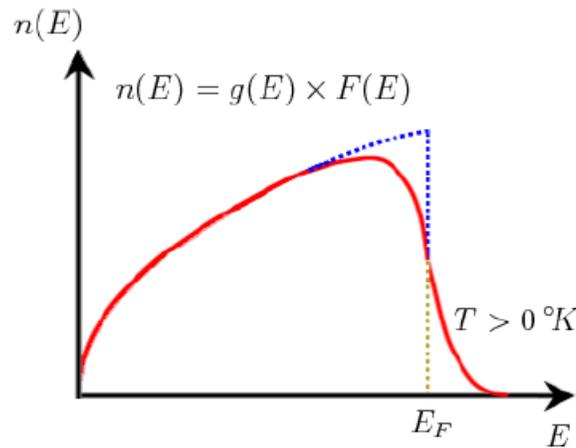


Figura 7: Representación gráfica de la función de distribución de Fermi-Dirac. La función $n(E)$ da el número de partículas por unidad de volumen con energía entre E y $E + \Delta E$. [8]

0.3. Mecanismos de recombinación

A temperatura ambiente, los portadores de carga poseen una energía térmica suficiente para que algunos electrones de la banda de valencia puedan alcanzar la banda de conducción, cuando esto ocurre se genera un par electrón-hueco ($e^- - h^+$) dando lugar al *fenómeno de generación*. Este fenómeno se caracteriza por un número de pares generados (G_{th}) por unidad de volumen y por unidad de tiempo. El proceso inverso también se da, es decir, un electrón de la banda de conducción puede pasar a la banda de valencia provocando la desaparición de un par electrón-hueco, esto se denomina *fenómeno de recombinación*. En este fenómeno también tenemos un número de pares recombinados (R_{th}) por unidad de volumen y por unidad de tiempo.

Cuando el sistema está en equilibrio ambos fenómenos se compensan: $R_{th} = G_{th}$, y se cumple la *ley de acción de masas*: $n_0 p_0 = n_i^2$, siendo n_0 y p_0 la densidad de electrones y huecos en la banda de conducción y en la banda de valencia respectivamente. La ley de acción de masas muestra que al dopar un semiconductor con el propósito de aumentar la concentración de uno de sus portadores mayoritarios,

la concentración del otro disminuye en la misma proporción respecto de su valor en la región intrínseca. Este hecho es fundamental en las propiedades físicas de la *unión p-n*.

Existen diversos mecanismos de recombinación que, en general, se pueden dividir en dos: *Recombinación radiativa* y *recombinación no radiativa*. Para este análisis sólo utilizaremos mecanismos de recombinación no radiativa.

- **Recombinación no radiativa:** El exceso de energía y momento lineal de un electrón es cedido a las vibraciones de la red cristalina o fonones.
- **Recombinación banda a banda:** Un electrón pasa directamente de la banda de conducción a un hueco en la banda de valencia. La energía que se libera en el proceso es igual al gap del semiconductor y provoca la emisión de un cuanto de energía a las vibraciones de la red o fonón. En un semiconductor con un gap del orden de 1 eV la recombinación por fonones prevalece sobre la recombinación radiativa.
- **Recombinación a través de trampas:** Los defectos en la red cristalina, vacancias, átomos de impurezas y dislocaciones, dan cabida a niveles energéticos superficiales y profundos en la banda prohibida del semiconductor. En estos niveles, los electrones pueden ser capturados y reemitidos térmicamente hacia la banda de conducción o recombinarse con un hueco en la banda de valencia, *Figura 8*.

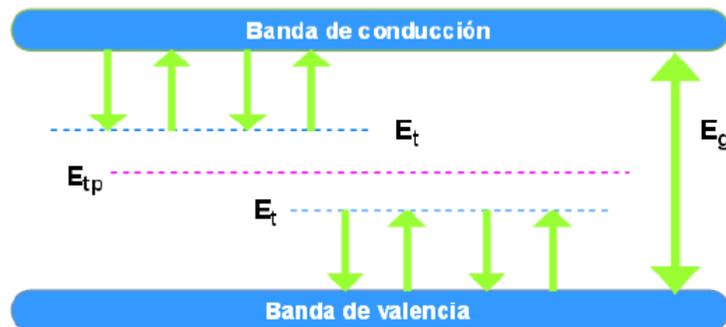


Figura 8: Niveles de energía superficiales (E_t) y profundos (E_{tp}) en la banda prohibida de un semiconductor creados por defectos en la red cristalina y por átomos de impurezas.

0.4. Fenómenos de transporte

Los mecanismos que actúan sobre los portadores de carga por acción de excitaciones externas se denominan *fenómenos de transporte*. En los semiconductores, los fenómenos de transporte desempeñan un papel fundamental en las propiedades eléctricas de estos. Los mecanismos de dispersión con fonones e impurezas determinan, entre otros factores, el transporte de los portadores de carga. Estos mecanismos determinan las propiedades eléctricas de los semiconductores bajo la acción de agentes externos, como un gradiente de temperatura, una excitación luminosa o la aplicación de un campo eléctrico o magnético. Para estos tipos de excitación hay mecanismos de regreso al equilibrio después de la excitación, que tienen velocidades muy diferentes.

Incluso en la ausencia de excitación aplicada se observa en el semiconductor la creación y recombinación de pares ($e^- - h^+$) que obedecen a la agitación térmica. El tiempo característico de ese proceso

espontáneo es el tiempo de vida de los portadores de carga y por ende, un tiempo considerablemente mayor al tiempo entre colisiones. Es por esto que es posible estudiar los dos tipos de procesos de manera independiente, esto es, determinar la conductividad eléctrica y las propiedades de transporte considerando que se tiene un gas de electrones y un gas de huecos que no interactúan entre sí.

0.4.1. Conductividad eléctrica

En ausencia de un campo eléctrico externo, la dirección en que se mueven los electrones es completamente aleatoria. Esto se debe a que con gran frecuencia, los electrones chocan con imperfecciones en la red cristalina, que resultan del movimiento térmico de los iones respecto a sus posiciones de equilibrio en la red, o a la presencia de iones de impurezas en la red. En términos de la teoría de partículas, hablamos de colisiones de electrones con fonones y centros de impurezas. La frecuencia de las colisiones *electrón-imperfecciones de la red*; se describe por una *trayectoria media libre* λ , donde λ representa la distancia promedio que recorre un electrón entre colisiones.

Al aplicar un campo eléctrico, los electrones modifican su movimiento aleatorio de tal manera que, en promedio, adquieren una trayectoria contraria a la del campo aplicado y una velocidad v_d . Esta velocidad es mucho menor a la velocidad instantánea efectiva \vec{v} del movimiento aleatorio ($v_d \ll \vec{v}$). Cuando se aplica un campo eléctrico a un electrón, este experimenta una fuerza de magnitud eE que le imprime una aceleración a dada por $a = eE/m$. Si el electrón choca con una imperfección en la red, la colisión desviará la trayectoria del electrón y este se moverá de forma aleatoria. Antes de la siguiente colisión, el electrón habrá cambiado su velocidad, por $a\lambda/\vec{v}$, donde λ/\vec{v} es el tiempo medio entre colisiones. Esto es lo que se conoce como velocidad de deriva v_d , por lo que,

$$v_d = \frac{a\lambda}{\vec{v}} = \frac{eE\lambda}{m\vec{v}} \quad (8)$$

Sea n el número de electrones de conducción por unidad de volumen y j la densidad de corriente, entonces, $v_d = j/ne = eE\lambda/m\vec{v}$, y a partir de la definición de *conductividad*, $\sigma = j/E$, se obtiene

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\lambda}{m\vec{v}} \quad (9)$$

donde ρ representa la *resistividad*. Existe otra magnitud denominada *movilidad* μ que está dada por la relación entre la velocidad de deriva y el campo eléctrico de la siguiente forma

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e\lambda}{m\vec{v}} \quad (10)$$

por lo tanto, podemos expresar la conductividad en función de la movilidad como

$$\sigma = ne\mu \quad (11)$$

si la conducción se realiza por portadores de carga tanto negativos como positivos, la conductividad estará dada por,

$$\sigma = nq_n\mu_n + pq_p\mu_p \quad (12)$$

donde μ_n y μ_p son las movilidades de los portadores negativos (e^-) y positivos (h^+), q_n y q_p las cargas de estos, y n y p es la cantidad de estos portadores por unidad de volumen. Como el signo de μ depende del signo de q , cada término en la expresión para σ es siempre positivo. [9]

Si no existe un campo eléctrico externo, el gas de electrones en un semiconductor en equilibrio obedece a la función de distribución de *Maxwell-Boltzmann* para un gas no degenerado o de *Fermi-Dirac* si es un gas degenerado. Estas funciones tienen una dependencia cuadrática con la velocidad del electrón y son por tanto simétricas respecto al signo de la velocidad, como se observa en la *Figura 9*. Esto implica que los estados con diferente dirección de la velocidad del electrón tendrán la misma densidad de población, y también que la velocidad promedio del electrón para cualquier dirección es cero.

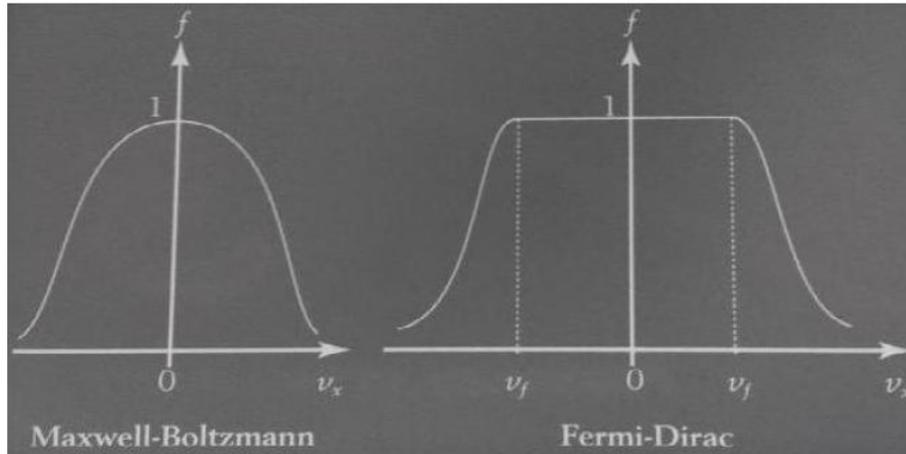


Figura 9: Función de distribución estadística de Maxwell-Boltzmann y Fermi-Dirac.

[10]

Al aplicar un campo eléctrico aparece un flujo de portadores de carga, cuyo efecto macroscópico es una densidad de corriente que cumple la **ley de Ohm**

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \tag{13}$$

en términos microscópicos la ley de Ohm adquiere la forma

$$\vec{J} = -qn\vec{v}_d \tag{14}$$

donde el signo negativo indica que el flujo de la corriente es contrario a la velocidad de deriva de los electrones, es decir, tiene el mismo sentido del campo eléctrico.

0.4.2. Efecto del campo aplicado sobre la función de distribución

Cuando se aplica un campo eléctrico la función de distribución cambia, ya que se altera la condición de equilibrio. El cambio en la función de distribución sobre la dirección x estará dado por

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_E = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{df}{dp_x} \frac{dp_x}{dt} \tag{15}$$

pero dado que

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x = -qE \tag{16}$$

finalmente se tendrá

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_E = \frac{\partial f}{\partial t} - qE \frac{df}{dp_x} \tag{17}$$

En general, el cambio de la función de distribución f puede expresarse de la siguiente manera

$$f = f_0 + \Delta f \quad (18)$$

donde f_0 corresponde a la función de equilibrio. Si el campo eléctrico se elimina, las colisiones de los electrones con los centros de dispersión retornaran el sistema al estado de equilibrio y entonces $f \rightarrow f_0$. El retorno de un sistema perturbado al equilibrio se denomina *relajación*.

Para una pequeña desviación del equilibrio, debida a colisiones, la velocidad de cambio de la función de distribución está dada por

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{col} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) = \frac{1}{\tau}\Delta f \quad (19)$$

cuya solución es

$$f - f_0 = (\Delta f)_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (20)$$

donde $(\Delta f)_0 = f - f_0$ evaluada en $t = 0$, momento donde el campo eléctrico se elimina. El parámetro τ recibe el nombre de *tiempo de relajación* y corresponde al tiempo promedio entre colisiones.

0.5. Fenómenos de superficie

Si la superficie de un semiconductor reacciona con el oxígeno, vapor de agua y otros agentes presentes en el medio circundante, se forma una gran variedad de óxidos, hidratos y otros compuestos que alteran las propiedades del material respecto de las del volumen.

0.5.1. Estados superficiales

Una de las causas de la existencia de estados en la superficie de un semiconductor es la abrupta discontinuidad de la red cristalina, que crea niveles energéticos localizados en la banda prohibida, *Figura 10*. Estos niveles pueden actuar como aceptores, donadores o centros de recombinación dependiendo de su localización respecto del nivel de Fermi de la banda prohibida. Los estados superficiales surgen también debido a la absorción de impurezas y la concentración de estos estados es del orden de $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

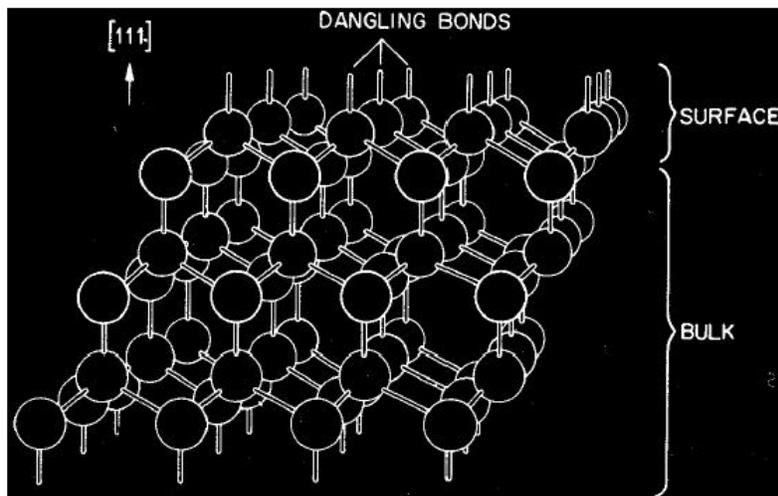


Figura 10: Diagrama de los enlaces en la superficie del semiconductor. Los enlaces son aniso-trópicos y difieren de los que se encuentran en el interior.

0.5.2. Carga espacial

Los portadores de carga del volumen del material interactúan con los estados superficiales que existen en este. Así, los niveles de los donadores y los aceptores no estarán compensados eléctricamente, lo que origina una carga neta y, por consiguiente, un campo eléctrico dirigido hacia la superficie del semiconductor. Este déficit de carga electrónica próximo a la superficie del semiconductor ocasiona que la concentración de electrones en la banda de conducción cerca de la superficie disminuya y provoque que la banda se aleje del nivel de Fermi y por tanto, aparece una curvatura de las bandas como se observa en la *Figura 11*, a esto se le denomina *empobrecimiento*. Dicha curvatura está caracterizada por una energía $q\phi$ donde ϕ es el potencial superficial. La región de curvatura de las bandas recibe el nombre de *zona de carga espacial*.

