



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**  
**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**



---

---

**MORFOLOGÍA Y RESPUESTA ÓPTICA DE  
METAPELÍCULAS DE C<sub>60</sub> SOBRE SUSTRATOS  
TEXTURIZADOS DE AL**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADO EN FÍSICA**

PRESENTA

**MATEO MÁRQUEZ ARIAS**

DIRECTOR

**DR. RICHART FALCONI CALDERON**

Cunduacán, Tab.

Febrero 2025

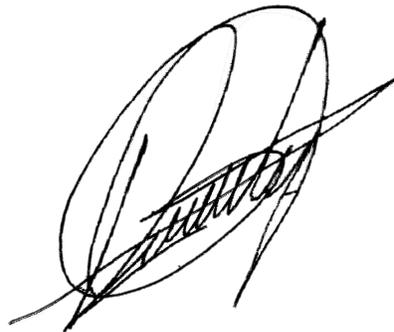
## Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 1 del mes de febrero del año 2025, el que suscribe Mateo Márquez Arias, alumno del Programa de licenciatura en Física, con número de matrícula 182ª12002, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del título, y titulada *Morfología y respuesta óptica de metapelículas de C<sub>60</sub> sobre sustratos texturizados de Al*, dirigida por profesor Dr. Richart Falconi Calderón

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Cunduacán, Tabasco a 1 de febrero 2025.



---

Mateo Márquez Arias

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.



**UJAT**  
UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco; a 17 de septiembre de 2024.

**C. MATEO MÁRQUEZ ARIAS  
PASANTE DE LA LIC. EN FÍSICA  
PRESENTE**

Por medio del presente, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **“MORFOLOGÍA Y RESPUESTA ÓPTICA DE METAPELÍCULAS DE C60 SOBRE SUSTRATOS TEXTURIZADOS DE AI.”**, dirigido por el Dr. Richart Falconi Calderón con la colaboración del Dr. Doroteo Mendoza López, bajo la modalidad de titulación por **TESIS**. La comisión de revisión conformada por el Dr. Manuel Acosta Alejandro, Dr. Cristino Ricárdez Jiménez, Dr. José Guadalupe Segovia López, y el Dr. José Gerardo Mora Hernández, liberó el documento en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente.

Sin otro particular, reciba usted un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL  
DIRECTORA**



C.c.p. Pasante.  
C.c.p. Archivo.

DIR'DRA.HPV/kfvg

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

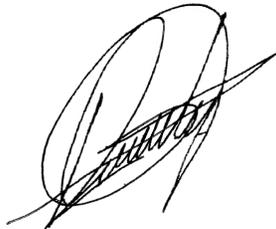
## CARTA DE CESION DE DERECHOS

Villahermosa, Tabasco, a 04 de febrero de 2025

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Morfología y respuesta óptica de metapelículas de  $C_{60}$  sobre sustratos texturizados de Al.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

### COLABORADORES



Mateo Márquez Arias  
AUTOR



Dr. Richard Falconi  
Calderón  
DIRECTOR



Dr. Doroteo Mendoza  
López  
CODIRECTOR

### TESTIGOS



Carlos Manuel López Arellano  
TESTIGO



Rosa Isela Velázquez de la Cruz  
TESTIGO

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# LICENCIATURA - MORFOLOGÍA Y RESPUESTA ÓPTICA DE METAPELÍCULAS DE C60 SOBRE SUSTRATOS TEXTURIZADOS DE Al

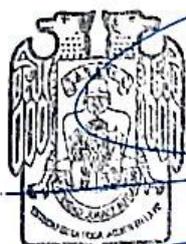
## INFORME DE ORIGINALIDAD

# 5%

ÍNDICE DE SIMILITUD

### FUENTES PRIMARIAS

1	documentop.com Internet	101 palabras — 1%
2	revistas.unal.edu.co Internet	46 palabras — < 1%
3	smartech.gatech.edu Internet	31 palabras — < 1%
4	www.bruker.com Internet	31 palabras — < 1%
5	www.osapublishing.org Internet	30 palabras — < 1%
6	dokumen.pub Internet	28 palabras — < 1%
7	digital.csic.es Internet	25 palabras — < 1%
8	edoc.pub Internet	25 palabras — < 1%