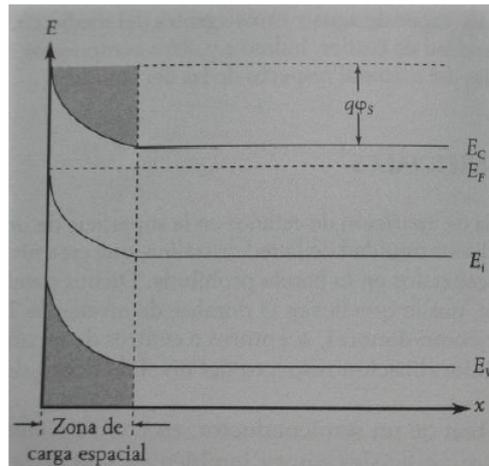


Figura 11: Zona de carga espacial. [7]

El ancho de esta zona depende de la concentración de portadores de carga presentes en el material. En los semiconductores el ancho de la zona de carga espacial es del orden de 10^{-5} cm, pero varía de acuerdo con el material y la concentración de portadores. En general, el ancho de la zona de carga espacial es igual a la longitud de Debye (L_D), que es la distancia a la que el potencial superficial disminuye por un factor $1/e$ de su valor original y se expresa como

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \kappa T}{2q^2 n_i}} \quad (21)$$

Es en esta región donde las propiedades de los semiconductores difieren de sus propiedades volumétricas. Cuando la superficie se encuentra cargada negativamente, la curvatura de las bandas es hacia arriba. Si la superficie está cargada positivamente con átomos superficiales que actúan como donadores, las bandas se curvan hacia abajo. En la zona de carga espacial se observan tres regiones que dependen de la posición de las bandas respecto al nivel de Fermi y son las siguientes

- **Región de empobrecimiento:** En esta región la carga superficial posee el mismo signo de los portadores mayoritarios, pero su magnitud no es suficiente para que la curva de potencial electrostático cruce el nivel de Fermi. Los portadores mayoritarios son una fracción de las impurezas no compensadas en la región de carga espacial.

- **Región de inversión:** Esta región se caracteriza por tener una densidad alta de portadores mayoritarios y es donde ocurre la inversión del tipo de conductividad de la superficie. Aquí la banda de energía de los portadores mayoritarios se distancia del nivel de Fermi, mientras que la banda de energía de los portadores minoritarios se aproxima a este nivel. Debido a esto hay un empobrecimiento de portadores mayoritarios y un enriquecimiento de portadores minoritarios, lo que produce un cambio del tipo de conductividad en la región de carga espacial.
- **Región de enriquecimiento:** Si la carga de la superficie es de signo contrario a la de los portadores de carga mayoritarios en el semiconductor, esta atraerá a los portadores hacia la superficie y la zona de carga espacial se verá enriquecida por estos portadores.

0.6. Nanoestructuras del carbono

La diversidad en la naturaleza de los enlaces de carbono permite que este forme algunas de las nanoestructuras más interesantes, particularmente los *Fullerenos* (C_{60}) que son la base de estudio en este trabajo.

0.6.1. Naturaleza de los enlaces del carbono

En su estructura electrónica el carbono posee seis electrones, que se distribuyen en los niveles de energía inferiores. Cuando el carbono se enlaza a átomos en moléculas, la estructura se designa de la siguiente manera: $(1s)^2$, $(2s)$, $(2p_x)$, $(2p_y)$ y $(2p_z)$. El nivel más bajo de energía es el $1s$, que tiene un número cuántico $N = 1$ y dos electrones con los espines del par electrónico en sentido contrario. La distribución de carga de electrónica para el estado s tiene una simetría esférica alrededor del núcleo. Los electrones que se encuentran en el nivel $1s$ no participan en el enlace químico. Los otros cuatro electrones se localizan en el estado de energía $N = 2$, uno en un orbital s con simetría esférica y tres en los orbitales (p_x) , (p_y) y (p_z) que tienen una distribución de carga como la que se observa en la *Figura 12*.

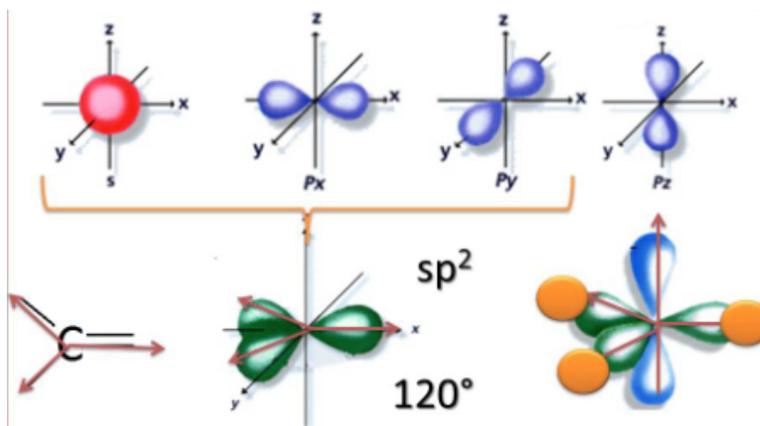


Figura 12: Representación de la distribución de carga electrónica de los orbitales (p_x) , (p_y) y (p_z) del átomo de carbono.

El orbital externo s y los tres orbitales p , forman los enlaces químicos del carbono con otros átomos. La distribución de carga asociada a estos orbitales se mezcla con la distribución de carga de cada átomo con el que se enlaza. La energía de separación entre los niveles $2s$ y $2p$ en el átomo de carbono es muy pequeña, lo que permite una mezcla de la función de onda $2s$ con una o más funciones $2p$.

La función de onda Ψ no normalizada en un estado de valencia se puede representar como

$$\Psi = s + \lambda p \quad (22)$$

donde p indica una mezcla de orbitales p_i . Con esta *hibridación* cambian las direcciones de los lóbulos p y de los ángulos entre ellos. Los ángulos dependerán de la mezcla relativa λ de los estados p con el estado s .

0.6.2. Cúmulos de carbono

A través de la ablación láser de un sustrato de carbono en un pulso de He gaseoso, es posible obtener diversos cúmulos de carbono. El haz de cúmulos se ioniza con un láser UV y se analiza en un espectrómetro de masa. El espectro de masa de los cúmulos de carbono, permite clasificarlos en función del número de átomos de carbono que contengan. En la *Figura 13* se observan los datos típicos de un espectro de masa obtenido de tal experimento.

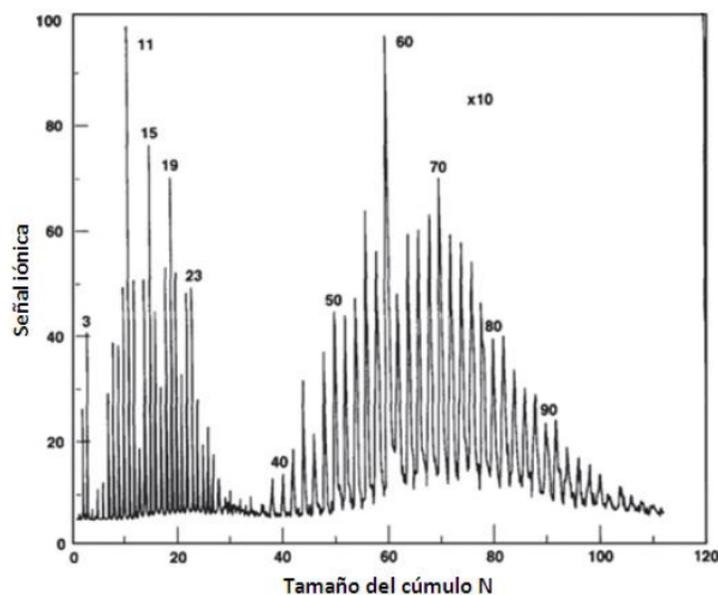


Figura 13: Espectro de masa de cúmulos de carbono. El pico más relevante en esta gráfica corresponde a un cúmulo de 60 átomos de carbono denominado Fullerenos C_{60} . [11]

El espectro de masa muestra dos grupos principales de cúmulos de carbono, en el primer grupo los cúmulos tienen menos de 30 átomos de carbono, mientras que en el segundo grupo los cúmulos poseen más de 36 átomos de carbono. Para un número de átomos N menor que 30 existen cúmulos para cada valor de N . La teoría de orbitales moleculares mostró que las estructuras de los cúmulos más pequeños presentan una geometría lineal o no plana cerrada, como se observa en la *Figura 14*. Las estructuras lineales, con hibridación sp , ocurren cuando N es impar, mientras que las estructuras cerradas se forman cuando N es par. Las estructuras abiertas con 3, 11, 15, 19 y 23 carbonos presentan los ángulos de enlaces usuales y son más abundantes y estables. Las estructuras cerradas presentan ángulos entre los enlaces de carbono que difieren de los que se esperaría a partir del concepto de hibridación. En la *Figura 13* se observa un gran pico en $N=60$, la interpretación de dicho pico y su estructura mereció el premio Nobel de química en 1996. Además del C_{60} existen estructuras del carbono con pesos moleculares mayores, por ejemplo C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{140} , etcétera. Las variantes de fullerenos que presentan pesos moleculares bastante altos, se conocen como nanotubos Smalley C_{100000} . [12]

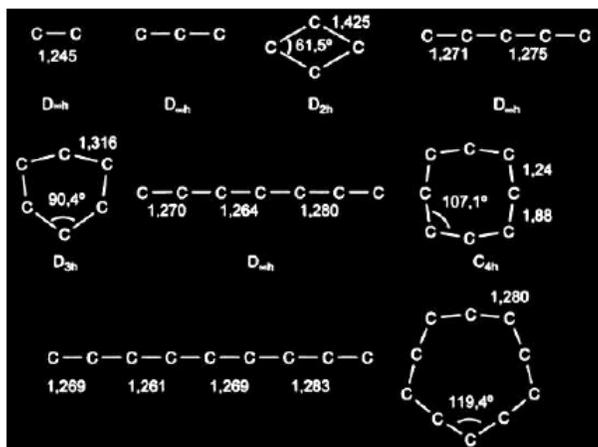


Figura 14: Algunas estructuras de pequeños cúmulos de carbono. [13]

0.6.3. Fullerenos C_{60}

El descubrimiento de una molécula que contenía 60 átomos de carbono, fue un resultado inesperado de investigaciones acerca de la materia en el espacio exterior, que implicó estudios sobre la transmisión de la luz a través de las pequeñas partículas de materia que llenan el espacio entre las estrellas y las galaxias. La molécula C_{60} fue descubierta por Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley en 1985 [14]. Se nombró fullereno por el arquitecto e inventor R. Buckminster Fuller, quien diseñó la cúpula geodésica que asemeja la estructura del C_{60} . Una representación de esta molécula se muestra en la *Figura 15*.

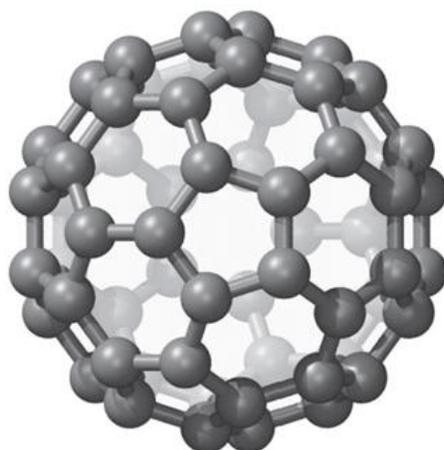


Figura 15: Estructura de la molécula de fullereno C_{60} formada por hexágonos y pentágonos con átomos de carbono en cada uno de sus vértices.

0.6.4. Estructura del fullereno C_{60}

El fullereno C_{60} es una molécula que consta de 60 átomos de carbono los cuales forman 12 caras pentagonales y 20 hexagonales simétricamente distribuidas que forman una estructura cerrada que se asemeja a un balón de fútbol. Dichas moléculas se asocian entre sí en un sólido para formar una red cristalina con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). En la red, cada molécula de C_{60} se

encuentra separada de su vecina más cercana por 1 nm y se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals.

Como los requisitos de enlace de los electrones de valencia en la molécula de fullereno C_{60} se satisfacen, se supone que el C_{60} tiene todos los niveles moleculares llenos. Los enlaces sp^2 entre átomos de carbono próximos se presentan en una superficie curva, debido a la estructura cerrada del C_{60} . El diámetro de la molécula de C_{60} fue calculado por medidas de NMR arrojando un valor de 7.10 ± 0.07 Å [15]. Al considerar el tamaño de la nube de electrones π correspondiente a los átomos de carbono, el diámetro exterior de la molécula de C_{60} se estima en $7.10+3.35=10.45$ Å. La energía de enlace por átomo de carbono para el C_{60} varía entre 6.7 y 7.1 eV.

La propiedad más importante de la molécula C_{60} es su alta simetría. En ésta hay 120 operaciones de simetría, tales como rotaciones de eje o reflexiones en el plano. Esto hace que el C_{60} sea la molécula más simétrica, ya que posee el número más grande de operaciones de simetría. Para la molécula C_{60} hay tres ejes de rotación C_2 , C_3 y C_5 como se muestra en la *Figura 16*.

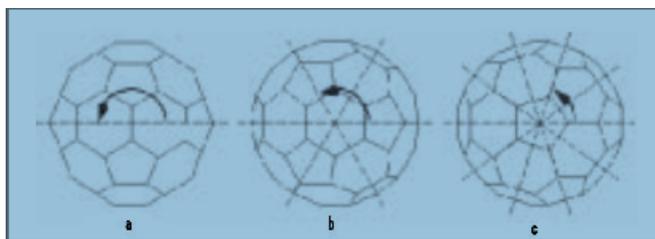


Figura 16: Distintos ejes de rotación en el C_{60} . a)Eje C_2 , b) C_3 y c) C_5 .

Como hay 12 pentágonos, se tienen seis diferentes ejes C_5 , ya que cada eje pasa a través de dos pentágonos. Además, hay 20 hexágonos con 10 ejes C_3 diferentes, así como 30 bordes entre los hexágonos con 15 diferentes ejes C_2 . Finalmente, la molécula C_{60} tiene un centro de inversión. Al combinar todas estas transformaciones se pueden encontrar las 120 diferentes operaciones de simetría. Éstas forman el grupo icosaédrico, que es el grupo puntual con el mayor número de elementos.

0.6.5. Propiedades físicas

Una de las características principales de los fullerenos es su baja dimensionalidad, se considera que tienen dimensionalidad cero. Debido a su alto grado de simetría, las propiedades estructurales del C_{60} tienen una gran relevancia en relación a sus propiedades electrónicas. En la *Tabla 3* se muestran algunas de las propiedades físicas de la molécula de fullereno C_{60} .

Tabla 3: Propiedades físicas de la molécula de fullereno C_{60}

Propiedad	Valor	Referencia
Afinidad electrónica	2.65 ± 0.05 eV	[16]
Diámetro promedio de molécula de C_{60} ¹	7.10 Å	[17]
Diámetro exterior de molécula de C_{60} ²	10.45 Å	[18]
Distancia promedio C-C	1.44 Å	[19]
Energía de enlace por átomo	7.4 eV	[20]
Primer potencial de ionización	7.58 eV	[21]
Segundo potencial de ionización	11.5 eV	[22]
Temperatura de sublimación en vacío ³	350 °C	[23]

¹ Valor obtenido a través de resonancia magnética nuclear (NMR).

² El diámetro de la nube electrónica π de los átomos de carbono en la molécula de C_{60} es 3.35 Å.

³ A una presión de vacío de 10^{-5} Torr.

La relevancia de los fullerenos no radica exclusivamente en su estructura, sino en las propiedades de los materiales macroscópicos que puede formar. Se ha observado que las moléculas C_{60} se combinan formando un sólido cristalino con estructura cúbica. Este sólido es un aislante eléctrico y a temperaturas mayores a -13 °C las moléculas rotan libremente en sus posiciones cristalinas. A temperatura ambiente, dichas moléculas rotan rápidamente con tres grados de libertad rotacional, según estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) [24-27]. Los centros moleculares se alinean para formar una red cúbica centrada en las caras (FCC) con una molécula de C_{60} por celda primitiva FCC o cuatro moléculas por celda cúbica simple. Químicamente la molécula C_{60} es muy electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Una combinación evidente es el C_{60} y un metal alcalino, ya que los metales alcalinos son muy electropositivos. Las propiedades físicas principales del C_{60} en estado sólido cristalino se enlistan en la *Tabla 4*.

Tabla 4: Propiedades físicas del fullereno C_{60} en estado sólido cristalino

Propiedad	Valor	Referencia
Constante dieléctrica	4.0-4.5	[28,29]
Constante de red fcc	14.17 Å	[30]
Conductividad eléctrica (300 K)	1.7×10^{-7} Scm ⁻¹	[31]
Conductividad térmica (300 K)	0.4 WmK ⁻¹	[32]
Densidad de masa	1.72 gcm ⁻³	[33]
Densidad molecular	1.44×10^{21} cm ⁻³	[33]
Distancia C_{60} - C_{60}	10.02 Å	[33]
Energía de cohesión C_{60} - C_{60}	1.6 eV	[34]
Función de trabajo	4.7 ± 0.1 eV	[35]
Módulo de bulto	6.8 Gpa	[36, 37]

Existen diversos métodos para el crecimiento de sólidos cristalinos de C_{60} , como sublimación o depósito por baño químico (CBD). Estos métodos presentan diferentes ventajas y desventajas. En este sentido, el método de deposición física en fase de vapor (PDV), parece ser el más viable y es el que se utilizó en este trabajo para la síntesis de las películas delgadas de la molécula C_{60} .

El crecimiento de una película delgada de la molécula C_{60} se realiza sobre sustratos de diferentes materiales como KBr, Pyrex o Si. Sobre estos sustratos se depositan aglomerados de la molécula que oscilan entre 10 y 20 nm [38] los cuales forman películas delgadas nanocristalinas. Debido a la discontinuidad en la red periódica el Si(100), Si(110) y Si(111) presenta una gran cantidad de átomos con enlaces no satisfechos (dangling bonds) en la superficie de los sustratos, esto produce que el C_{60} tienda a formar fuertes enlaces con el Si. No obstante, el crecimiento de la película se da con una cristalinidad baja, es decir, el tamaño típico de los aglomerados es de pocos nm [39], ya que no existe una coincidencia en el entramado entre el C_{60} y la superficie del Si. Se ha observado que la cristalinidad mejora si se aumenta el espesor de la película.

0.7. Películas delgadas

En las últimas décadas los recubrimientos han sido de gran relevancia para el desarrollo de la ciencia de materiales, ya que se utilizan para modificar las características superficiales de un material. El objetivo es mejorar las propiedades del sistema capa-sustrato o para realizar una función específica.

Así, se obtiene un material compuesto que está formado por un sustrato que brinda características básicas -como soporte mecánico o propiedades específicas-, y por una capa que ofrece propiedades diferentes e incluso superiores a las del sustrato sobre el cual se ha depositado. Las *películas delgadas* son capas finas continuas de algún material, que tienen espesores que llegan hasta 300 nm. En éstas, algunas de sus propiedades ya no dependen del volumen y los efectos de interfase cobran relevancia, ya que las fuerzas presentes en la superficie del material difieren a las que actúan sobre el bulto. Dichas películas son creadas por condensación una a una de moléculas o átomos. Por lo tanto, se considera que una película es delgada cuando en ella predominan propiedades superficiales que son diferentes a las propiedades de bulto del material.

0.7.1. Crecimiento de películas delgadas

Los sólidos tienen la propiedad de fijar o *adsorber* sobre su superficie moléculas, átomos o iones que se encuentren cercanos a ellos. A lo largo de la superficie del sustrato, existen zonas con diferentes características para formar enlaces con el material. Cuando los átomos llegan a la superficie del sustrato ocurren dos interacciones relevantes

- **Interacción fuerte:** los átomos incidentes pierden energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con la superficie y finalmente son adsorbidos.
- **Interacción débil:** los átomos ceden una parte de su energía a la red cristalina a través de colisiones elásticas para después ser reflejados o *desorbidos*.

Posteriormente, los átomos que han sido adsorbidos por la superficie se termalizan con la red vibrando con la misma frecuencia y así los átomos pueden difundirse moviéndose entre posiciones de energía mínima. En el proceso de difusión, los átomos o moléculas pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. Estas posiciones de mayor energía suelen ser escalones o defectos en la red cristalina. Aquí es donde la partícula se incorpora a la superficie iniciando un *sitio de nucleación*. La concentración de sitios preferentes de incorporación depende de la morfología local, esto se ilustra en la *Figura 17*.

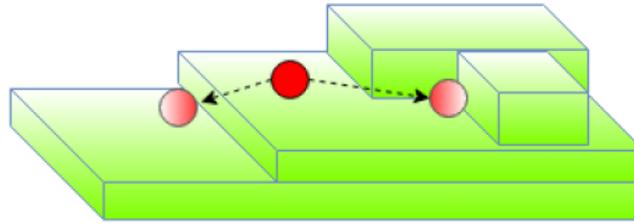


Figura 17: Regiones de adsorción preferentes para una partícula sobre un sustrato.

En la región donde se forman los enlaces más fuertes, es donde existe una mayor probabilidad para la formación de núcleos. Una vez que los núcleos alcanzan cierto tamaño crítico resulta energéticamente más favorable su crecimiento que su reevaporación. Los núcleos que se forman en distintas zonas del sustrato eventualmente se ponen en contacto, coalescen y finalmente forman una capa continua de depósito. La estructura del depósito -amorfa o policristalina- obtenida en el proceso PDV, está determinada por la temperatura del proceso y por la velocidad de aporte de masa. En general, para concentraciones bajas y temperaturas altas, la movilidad de los átomos adsorbidos es baja, pero la velocidad de suministro de masa es alta y esto provoca la formación de muchos núcleos con orientaciones distintas. La coalescencia de los núcleos da como resultado la formación de una estructura policristalina. No obstante, si la temperatura es baja y se aumenta la concentración, se forma una mayor cantidad de núcleos y la estructura del depósito puede llegar a presentar una estructura amorfa.

En síntesis, las etapas de crecimiento de una película delgada se pueden clasificar en tres criterios principales:

- **Nucleación:** Cuando los átomos llegan a la superficie se forman agregados de átomos en lugares donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada como defectos en la red o bordes.
- **Crecimiento del núcleo:** Se da por coalescencia o bien por adsorción de los núcleos pequeños por los más grandes. El primero es consecuencia de la reducción en energía superficial del núcleo, mientras que el último se debe a las diferencias de presión de vapor entre núcleos pequeños y grandes.
- **Contacto entre núcleos y llenado de las vías:** Eventualmente los núcleos entran en contacto formando un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos se van llenando ya que constituyen posiciones de energía de enlace más elevada para los adatomos.

0.7.2. Modelos de crecimiento

En la sección anterior se presentaron las condiciones que dan lugar a la formación de capas continuas. A partir de la energía de enlace de los átomos con la superficie es posible explicar el proceso de nucleación y crecimiento de la película delgada a través de tres modelos [42]:

- Modelo tridimensional de crecimiento de islas que coalescen [Volmer-Weber].
- Modelo bidimensional de monocapas llenas homogéneamente [Frank van der Merwe].
- Modelo de monocapas llenas seguido de nucleación y crecimiento de islas tridimensionales [Stranski-Krastinov].

A continuación se muestran las características principales de cada modelo de crecimiento, así como una representación esquemática de estos.

Modelo de Volmer-Weber

Este mecanismo es el más frecuente en los procesos de deposición de capas. Se da cuando la capa y el sustrato están formados por materiales diferentes o tienen una estructura cristalina distinta, véase la *Figura 18*. El crecimiento de las islas predomina cuando los átomos de la película interactúan más entre ellos que con el sustrato, de acuerdo con la relación entre la energía de adsorción - E_{ads} - y la energía de enlace - E_{enl} -.

$$\frac{E_{ads}}{E_{enl}} = \begin{cases} \text{menor a 1} \Rightarrow \text{Núcleos} \\ \text{mayor a 1} \Rightarrow \text{Monocapas} \end{cases} \quad (23)$$

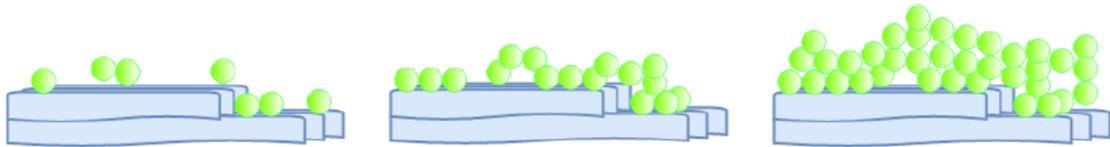


Figura 18: ModeloVW

Modelo de Frank van der Merwe

Una vez que las islas coalescen, según el modelo de Volmer-Weber, los nuevos átomos que llegan se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y de adsorción, como ocurre en las etapas iniciales. Pero también se presentan nuevos procesos, como la difusión a través de las fronteras de grano o hacia el interior con objeto de llenar las vías que se han formado, véase la *Figura 19*. Estos procesos usualmente aparecen a temperaturas más altas. Cada uno de estos procesos tiene una dependencia exponencial con la temperatura, determinada por su energía de activación del proceso. La energía de activación se compara según la secuencia presentada en la ecuación (24).

$$E_{dif,sup} < E_{ads} < E_{dif,grano} < E_{dif,int} \quad (24)$$

Todas estas energías se escalan proporcionalmente a la temperatura de fusión del material que forma la capa. Así, según sea la temperatura del proceso, dominará uno u otro de los mecanismos de difusión.

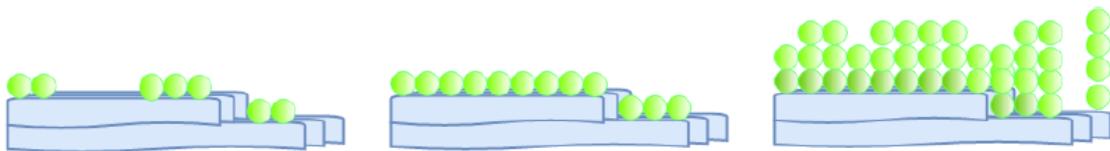


Figura 19: ModeloFV

Modelo de Stranski-Krastinov

Este modelo es la combinación de los dos modelos de crecimiento anteriores. Al inicio, los átomos de la película forman monocapas completas sobre la superficie del sustrato, y posteriormente crecen agregados sobre dichas capas, generalmente después de que se han depositado de 1 a 5 capas. Esto

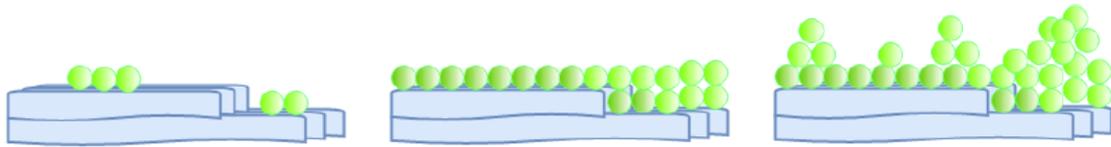


Figura 20: ModeloSK

propicia un incremento en los esfuerzos en la red ya que hay un aumento en el ancho de la capa superficial. El esquema de este modelo se ve en la *Figura 20*.

El modelo por el cual nos guiamos en este trabajo de investigación para el crecimiento de las películas delgadas de fullereno es el de Frank van der Merwe.

Procedimiento experimental

El desarrollo experimental de este trabajo de investigación se realizó en tres etapas distintas. En cada una de ellas se han perseguido objetivos específicos con el propósito de cumplir la meta principal de esta tesis, la cual es obtener películas delgadas de Fullerenos C_{60} y estudiar sus propiedades eléctricas. La primera etapa describe el proceso de preparación de los sustratos. La segunda hace énfasis en la síntesis de los electrodos. Y en la última etapa se describen todos los elementos que intervienen en el crecimiento de las películas delgadas.

0.8. Preparación de los sustratos

Los sustratos se cortan de una oblea de silicio orientado (100), con una punta de diamante, en piezas que tienen una área aproximada de 1 cm^2 . Con el objetivo de garantizar una mayor adherencia del recubrimiento con el sustrato, se limpió el sustrato con propanol y después se sometió a un tratamiento de ultra sonido en un vaso de precipitado con acetona durante 10 minutos. Finalmente, las impurezas superficiales se eliminaron con propanol. La presencia de enlaces no satisfechos así como la formación de óxido de silicio (SiO_2) en la superficie, favorecen la formación de un dipolo eléctrico superficial, *Figura 21*. Existe un modelo que describe la formación de dipolos superficiales en la interfase $Si - SiO_2$ [40], y se ha reportado un valor de -0.2 V para el potencial en la superficie del silicio (100) [41]. Estos dipolos tienen consecuencias en las propiedades ópticas del silicio, las cuales están más allá del alcance de esta investigación.