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

ESTUDIOS  
TERMINALES

*[Firma]*

- 9 Virginia Guiñon Pina. "ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN ANÓDICA Y CATÓDICA SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE NÍQUEL, CROMO Y ACEROS INOXIDABLES EN LiBr", Universitat Politecnica de Valencia, 2011  
Crossref Posted Content 24 palabras — < 1%
- 10 Y. Liu, C. Zheng, W. Wang, C. Yin, G. Wang. "Synthesis and Characterization of Rutile SnO<sub>2</sub> Nanorods", Advanced Materials, 2001  
Crossref 24 palabras — < 1%
- 11 [bdigital.unal.edu.co](http://bdigital.unal.edu.co)  
Internet 24 palabras — < 1%
- 12 [digibuo.uniovi.es](http://digibuo.uniovi.es)  
Internet 24 palabras — < 1%
- 13 [lib.ui.ac.id](http://lib.ui.ac.id)  
Internet 22 palabras — < 1%
- 14 [www.iim.unam.mx](http://www.iim.unam.mx)  
Internet 22 palabras — < 1%
- 15 [tp.hotell.kau.se](http://tp.hotell.kau.se)  
Internet 21 palabras — < 1%
- 16 [nlist.inflibnet.ac.in](http://nlist.inflibnet.ac.in)  
Internet 20 palabras — < 1%
- 17 [repositorioinstitucional.buap.mx](http://repositorioinstitucional.buap.mx)  
Internet 20 palabras — < 1%



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División Académica de Ciencias Básicas



---

T E S I S

Morfología y respuesta óptica de metapelículas de  $C_{60}$  sobre sustratos texturizados de  $Al$

---

Estudiante

**Mateo Márquez Ariás**

Licenciatura en Física

Director

Dr. Richart Falconi Calderón

Codirector externo

Dr. Doroteo Mendoza López

Cunduacán, Tabasco

Febrero 2025

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Alojamiento de tesis en el repositorio insitucional

Título de Tesis:	Morfología y respuesta óptica de metapelículas de $C_{60}$ sobre sustratos texturizados de $Al$
Autor de la Tesis:	Mateo Márquez Arias
ORCID:	0009-0004-8873-5366
Resumen de la Tesis:	Este trabajo expone los resultados de la investigación sobre las propiedades ópticas y parámetros morfológicos de películas delgadas de fullerita $C_{60}$ depositadas sobre sustratos texturizados de Aluminio. El objetivo ha sido determinar cómo las resonancias plasmónicas superficiales en el sustrato pueden verse modificadas al depositar una película delgada de $C_{60}$ como dieléctrico en la superficie metálica
Palabras claves:	sustratos, plasmones superficiales, microscopía, fotoconductividad, espectrofotometría
Referencias citadas:	<p>H. Raether. Surface Plasmons on Smooth Surfaces. Springer, 1988.</p> <p>S. A. Maier et al. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer, 2007.</p> <p>E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press, 1998.</p> <p>S. I. Bozhevolnyi et al. Channel plasmon subwavelength waveguide components. Nature 440 (2006), 508-511.</p> <p>H. Ditlbacher et al. Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. Appl. Phys. Lett. 81 (2002), 1762-1764.</p> <p>J. Sarkar, G. G. Khan, A. Basumallick. Nanowires: properties, applications and synthesis. Bull. Mater. Sci. 30 (2007), 271-290.</p> <p>D. S. Bethune et al. The vibrational Raman spectra of <math>C_{60}</math> and <math>C_{70}</math>. Chem. Phys. Lett. 174 (1990), 219-222.</p> <p>D. Mendoza, G. Gonzalez, R. Escudero. Clusters of <math>C_{60}</math> molecules. Adv. Mater. 11 (1999), 31-33.</p> <p>A. I. Bayramov et al. Photoluminescence and optical transitions in <math>C_{60}</math> fullerene thin films. Thin Solid Films 690 (2019), 137566.</p> <p>R. González-Campuzano et al. Excitation of plasmonic resonances using low-purity aluminum nanoconcave arrays. Appl. Phys. Lett. 113 (2018), 221604.</p> <p>E. Th. Papaioannou et al. Surface plasmons and magneto-optic activity in Ni anti-dot arrays. Opt. Express 19 (2011), 23867-23877.</p> <p>N. E. Kornienko et al. Fine band structure of fullerite <math>C_{60}</math> and intermolecular interaction in high-temperature phase. Opt. Spectrosc. 109 (2010), 742-752.</p> <p>R. González-Campuzano, J. M. Saniger, D. Mendoza. Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and graphene. Nanotechnology 28 (2017), 465704.</p>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Agradecimientos

*A Doroteo Mendoza López, asesor externo, quien fue el principal guía para la comprensión y redacción de esta investigación.*