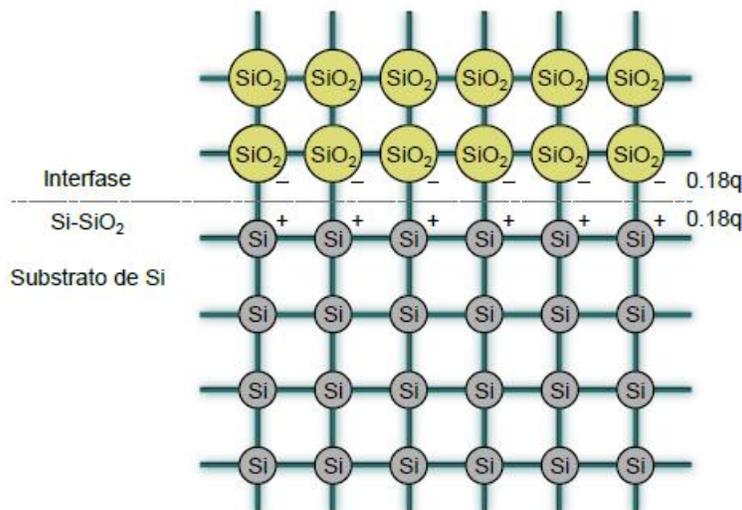


Figura 21: Dipolo eléctrico en la superficie de un sustrato de silicio. [40]

0.9. Depósito de electrodos

Cuando los sustratos están preparados se ponen en un equipo de evaporación térmica *BAL-TEC MCS 010*, ver la *Figura 22*. Una vez dentro del equipo se coloca una mascarilla de acero inoxidable sobre ellos que contiene un patrón de rendijas rectangulares que distan 3.3 mm entre sí, y rendijas circulares de 1.5 mm de radio. Dentro del equipo se encuentra un filamento de tungsteno por el cual se hará circular una corriente eléctrica. Sobre el filamento se coloca un pequeño cilindro de aluminio (Lesker pureza > 99.9%) previamente tratado. Posteriormente, se coloca un tubo de vidrio de 5.5 mm de espesor capaz de resistir bajas presiones, y se realiza un vacío de aproximadamente 10^{-4} Torr. Bajo estas condiciones, se crea una diferencia de potencial en los extremos del filamento que va aumentando gradualmente. Como existe una corriente eléctrica que circula a través del tungsteno, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido a los choques que experimentan con los átomos del material conductor, elevando la temperatura del mismo hasta que eventualmente llega al punto de fusión del aluminio (660 °C) en los 25 A y finalmente al punto de evaporación (2,519 °C) en los 35 A ¹.

En este punto, se forma una nube de vapor de aluminio que interacciona con todas las superficies al interior del tubo para finalmente quedar depositada sobre éstas. Al llegar a la mascarilla, los átomos en la nube de evaporación pasan por las rendijas y son adsorbidos en la superficie del sustrato imitando el patrón de las rendijas circulares y rectangulares, creando así electrodos superficiales.

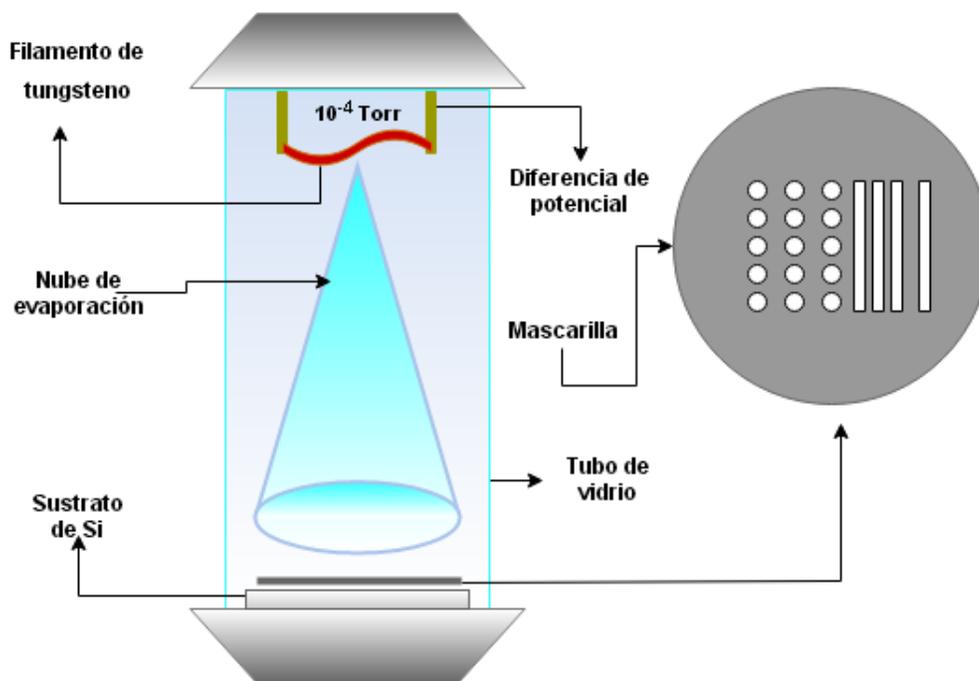


Figura 22: Equipo de evaporación térmica *BAL-TEC MCS 010* empleado para hacer el depósito de los electrodos de aluminio sobre los sustratos de silicio.

A pesar de ser un método efectivo y práctico, presenta la desventaja de tener un límite de operación dado por el punto de fusión de su propio filamento, es decir, sólo se pueden evaporar materiales que tengan una temperatura de fusión más baja que el tungsteno (3,422 °C).

¹Este fenómeno se conoce como *efecto Joule* y es la base de todos los procesos de evaporación térmica.

0.10. Crecimiento de películas delgadas por PDV

El sistema que se empleó para el crecimiento de las películas delgadas de la molécula C_{60} sobre sustratos de silicio orientado (100), se basa en la técnica de deposición física en fase de vapor o PDV. Existen otros métodos de preparación de semiconductores, los cuales se explican brevemente en el **Apéndice A**. Cada parte del sistema tiene un papel importante en el experimento y a continuación se explicará de manera breve el funcionamiento de cada elemento.

0.10.1. Equipo de evaporación térmica

Este equipo está formado por una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 20 dm^3 y por un equipo de vacío compuesto por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular Alcatel de 80 l, con las que se obtiene una presión del orden de 10^{-6} Torr. Un esquema del sistema que se utilizó se ve en la *Figura 23*. Para alcanzar esta presión se utiliza una bomba mecánica que lleva al sistema a un valor inicial de presión del orden de 10^{-3} Torr, seguida de una bomba turbomolecular que llega a niveles de vacío de 10^{-6} Torr. El valor de la presión se registra con un sensor capacitivo para presiones superiores a 10^{-3} Torr y a través de un sensor de cátodo frío que registra presiones del orden de 10^{-6} Torr.

En la base de la cámara se tiene un filamento de tungsteno conectado en serie a una fuente de voltaje que recibe 120 V de corriente alterna y entrega hasta 12 V de corriente alterna. Para establecer una relación entre la temperatura del filamento y el voltaje suministrado, el equipo cuenta con un termopar en contacto con el filamento que registra los cambios de temperatura.

Dentro de la cámara de vacío se encuentra un arreglo conformado por un soporte móvil donde se pone la muestra a recubrir y un obturador entre el filamento y la muestra para controlar la cantidad de material que llega hasta el sustrato. Además de controlar la tasa de depósito, el obturador evita que la humedad y las impurezas del C_{60} se depositen sobre las muestras. La cámara cuenta con una ventana de vidrio por la cual se puede observar todo el proceso PDV.

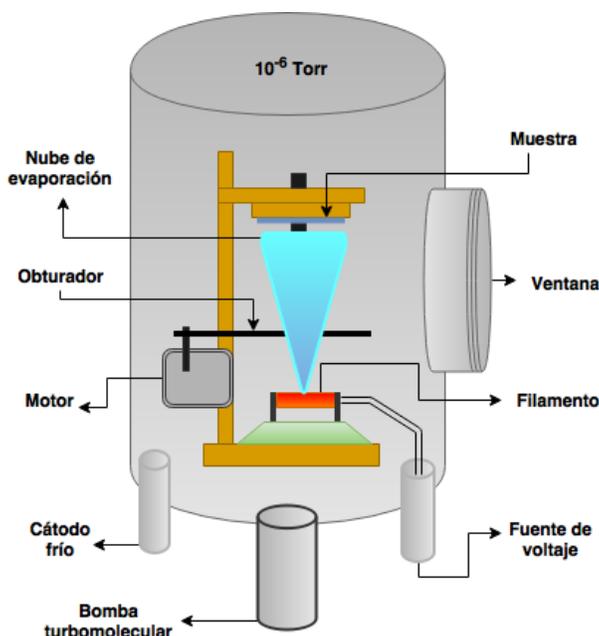


Figura 23: Esquema de la cámara de evaporación térmica al alto vacío (10^{-6} Torr) donde tiene lugar el crecimiento de las películas delgadas de la molécula C_{60} sobre el sistema sustrato-electrodo.

0.10.2. Proceso de deposición

Previo al proceso de vacío se coloca aproximadamente 15 mg de C_{60} en polvo sobre la superficie del filamento que se encuentra a 15 cm de la muestra, se sella la cámara de vacío y se activan las bombas. Cuando la presión alcanza un valor del orden de 10^{-6} Torr, las partículas no experimentan colisiones, con otras partículas en el medio circundante, en su trayecto desde la fuente de evaporación hasta la muestra; y con esto se garantiza una tasa de depósito más uniforme. Al llegar a la presión de trabajo se induce una corriente eléctrica en el filamento que aumenta paulatinamente y es generada por la fuente de voltaje. Al aumentar la diferencia de potencial la temperatura del filamento crece a razón de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto. Al inicio se observan súbitos incrementos en la presión que se deben a la evaporación de humedad presente en el fullereno C_{60} y una vez que esto concluye la presión se estabiliza. Eventualmente, la temperatura del filamento llega al punto de evaporación del C_{60} , $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, y es en este momento cuando se abre el obturador y comienza el proceso de depósito sobre la muestra.

El tiempo de depósito determina la cantidad de material que llega al sustrato y por ende el espesor de las películas delgadas. Sin embargo, otros factores también influyen en el proceso de depósito como el ángulo sólido y la cristalinidad del sustrato, así como la temperatura de evaporación del material [87-89].

Cabe resaltar que en este trabajo se emplearon tiempos de depósito con intervalos de 2, 4, 8 y 16 minutos. Al sacar las muestras se realizó una inspección óptica de las películas obtenidas, encontrándose que el color de la superficie varía de acuerdo con el tiempo de depósito al que se hayan sometido. Finalmente, cada uno de los sustratos se guardó de manera individual y en vacío para evitar el deterioro de las películas.

Métodos de caracterización

En esta sección se hará una descripción de las técnicas empleadas para la caracterización y el análisis de las muestras. También se presentan los esquemas de los equipos que se utilizaron y se da una breve descripción del funcionamiento y de los elementos que los componen.

0.11. Microscopia

En la búsqueda por comprender el funcionamiento de las cosas, siempre hemos utilizado la vista como un medio para alcanzar este objetivo, sin embargo, el poder de resolución de nuestros ojos solo nos permite distinguir objetos hasta de $0,1\text{mm}$ de tamaño. Para superar esta barrera se desarrollaron los microscopios ópticos para amplificar miles de veces el tamaño de un objeto visto a través de sus lentes, pero al igual que ocurre con nuestros ojos, estos instrumentos tienen un límite de resolución que se encuentra en los $0,2\mu\text{m}$. Este límite está dado por la naturaleza ondulatoria de la luz visible, ya que ningún instrumento tiene una resolución más pequeña que la longitud de onda de la radiación con la que se está observando. En el caso de la luz visible, la longitud de onda mínima que puede detectar el ojo humano es precisamente de $0,2\mu\text{m}$ [pdf SEM]. Para ir más allá de este límite de resolución es necesario utilizar otro tipo de radiación diferente a la luz visible. El siguiente par de técnicas nos llevan más lejos de este límite óptico.

0.11.1. Microscopia Electrónica de Barrido SEM

En general, la composición de la superficie de un sólido difiere significativamente de la del interior del mismo. En ocasiones, las propiedades de esta fina capa superficial suelen ser más importantes que las que posee el material en su interior. Dado que esta capa se encuentra en el rango de los nanómetros, se necesitan utilizar técnicas más sofisticadas para su análisis. La caracterización por microscopia electrónica resulta conveniente para el estudio de películas delgadas y servirá de complemento para los resultados obtenidos por microscopia de fuerza atómica.

En un microscopio electrónico de barrido se utilizan electrones que son acelerados en el vacío por una diferencia de potencial que oscila desde 50 hasta 30,000 V. Estos electrones además de recorrer trayectorias rectas, se comportan también como una onda similar a la luz visible caracterizada por una longitud de onda 100,000 veces más pequeña. En este sentido, el objetivo de esta técnica es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. Con este microscopio se puede obtener, al menos teóricamente, una resolución atómica.

Las imágenes se obtienen a partir de las señales emitidas por la muestra analizada y se van formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de la superficie y es esta zona la que se visualiza ampliada en la imagen final. Una imagen más clara de esto se encuentra en la *Figura 24*.

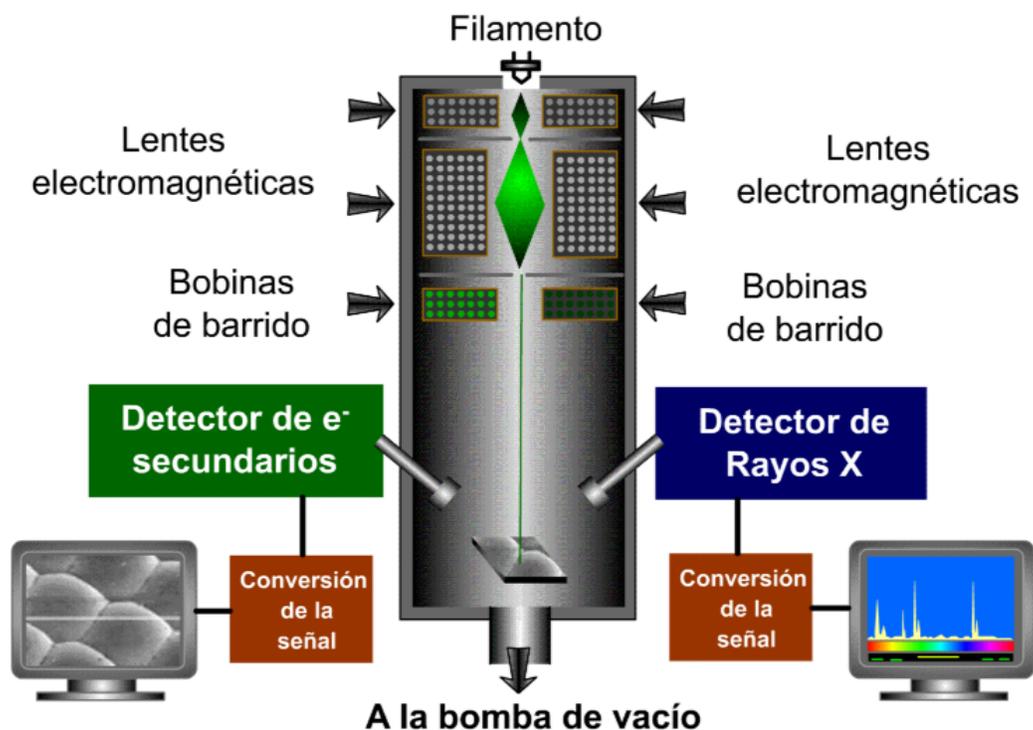


Figura 24: Componentes principales de un microscopio electrónico. Imagen tomada de la siguiente dirección: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>

A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma una imagen real del objeto sino que construye una imagen virtual a partir de las señales emitidas por la muestra.

0.11.2. Microscopia de Fuerza Atómica AFM

El microscopio de fuerza atómica es un equipo de suma importancia para la caracterización de la microestructura de materiales. Su funcionamiento se basa en la interacción local entre una punta y la superficie de una muestra, permitiendo la obtención de imágenes tridimensionales de dicha superficie con una alta resolución espacial en tiempo real. Una de las principales ventajas respecto a otras técnicas de caracterización superficial, como el SEM, es que esta es una técnica no destructiva que puede operar en diversos ambientes incluyendo aire, líquido o vacío. Una ventaja adicional es que en la mayoría de los casos no hace falta ningún tratamiento especial de la muestra para realizar el análisis.

Este microscopio tiene varios modos de operación que permiten medir diferentes propiedades físicas de los materiales como, por ejemplo, la respuesta mecánica bajo fuerzas de compresión con resolución en el rango de piconewtons (modo Espectroscopia de Fuerzas), la detección y presencia de dominios magnéticos (modo MFM), la detección de cargas estáticas superficiales (modo Potencial de Superficie SPM), el contraste en la composición de diferentes materiales (medida de fase), cambios en fuerzas de fricción (LFM), etcétera.

Para este trabajo se utilizó el modo contacto del AFM, el cual utiliza las fuerzas repulsivas entre una punta situada en el extremo de un cantilever y la muestra, *Figura 25*. La muestra se sitúa en un piezoeléctrico que se desplaza en relación a la punta, que permanece fija. Las fuerzas repulsivas que experimenta el sistema punta-muestra, se miden a través de la deflexión óptica del cantilever. De esta forma,

la variación espacial de las fuerzas repulsivas punta-muestra se convierte en una imagen tridimensional. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

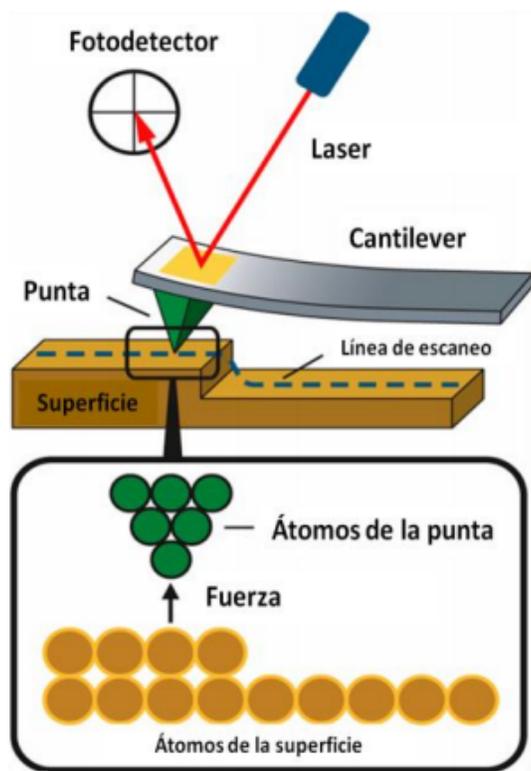


Figura 25: Esquema de los componentes principales de un microscopio de fuerza atómica.

0.12. Densidad de corriente contra campo eléctrico (\vec{J} vs \vec{E})

La ley de Ohm garantiza que en un material conductor la razón de la densidad de corriente \vec{J} con el campo eléctrico \vec{E} es una constante σ que es independiente del campo eléctrico que produce la corriente

$$\frac{J}{E} = \sigma \quad (25)$$

La densidad de corriente se define como la corriente eléctrica por unidad de área de la sección transversal del conductor ($J = I/A$) y la magnitud del campo eléctrico es la diferencia de potencial entre dos extremos por unidad de longitud ($E = V/L$). La constante σ es la capacidad de un material para permitir que la corriente eléctrica fluya a través de él y se conoce como conductividad eléctrica. Medir y controlar esta magnitud es uno de los objetivos principales de este trabajo.

Experimentalmente lo que se mide es la corriente eléctrica I y la diferencia de potencial V sobre las muestras. Para medir estas magnitudes se utilizó un dispositivo que cuenta con una base aislante, dos puntas de un picoamperímetro que están ancladas a una base que puede ajustarse a conveniencia y un software que relaciona la corriente en función del voltaje, el esquema de este dispositivo se muestra en la *Figura 26*.

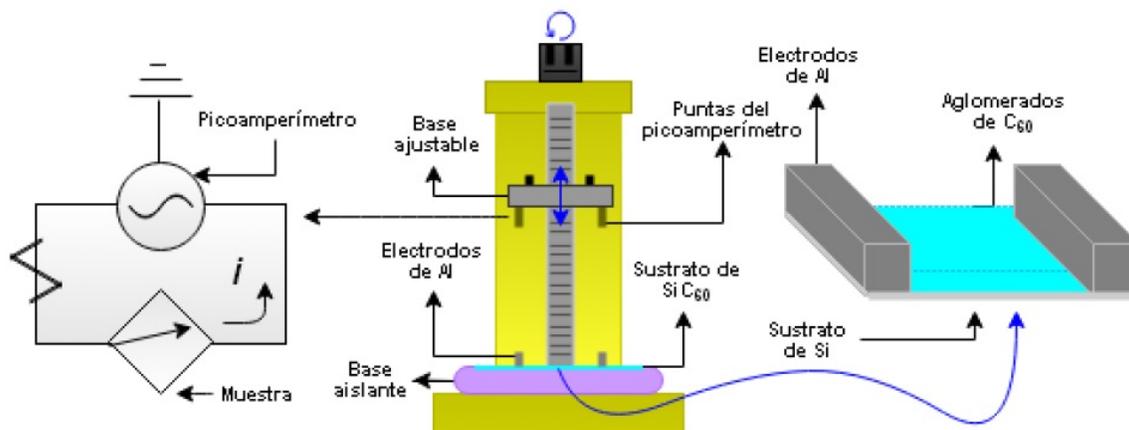


Figura 26: Dispositivo empleado para medir la conductividad eléctrica.

Cuando una muestra está lista para medirse se coloca en la base aislante del equipo para evitar el contacto con la estructura metálica de este. Posteriormente se ponen en contacto los electrodos de la muestra con las puntas del picoamperímetro y se induce una diferencia de potencial entre ellos que genera una corriente eléctrica a través de la película de C_{60} . Esta diferencia de potencial aumenta gradualmente desde 0 hasta 5 V en intervalos de 0.1 V. Este procedimiento se repitió para cada muestra y se conservaron los datos del experimento. Los datos se ajustaron para tener dimensiones de densidad de corriente y campo eléctrico y de esta forma graficarlos y analizarlos con la ley de Ohm. Una curva típica de la relación que guardan J y E se muestra en la *Figura 27*.

Esta curva se separa en tres regiones que presentan diferente comportamiento eléctrico. En principio, para valores pequeños del voltaje, se observa que predominan las propiedades eléctricas del silicio, es decir, la conductividad eléctrica es baja, *Región I*. Conforme aumenta la diferencia de potencial se llega a un punto donde la corriente eléctrica crece súbitamente y alcanza valores muy grandes; este punto se denomina voltaje de ruptura (V_r) y a partir de este valor nos encontramos en la *Región II* de la curva.

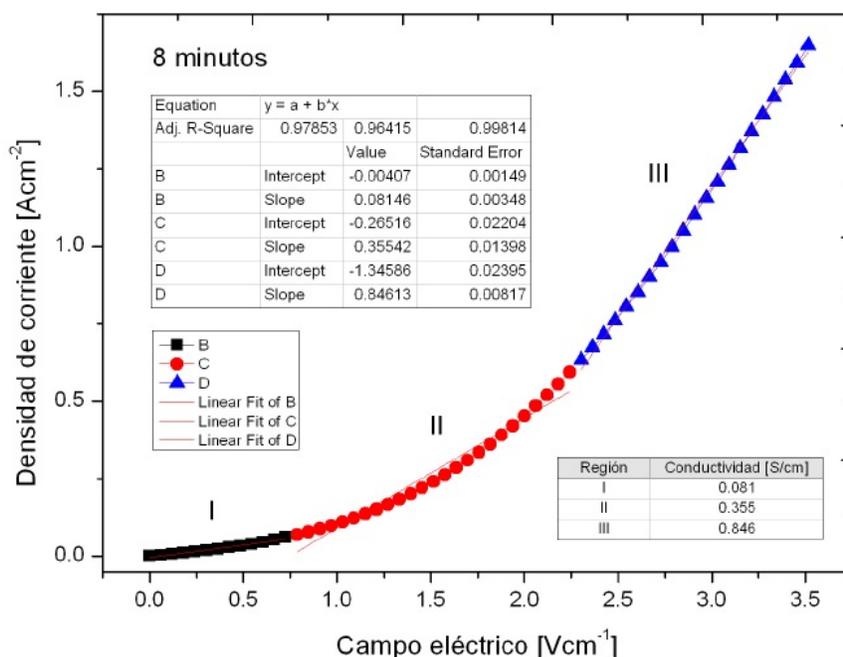


Figura 27: Curva típica de J vs E para una muestra con 59 nm de espesor.

Existen dos tipos de fenómenos de ruptura: ruptura por efecto túnel y ruptura de multiplicación por avalancha, siendo esta última la más relevante para este caso.

- * **Ruptura por efecto túnel:** Bajo ciertas condiciones de campo eléctrico, los electrones que se encuentran en la banda de valencia pueden realizar una transición a la banda de conducción penetrando la barrera de potencial. De acuerdo con la mecánica cuántica, existe cierta probabilidad de que un electrón con energía E atraviese una barrera de potencial de altura E_0 y anchura W con $E < E_0$. Dicha probabilidad está dada por la siguiente expresión:

$$P = \left[1 + \frac{E_0^2 \sinh^2(\beta W)}{4E(E_0 - E)} \right]^{-1} \text{ siendo } \beta \equiv \left[\frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2} \right]^{1/2}$$

- * **Ruptura de multiplicación por avalancha:** El proceso de multiplicación por avalancha ocurre cuando un electrón de procedencia térmica adquiere energía cinética a expensas del campo eléctrico. Si el campo es lo suficientemente elevado, la energía cinética del electrón puede ser la suficiente para crear un par electrón-hueco, a través de una colisión con un átomo de la red cristalina. El par electrón-hueco también puede aumentar su energía cinética a expensas del campo aplicado y generar otro par electrón-hueco. Este proceso en cadena aumenta la corriente que pasa por esta región y en consecuencia, la conductividad eléctrica σ .

Cuando estos fenómenos de ruptura terminan, se llega a un punto donde el material presenta un comportamiento óhmico y la conductividad se mantiene constante, *Región III*. Con esta técnica se pudo medir de forma directa las propiedades eléctricas del material en función del espesor de las películas delgadas.

0.13. Capacitancia a bajas frecuencias

Para esta técnica se utilizó un generador de funciones que opera hasta los 20 MHz y un osciloscopio en el cual se pueden observar y analizar las señales emitidas por el generador. En cada electrodo de las muestras se conectó el generador de funciones y se hizo pasar una señal cuadrada que aumentaba su frecuencia desde 100 Hz hasta 1 MHz. Esta señal se envía al osciloscopio para extraer los datos que servirán para hacer el análisis correspondiente, ver el esquema del arreglo en la *Figura 28*.

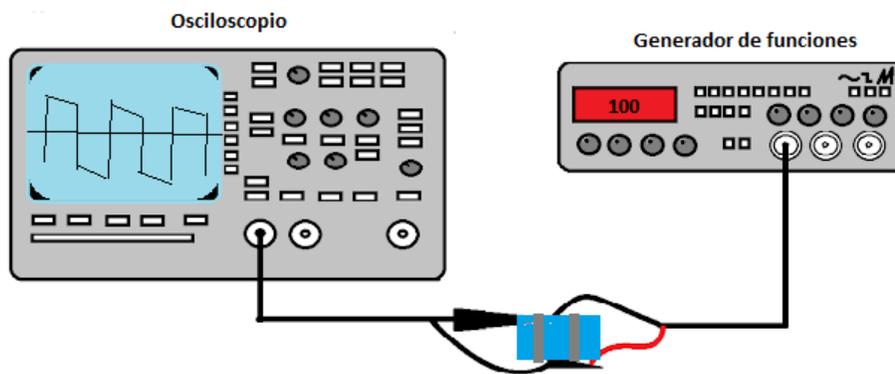


Figura 28: Esquema del arreglo montado para determinar las propiedades capacitivas de las muestras.

Las señales resultantes muestran que efectivamente existe una acumulación de carga en la muestra en cierto intervalo de frecuencias. La *Figura 29* es un ejemplo de lo que se observa en el osciloscopio.

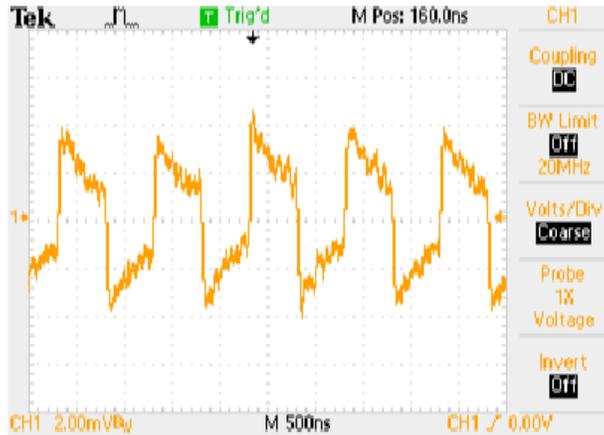


Figura 29: Curvas de carga y descarga observadas en el osciloscopio.

Haciendo una segmentación de datos en ciertos intervalos de la curva es posible determinar la capacitancia del material en función de la frecuencia de la señal de entrada. Los resultados se presentan en el siguiente capítulo donde se hará un análisis más detallado de los datos recabados.

Resultados y análisis

Con los resultados que se obtuvieron de las técnicas anteriores podemos pasar a la siguiente etapa donde se interpretarán y analizarán estos datos para determinar si los objetivos planteados en un inicio se alcanzaron.

0.14. Películas delgadas

Al finalizar el proceso de deposición de las películas delgadas se obtuvieron muestras como las que se observan en la *Figura 30*. En la imagen del inciso (a) observamos una muestra con un tiempo de evaporación de 2 minutos y con un espesor de 18 nm. En el inciso (b) la muestra corresponde a 4 minutos de evaporación y un espesor de 29 nm. Para la imagen del inciso (c) el tiempo fue de 8 minutos y el espesor de la película es de 60 nm. Finalmente la muestra del inciso (d) corresponde a un tiempo de evaporación de 16 minutos y un espesor promedio de la película de 113 nm.

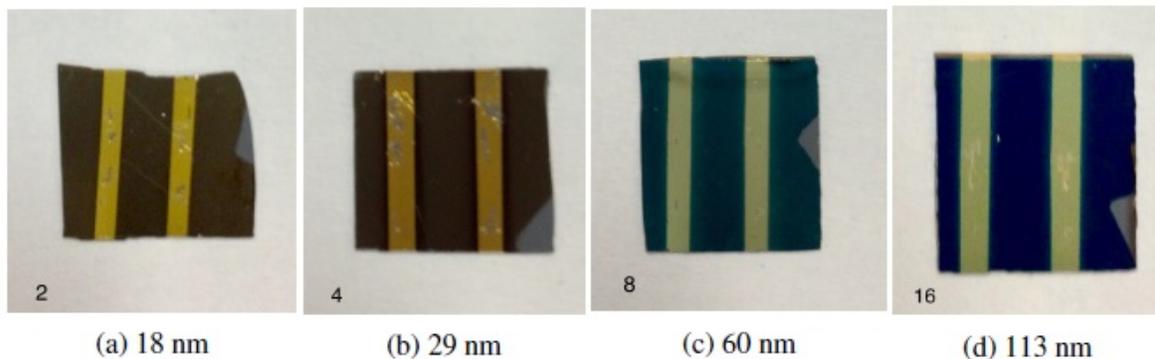


Figura 30: Muestras finales con películas delgadas de 18 nm hasta 113 nm.

Se percibe un cambio de la tonalidad en las películas delgadas conforme el espesor de las mismas aumenta. Esto resulta interesante porque no es necesario utilizar ningún equipo para comenzar a notar que las propiedades de las muestras parecen cambiar mientras más fullerenos tengan en su superficie. Cabe mencionar que en total **se sintetizaron y midieron 72 muestras** para este trabajo.

Esto nos da un punto de partida y justifica la siguiente etapa que buscará caracterizar la morfología de las superficies de las muestras a través de dos métodos diferentes. El primero nos dará una visión de la superficie (SEM), mientras que el segundo nos permitirá determinar el espesor y la rugosidad de la misma (AFM).

0.15. SEM

Nuestro objetivo es visualizar con detalle la estructura que obtienen las películas una vez que se han depositado sobre el sustrato. Las siguientes imágenes fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido y se presentan en función del espesor de la película. Las superficies se examinaron a 5kV y con una amplificación de 5000 veces en un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-6510LV*, acoplado con un equipo de dispersión de energía de rayos X (EDS), en el laboratorio de nanomateriales del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

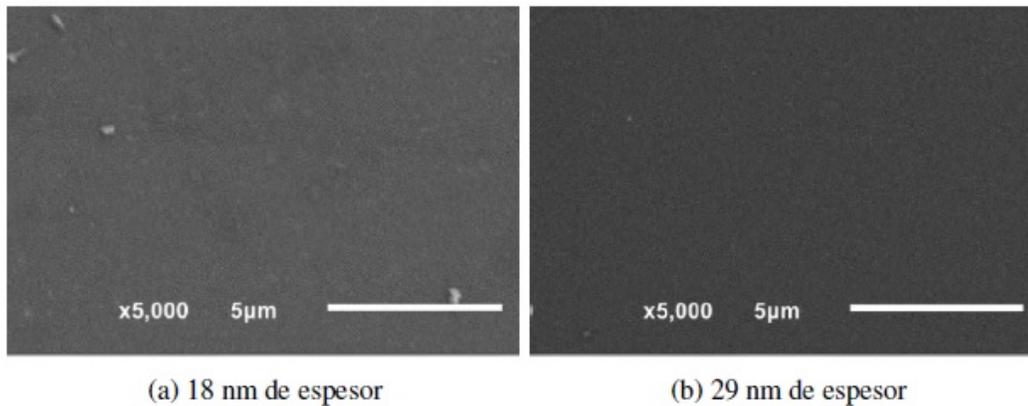


Figura 31: Imágenes SEM de las películas de 18 y 29 nm de espesor.

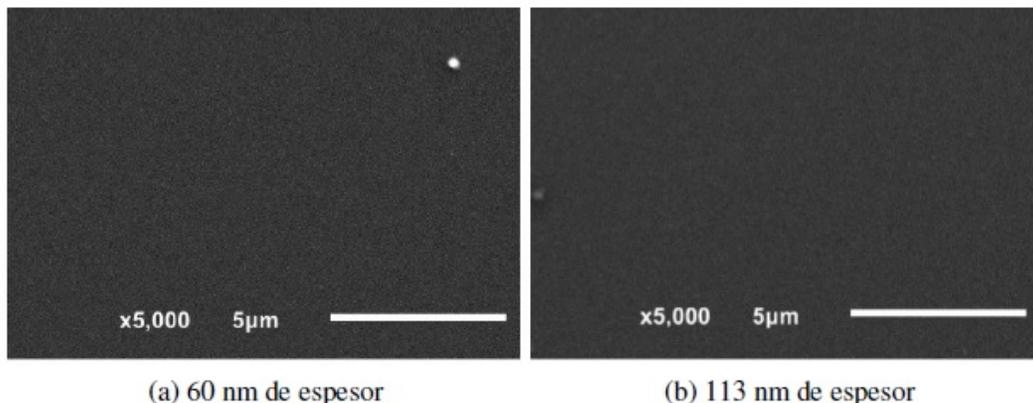


Figura 32: Imágenes SEM de las películas de 60 y 113 nm de espesor.

En la primera imagen (a) se observan cúmulos en regiones aisladas sobre el sustrato. Estos cúmulos son aglomeraciones de fullerenos que forman islas y son el primer indicio del crecimiento de películas. En las imágenes restantes las superficies son más uniformes y muy probablemente se deba a la coalición de las islas que van creciendo hasta no dejar espacio entre ellas conforme el tiempo de evaporación aumenta.

Sin embargo, la resolución del microscopio no nos permite ir más allá de este punto. Si se quiere ir más a fondo, es necesario utilizar un microscopio que posea una resolución más adecuada para esta tarea, por ejemplo, uno que nos de información a nivel atómico.

0.16. AFM

Las imágenes que se presentan a continuación se obtuvieron barriendo un área de $1.34 \mu\text{m} \times 1.35 \mu\text{m}$ sobre las muestras que se colocaron en el interior del equipo *Nanosurf Easyscan* en el laboratorio de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

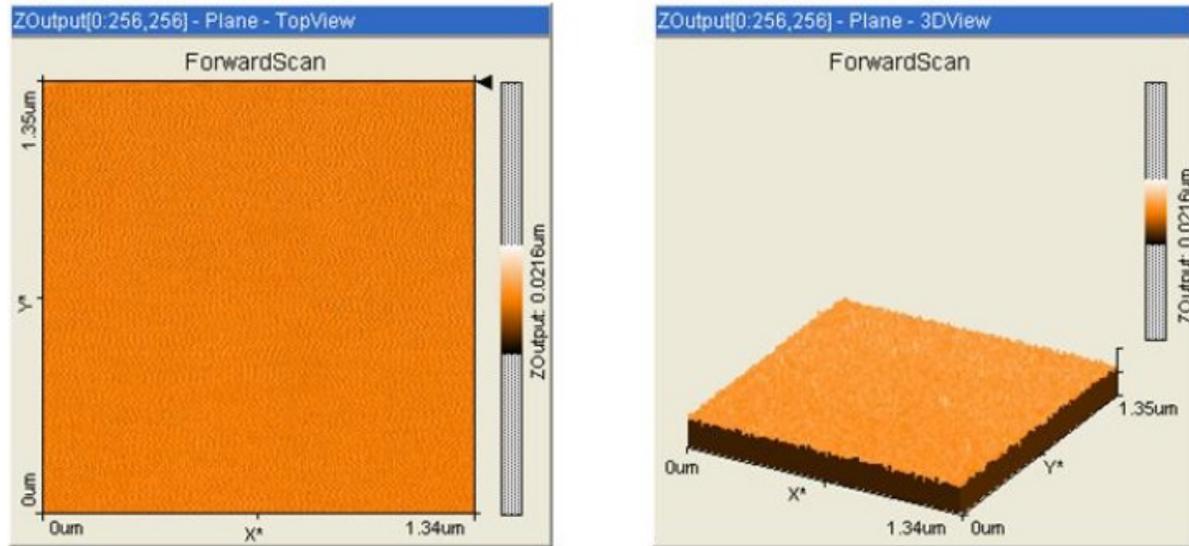


Figura 33: Silicio orientado (100).

En la *Figura 33* se observa un sustrato de silicio en su estado original. La superficie es prácticamente plana y libre de impurezas como se observa en la imagen tridimensional de la derecha. El siguiente paso fue meter los sustratos al equipo de evaporación térmica de la *Figura 22* y se realizó el depósito de los electrodos, el resultado se visualiza en las siguientes imágenes.

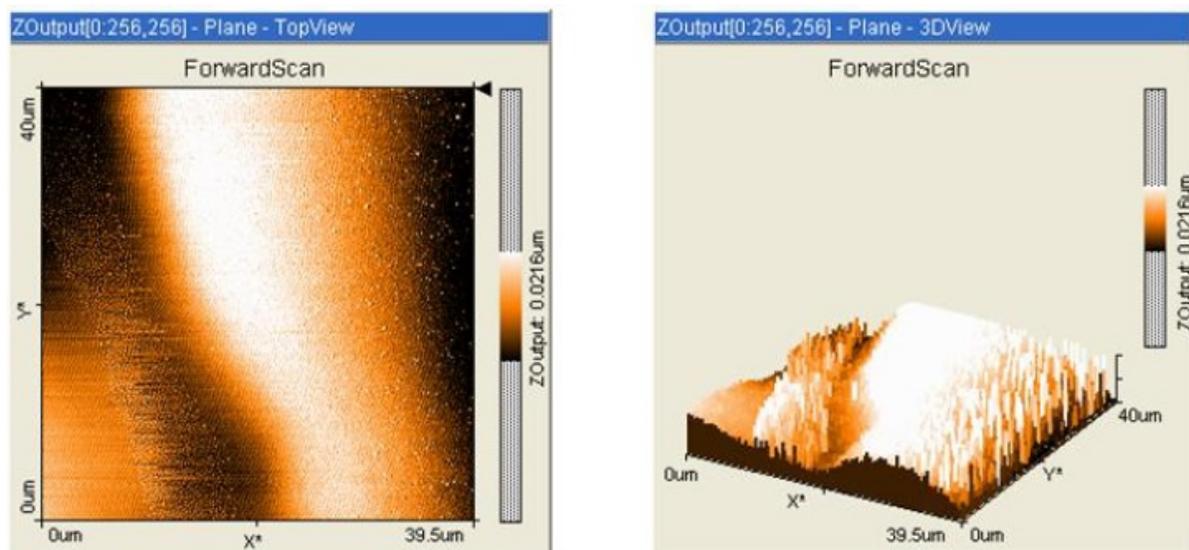


Figura 34: Imagen de un electrodo de aluminio depositado sobre el sustrato de silicio.

Cada sustrato tiene dos electrodos sobre los cuales se aplica una diferencia de potencial y posteriormente se analiza el comportamiento eléctrico de la muestra antes de la deposición del fullereno C_{60} . La altura promedio estos electrodos es de 190 nm.

En este punto se tiene un sistema formado por el sustrato y los electrodos sobre el cual se hará otro depósito de fullerenos C_{60} con el objetivo de sintetizar películas delgadas. Una vez que se ha hecho el depósito de C_{60} sobre el sistema sustrato-electrodos, se realiza un corte sobre la superficie para medir la profundidad que existe hasta el sustrato, véase la *Figura 35*.

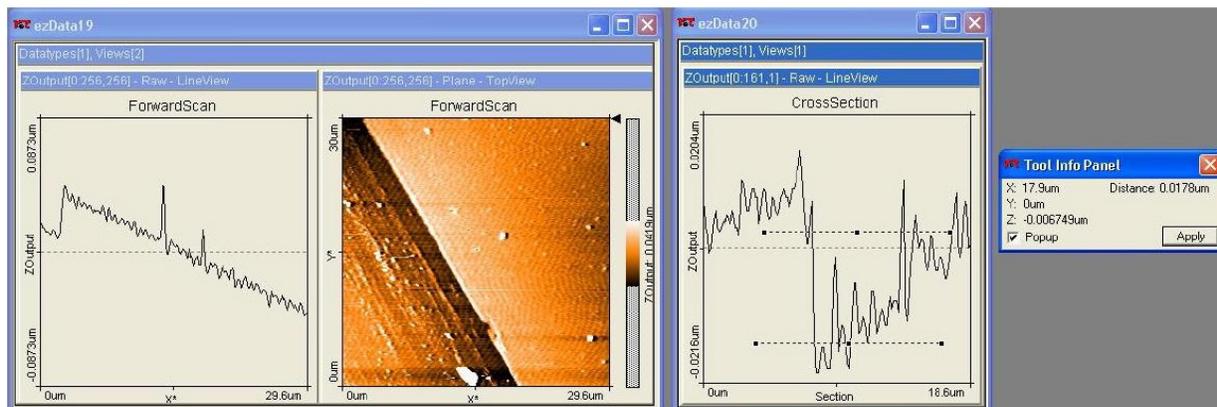


Figura 35: Midiendo el espesor de las películas.

En la imagen de la izquierda se observa el corte en la superficie de la película y en la imagen de la derecha se muestra la distancia de la superficie hacia el sustrato. Haciendo un promedio de la profundidad en diferentes regiones del corte se obtiene el espesor promedio de la película. Para este caso, se encuentra un espesor de 17.8 nm en esa región en particular. Siguiendo este proceso, se obtuvieron las imágenes y espesores de todas las películas sintetizadas, mismas que se incluyen a continuación.

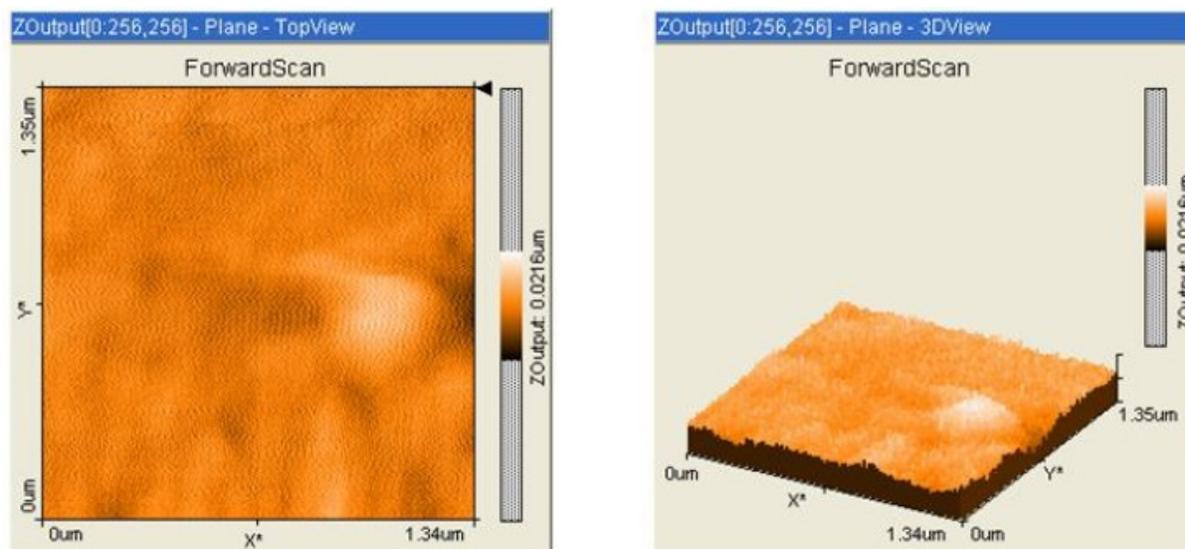


Figura 36: Muestra con un tiempo de evaporación de 2 minutos y un espesor de 18 nm.

El código de colores confirma la formación de aglomerados de C_{60} aislados y distribuidos por toda la superficie del sustrato, los cuales se ven de color blanco y sobre salen de la superficie. Al efectuar el análisis correspondiente se determinó que el espesor promedio es de 18 nm. A simple vista, el color de la película es amarillo claro.

La detección de estos aglomerados es una señal de que nuestro método de crecimiento funciona y nos permite seguir adelante con la medición de las otras muestras.

Al depositarse más material en la superficie del sustrato el espacio que separa a los aglomerados disminuye y ahora en la superficie hay múltiples aglomerados.

Esto se ve en la imagen de la derecha de la *Figura 37* donde los más grandes llegan a tener un tamaño de hasta 29 nm en promedio. El color que presenta esta muestra también es amarillo, pero de una tonalidad más oscura al de la muestra anterior.

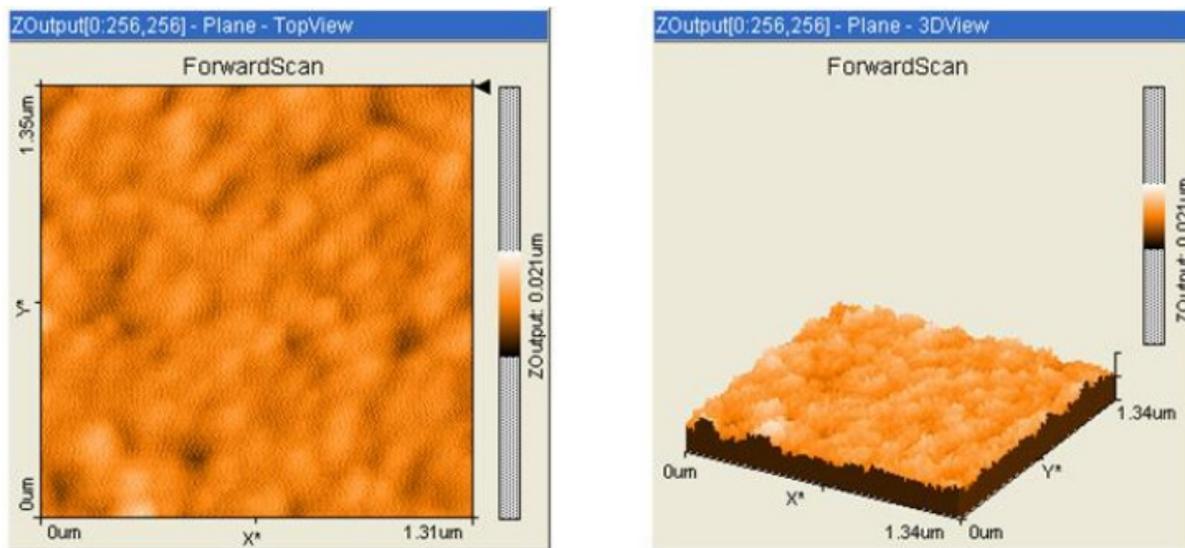


Figura 37: Muestra con un tiempo de depósito de 4 minutos y una película de 29 nm.

Eventualmente, los aglomerados coalescen y forman una capa continua. Con 60 nm se observa una superficie más uniforme y sin huecos, *Figura 38*. En este caso, el color de la película ha cambiado y ahora vemos que es de color verde.

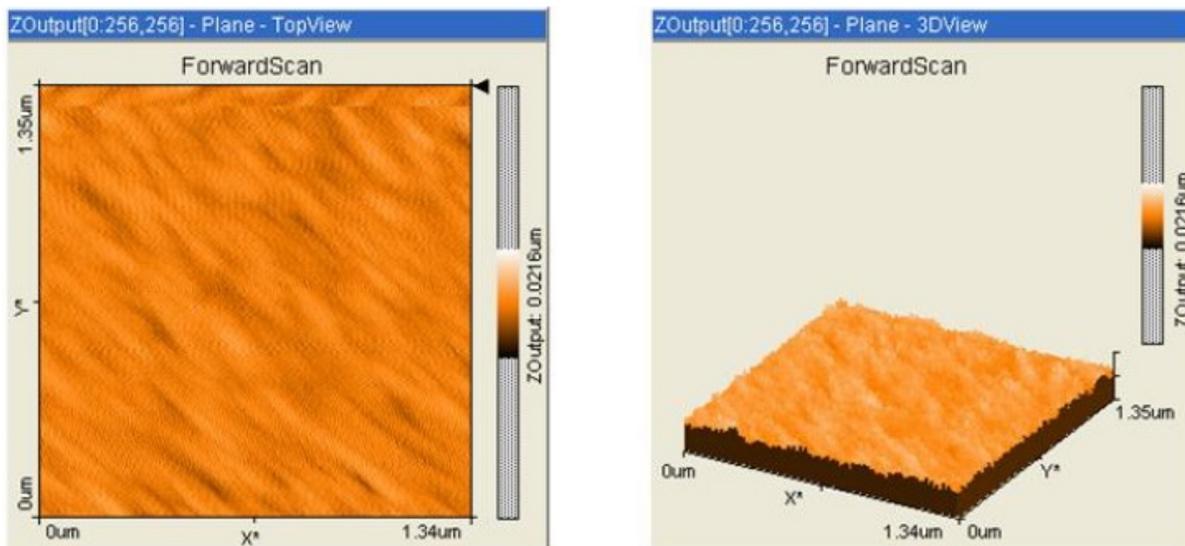


Figura 38: Muestra con un tiempo de evaporación de 8 minutos y con una película de 60 nm de espesor.

Por último, se midió la muestra con el mayor tiempo de depósito y los resultados obtenidos concuerdan con la tendencia de crecimiento de las muestras anteriores.

Después de 16 minutos de depósito se obtuvo una película de 113 nm de espesor y que presentaba un color morado, véase la *Figura 39*.

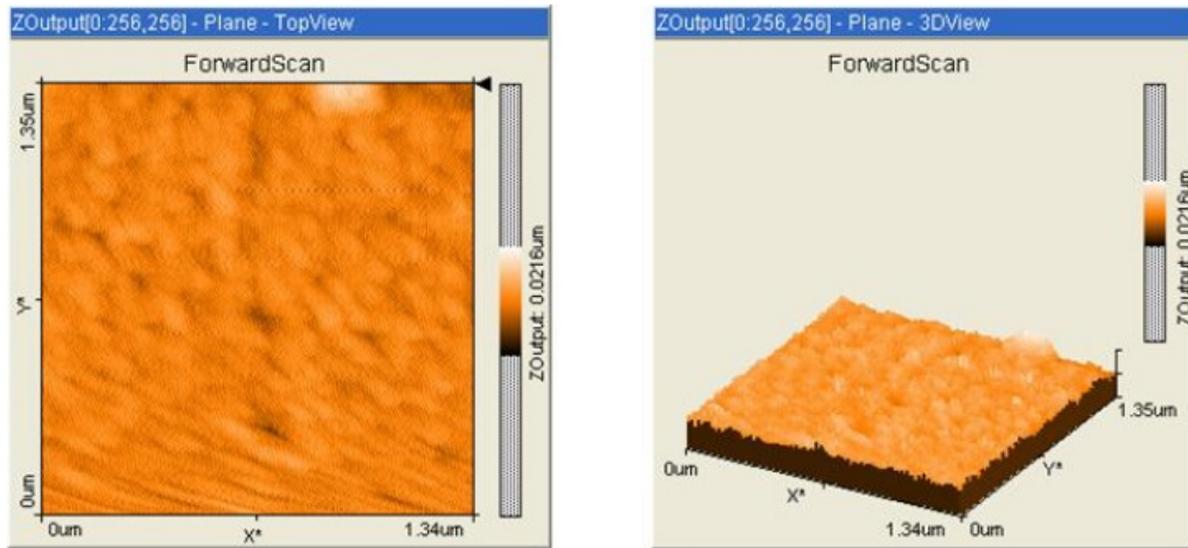


Figura 39: Muestra con una película delgada de 113 nm de espesor y un tiempo de evaporación de 16 minutos.

Si se sigue depositando material sobre una película delgada el espesor de esta seguirá incrementando gradualmente, de forma aproximadamente lineal.

0.17. Curvas de Corriente contra Voltaje

Dado que ya conocemos las dimensiones y características superficiales de nuestro sistema, pasaremos ahora a medir y analizar sus propiedades eléctricas. Nuestro objetivo será encontrar los factores más relevantes que intervienen en estas propiedades y comprobar si la geometría del sistema influye en dichas propiedades.

Cuando una diferencia de potencial se aplica entre los electrodos de las muestras, el efecto inmediato es la inducción de una corriente eléctrica a través de la película delgada que hay de por medio. Al efectuar una conversión de unidades adecuadas, podemos hablar ahora de la densidad de corriente por unidad de área (σ) como función del campo eléctrico aplicado por unidad de longitud (E). Mientras más intenso sea este campo, más corriente fluirá de un electrodo a otro. Sin embargo, el aumento de esta última no sigue una tendencia lineal.

Si se gráfica la densidad de corriente en función del campo eléctrico se obtienen curvas como las que se aprecian en las *Figuras 40 y 41*. De acuerdo con la ley de Ohm

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (26)$$

la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente y el campo eléctrico es la conductividad eléctrica (σ). Esta magnitud nos indica que tan permisivo es un material al flujo de corriente eléctrica que pasa a través de él.

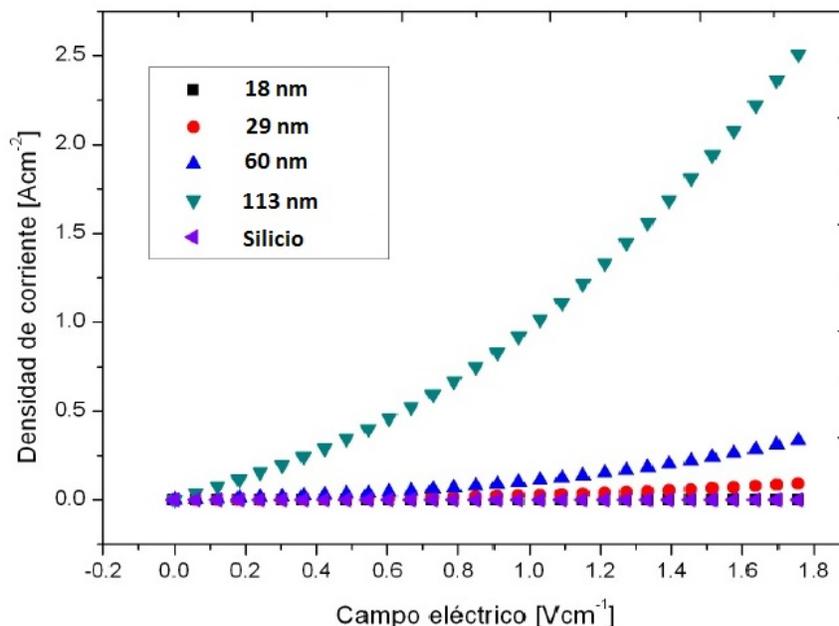


Figura 40: Curvas de las 4 muestras con películas delgadas y del silicio en su estado original.

En la gráfica podemos observar que la curva que presenta una menor conductividad eléctrica pertenece a la del silicio en su estado original, mientras que la curva que presenta la más alta conductividad pertenece a la muestra con una película de 113 nm de espesor. Abajo de esta curva se encuentra la muestra con 60 nm de espesor y se observa claramente por encima de las restantes. Debido a la escala de la gráfica no es posible diferenciar a cada una de las curvas que se encuentran en la imagen, es por esta razón que se utiliza una escala logarítmica para acentuar la diferencia en la conductividad eléctrica de cada una de las muestras, véase la *Figura 41*.

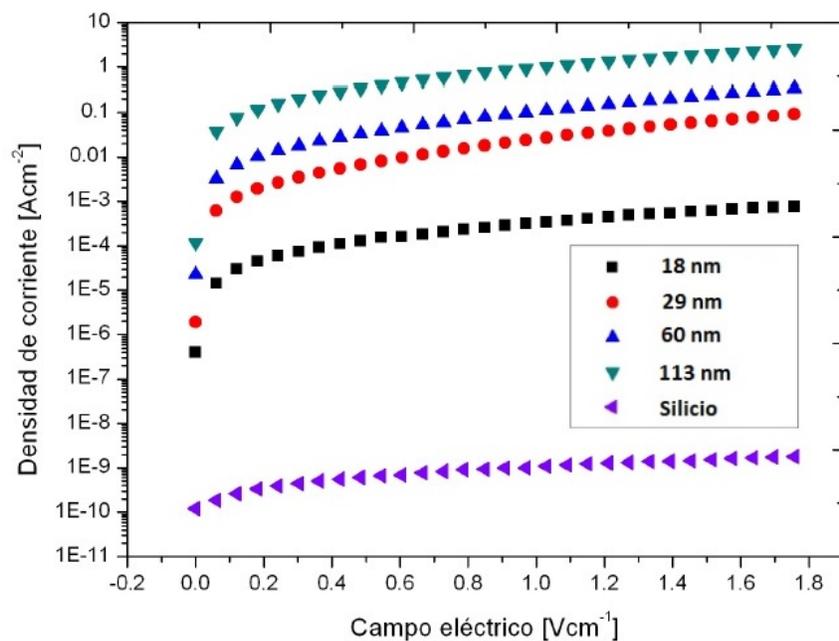


Figura 41: Gráfica de $JvsE$ en escala logarítmica de las 5 curvas de la *Figura 45*.

De esta forma se enfatiza el hecho de que la conductividad sigue una tendencia creciente conforme el espesor de la película va en aumento. La adopción de una escala logarítmica permite visualizar de mejor manera la diferencia en el orden de magnitud de la conductividad eléctrica entre una muestra y otra. El espesor de las películas es el siguiente: Silicio = 0 nm, 2 minutos = 18 nm, 4 minutos = 29 nm, 8 minutos = 60 nm y 16 minutos = 113 nm. Existe una diferencia de 6 órdenes de magnitud en la conductividad entre el silicio puro y la primera muestra con una película de 18 nm de C_{60} . Así mismo, entre esta muestra y la de 113 nm hay 4 órdenes de magnitud que las separan.

Voltaje de ruptura

Si se toma una línea tangente a las curvas y se prolonga hasta cortar al eje X, se obtiene el voltaje de ruptura que es el valor donde los electrones tienen suficiente energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor y colisionar con otros electrones de la red cristalina, generando así un incremento de forma súbita de la corriente eléctrica. Esto se conoce como efecto avalancha. Los voltajes de ruptura encontrados son los siguientes:

Tabla 5: Valores de los voltajes de ruptura

Tiempo de depósito [min]	Espesor [nm]	Voltaje de ruptura [V]
2	18	2.73
4	29	1.44
8	60	1.60
16	113	0.59

Finalmente se analizó la tendencia de la conductividad en las regiones que presentan un comportamiento óhmico (región I y III), y este fue el resultado:

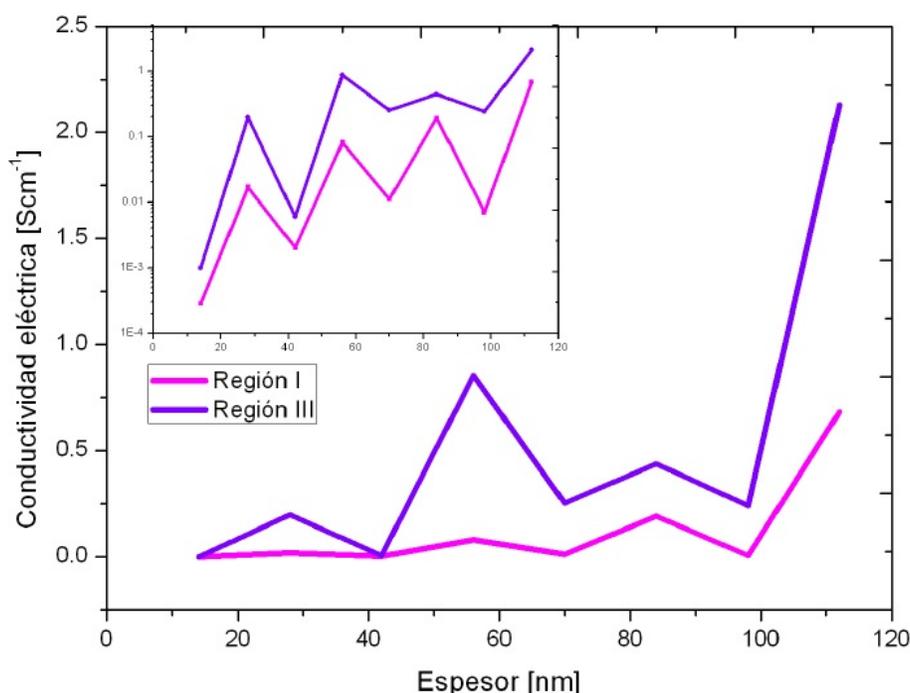


Figura 42: Conductividad en las Regiones I y III con base en el espesor de las películas.

Como era de esperarse, ambas regiones siguen un patrón creciente conforme el espesor de las películas aumenta, sin embargo, la región III siempre se encuentra sobre la región I.

Hemos comprobado que las películas delgadas influyen en la conductividad de las muestras al hacerlas mejores conductoras. La pregunta que surge de forma natural es: ¿Esto ocurre para todas sus propiedades eléctricas? Bueno, pues el siguiente método se utilizó para tratar de dar una respuesta a esta pregunta.

0.18. Capacitancia

Ahora nuestro objetivo es indagar si las muestras tienen la propiedad de almacenar carga eléctrica, es decir, si tiene propiedades capacitivas. Para esto, utilizamos un generador de funciones conectado a los electrodos de las muestras que a su vez estaban conectados a un osciloscopio para la toma de los datos. La frecuencia de las ondas cuadradas incidentes oscilaba en un rango de 100 Hz hasta 1 MHz. Posteriormente se analizaron las curvas de carga y descarga que se obtuvieron y estos son los resultados.

Tabla 6: Capacitancia promedio

Capacitancia [$10^{-11}F$]				
Frecuencia [Hz]	C_{18nm}	C_{29nm}	C_{60nm}	C_{113nm}
1×10^2	4.201	4.319	4.173	4.083
3×10^2	4.128	4.228	4.084	4.180
5×10^2	4.125	4.337	4.059	4.316
1×10^3	4.077	4.303	3.965	4.228
3×10^3	4.384	4.392	4.299	4.539
5×10^3	4.271	4.309	4.064	4.374
1×10^4	4.304	4.274	4.114	4.500
3×10^4	4.018	4.377	4.080	4.008
5×10^4	4.316	4.419	4.241	4.287
1×10^5	4.176	4.328	4.245	4.548
3×10^5	4.149	4.444	4.288	4.403
5×10^5	4.305	4.548	4.319	4.102
1×10^6	3.925	4.731	4.360	3.617

Para frecuencias menores a 1 MHz, el valor promedio medido fue de $4,230 \times 10^{-11}F$. Pese a ser un valor bastante bajo, es suficiente para considerar que en efecto, las muestras tienen propiedades capacitivas. A partir de 1 MHz la respuesta de las muestras ya no exhibe un comportamiento estable y es por esto que se toma como el límite hasta el cual se presentan estas propiedades capacitivas. La *Figura 43* muestra como por debajo de este límite, la capacitancia permanece constante en torno al promedio.

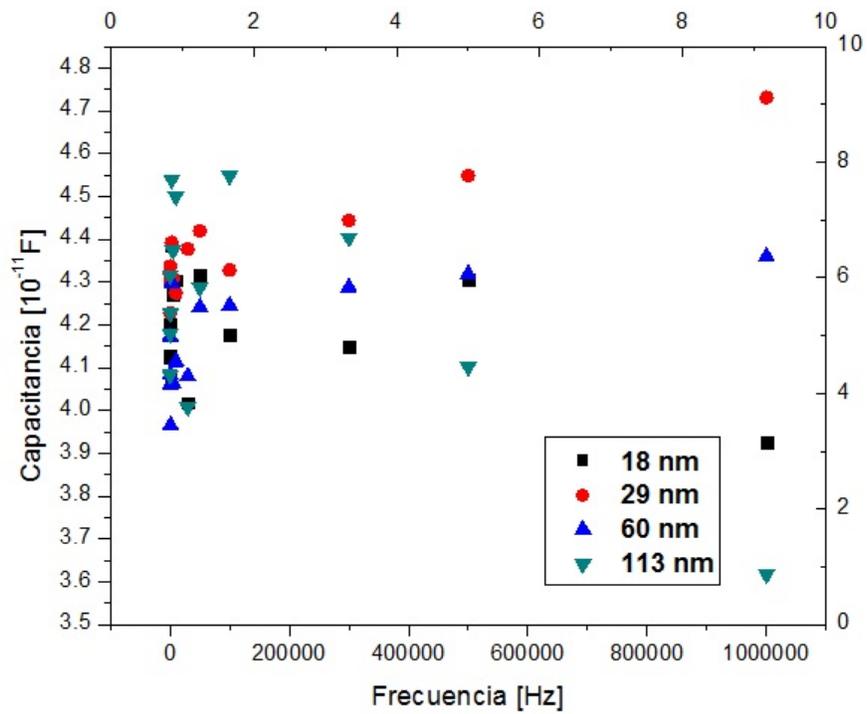


Figura 43: Capacitancia como función de la frecuencia

De todos estos resultados, se puede afirmar que las películas delgadas en conjunto con el silicio, forman un sistema con nuevas propiedades eléctricas (y ópticas) que en principio es posible controlar. Todo esto nos lleva a la parte final de esta tesis, las conclusiones.

Conclusiones

De los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización y el análisis de los mismos, se tienen las siguientes conclusiones:

Se sintetizaron películas delgadas de Fullerenos C_{60} sobre silicio orientado (100), controlando sus espesores a través del tiempo de evaporación.

Las técnicas de espectroscopia arrojaron información relevante de las películas delgadas. Con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se confirmó la presencia de fullerenos sobre el sustrato, mientras que con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) se calculó el espesor de las películas delgadas.

A través del análisis de las curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico (\vec{J} vs \vec{E}), se demostró que existe una relación directa entre la conductividad eléctrica σ y el espesor de las películas de fullerenos C_{60} .

Se logró un incremento en la conductividad por un factor de 4 órdenes de magnitud entre la primera película y la última. También se calcularon los voltajes de ruptura y los resultados se encuentran entre 0.59 V y 2.73 V. Para bajas frecuencias, por debajo de 1MHz, las muestras exhiben propiedades capacitivas.

Apéndice A

Métodos de preparación de semiconductores

Naturalmente existen pocos elementos semiconductores y los que lo son aparecen en forma de minerales, por esta razón es necesario aplicar diversos procesos para su purificación, separación y crecimiento hasta obtener materiales policristalinos y monocristalinos. Esto ha sido posible mediante la combinación de los diferentes elementos de la tabla periódica.

Estas técnicas de preparación permiten obtener materiales en forma volumétrica o de películas, delgadas o gruesas. Las técnicas que describiremos son epitaxiales las cuales consisten en obtener capas delgadas sobre sustratos, preferentemente monocristalinos. Si la capa epitaxial difiere en su composición química del sustrato, se dice que el proceso es heteroepitaxial, en caso contrario, el proceso será homoepitaxial.

Las técnicas epitaxiales más conocidas son las siguientes:

- Epitaxia desde la fase de vapor (VPE)
- Epitaxia desde la fase líquida (LPE)
- Epitaxia de haces moleculares (MBE) Depósito desde la fase de vapor a partir de compuestos químicos (CVD)

Bibliografía

- [1] Smith, Cyril Stanley, *A Search for Structure*. MIT Press. ISBN 978-0262191913, (1981).
- [2] Servicio, Staff Editorial de Electrónica. *Electrónica y Servicios: Equipos de tecnología básica en audio y video*. México Digital Comunicación S.A. de C.V.
- [3] Holgate, Sharon Ann, *Understanding Solid State Physics*. CRC Press, p. 177–178. ISBN 978-1-4200-1232-3, (2009).
- [4] Resonant X-ray Scattering, Shen Laboratory. arpes.stanford.edu. Retrieved 2018-04-30.
- [5] G. Burns, *Solid State Physics*, p. 302,315, Academia Press, Boston, (1985).
- [6] P. Poole, *Introduction to Nanotechnology*, p. 30, John Wiley & Sons, New Jersey, (2003).
- [7] ^{a, b, c} Vigil, Osvaldo *Física de semiconductores*, p. 158, 233, 234, Trillas, México, (2008).
- [8] Charles Kittel (1995) *Introduction to Solid State Physics*, p. 245, 7th ed. Wiley, ISBN 0-471-11181-3.
- [9] Eisberg, Robert, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*, p. 522-523, Limusa, (2012).
- [10] Picquart, Michel, *Física del estado sólido con aplicaciones*, p. 88, Trillas, México, (2009).
- [11] S. Sugano y H. Koizumi, *Microcluster Physics*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1998).
- [12] R.E. Smalley, Presentation, *From balls to tubes to ropes: New materials from carbon*, AI Chem, (1996).
- [13] K. Raghavacari, *J. Chem. Physics*, 87, 2191, (1987).
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R. F. Curl and R.E. Smalley. *Nature*, 318, 162, (1985).
- [15] S.Saito and A. Oshiyama, *Electronic and geometric structures of C₇₀*, *Phys. Rev. B* 44, 11532 (1991).

- [16] Gernot Stollhoff, Max-Planck Institut für Festkörperforschung, *Anomalous electron-lattice coupling in C₆₀* 7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany, (1991).
- [17] R. L. Meng, D. Ramirez, X. Jiang, P. C. Chow, C. Diaz, K. Matsuishi, S. C. Moss, P. H. Hor, and C. W. Chu, *Growth of large, defect-free pure C₆₀ single crystals*, Department of Physics and Texas Center for Superconductivity, University Houston, Houston, Texas 77204-5932
- [18] W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos, *Solid C₆₀ : a new form of carbon* Department of Physics, University of Arizona, Tucson Arizona, (1990).
- [19] W.I.F David, R. M. Ibberson, J.C. Matthewman, H.W. Kroto and D.R.M. Walton, *Crystal structure and bonding of ordered C₆₀*, *Nature* 353, 147 (1991).
- [20] S.Saito and A. Oshiyama, *Electronic and geometric structures of C₇₀*, *Phys. Rev. B* 44, 11532 (1991).
- [21] A. Fartash, *Growth and microstructure of interfacially oriented large-crystalline-grain C₆₀ sheets*, Texas Center for Superconductivity and Department of Physics, University of Houston, Houston, (1994).
- [22] H. Steger, J de Vries, B. Kamke and T. Drewello, *Direct double ionization of C₆₀ and C₇₀ fullerenes using synchrotron radiation*, *Chem. Phys. Lett.* 194, 452, (1992).
- [23] J. Abrefah, D.R. Olander, M. Balooch and W. J. Siekhaus, *Vapor pressure of buckminsterfullerene*, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1313, (1992).
- [24] C.S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune and J.R. Salem, *Carbon-13 NRM study of the C₆₀ cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy*, *J. Phys. Chem.* 95, (1991).
- [25] Q. M. Zhang, J. Y. Yi and J. Bernholc, *Structure and dynamics of solid C₆₀*, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2633, (1991).
- [26] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R.C. Haddon, A. V. Makhija and S. M. Zahurak, *Molecular dynamics and the phase transition in solid C₆₀*, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1886, (1991).
- [27] R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem and D. S. Bethune, *C₆₀ rotation in the solid state: Dynamics of a faceted spherical top*, *Science* 255, 1235, (1992).
- [28] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden and P. C. Eklund, *Ellipsometric determination of the optical constants of C₆₀ films*, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2678, (1991).
- [29] Y. Wang, J. M. Holden, A. M. Rao, G. T. Hager and P. C. Eklund, *Interband dielectric function of C₆₀ and m₆C₆₀*, *Phys. Rev. B* 45, 14396, (1992).

- [30] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel and R.C. Haddon, *Superconductivity at 8.4 k in calcium-doped C₆₀*, Nature 355, 529, (1992)
- [31] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama, K. Yamada, *Electrical conductivity of a pure C₆₀ single crystal*, Appl. Phys. Lett. 61 (1992).
- [32] R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon, D. Lorents, R. Malhotra, *Termal conductivity of single crystal C₆₀*, Phys. Rev. Lett. 68, (1992).
- [33] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczer, *Structure of single-phase superconducting K₃C₆₀*, Nature 351, (1991).
- [34] M. B. Jost, N. Troullier, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Band dispersion and empty electronic states in solid C₆₀: Inverse photoemission and theory*, Phys. Rev. B 44, (1991).
- [35] 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, G. Le Lay, *Growth mode and electronic structure of the epitaxial C₆₀(111)/GeS(001) interface*, Phys. Rev. B 50, (1994).
- [36] A. Lundin, B. Sundqvist, *Compressibility of C₆₀ between 150 and 335 K and up to 1GPa*, Europhys. Lett. 27 (6), (1994).
- [37] A. Lundin, B. Sundqvist, P. Skoglund, A. Fransson, S. Pettersson, *Compressibility, specific heat capacity, and Grüneisen parameter for C₆₀/C₇₀*, Solid State Commun. 84 (9), (1992).
- [38] 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, I. J. Amster, *Photoinduced polymerization of solid C₆₀ films*, Science 259 (5097) (1993).
- [39] 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, G. Le Lay, *Growth mode and electronic structure of the epitaxial C₆₀(111)/GeS(001) interface*, Phys. Rev. B 50 (1994).
- [40] H. Z. Massoud, *Charge-transfer dipole moment at the Si – SiO₂ interface*, J. Appl. Phys. 63, 2000, (1988).
- [41] N. Kin, Y. Osa and Y. Cho, *Observation of local dipole moment of Si atoms on Si(100) surfaces using noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy*, J. Appl. Phys. 106, (2009).
- [42] J. S. Horwitz and J. A. Sprague, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by D. B. Chrisey, G. K. Hübner, Wiley, New York, p. 229, (1994).