*A David Eduardo Martínez Lara, por su invaluable y continua ayuda en la realización de los experimentos de esta investigación. Sin él, este trabajo no existiría.*

*A mis padres, Audomar y Lidia, los pilares de mi vida y con quienes tendré siempre una deuda de amor eterno.*

*A Rosy, Regina y Omar por quererme tanto aún en la distancia que mis estudios y trabajos nos interponen.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

**Índice general**

Índice de tablas	17
Índice de figuras	18
<b>1. Objetivo general</b>	<b>24</b>
1.1. Objetivos específicos	24
<b>2. Introducción</b>	<b>26</b>
2.1. Teoría de plasmones superficiales	29
2.1.1. Polaritones plasmónicos de superficie	29
2.1.2. Interfaz metal-metal	33
2.2. Sustrato texturizado	35
2.3. Sobre el $C_{60}$ molecular y sólido (fullerita)	36
2.4. Sobre el aluminio	37
2.5. Curvas teóricas de reflectancia	37
2.6. Espectroscopía Raman	40
<b>3. Experimentación</b>	<b>42</b>
3.1. Morfología y respuesta óptica	42
3.1.1. Electropulido de láminas	42
3.1.2. Texturización del sustrato	43
3.1.3. Deposición de metapelícula	44
3.1.4. Espectrofotometría y microscopía	44
3.2. Fotoconductividad sobre sustrato de $Al_2O_3$ texturizado	45
3.2.1. Preparación de muestra	45
3.2.2. Preparación de superficie de evaporación	45
3.2.3. Deposición de metapelícula en sustrato dieléctrico	46
3.2.4. Medición Resistencia vs Temperatura	46

<b>4. Resultados</b>	<b>50</b>
4.1. Morfología de la película de $C_{60}$ depositada sobre Al . . . . .	50
4.2. Espectroscopía Raman de fullerita $C_{60}$ sobre aluminio . . . . .	52
4.3. Respuesta óptica de sustratos con y sin película de fullerita . . . . .	54
4.4. Fotoconductividad en sustrato texturizado . . . . .	58
4.4.1. Activación térmica de la conductividad eléctrica . . . . .	60
<b>5. Conclusiones</b>	<b>64</b>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Índice de tablas

3.1. Parámetros de anodización . . . . .	45
4.1. Distancias interconcauidad y voltajes de anodización . . . . .	52
4.2. Valores de longitud de onda plasmónica teóricos y experimentales para los sustratos	55
4.3. Energías de activación para cada iluminación realizada a la muestra de fullerita sobre vidrio . . . . .	61
4.4. Energías de activación para cada iluminación realizada a la muestra de fullerita sobre sustrato texturizado de alúmina. . . . .	62

# Índice de figuras

2.1. imágenes SEM de distintas nanoestructuras . . . . .	27
2.2. Geometría del sistema de estudio y de los modos transversales . . . . .	32
2.3. Valores de las componentes $n$ y $k$ para el índice de refracción del aluminio y el $C_{60}$	34
2.4. Red real y recíproca del patrón hexagonal de la superficie metálica . . . . .	35
2.5. Curva de reflectancia teórica para la fullerita $C_{60}$ . . . . .	38
2.6. Curvas de Reflectancia para el sustrato de aluminio según el modelo MF . . . . .	39
3.1. Representación del procedimiento de texturización . . . . .	43
3.2. Montajes experimentales . . . . .	45
3.3. Preparación de superficie de evaporación de la lámina. . . . .	46
3.4. Preparación de muestras para medición y cámara de vacío utilizada . . . . .	47
3.5. Equipo experimental utilizado . . . . .	48
3.6. Preparación de muestras para medición y cámara de vacío utilizada . . . . .	49
4.1. Imágenes obtenidas en microscopía de los sustratos . . . . .	51
4.2. Distancias interconcauidad vs voltaje de anodización . . . . .	52
4.3. Absorbancia de la muestra de fullerita $C_{60}$ sobre cuarzo . . . . .	53
4.4. Espectros Raman de fullerita $C_{60}$ depositada sobre aluminio electropulido . . . . .	53
4.5. Radio de regularidad para aluminio de alta y baja pureza . . . . .	55
4.6. Reflectancias obtenidas para el aluminio electropulido sin textura y los sustratos texturizados sin fullerita . . . . .	56
4.7. Reflectancias obtenidas para el cuarzo, el aluminio electropulido y los sustratos texturizados tras la evaporación . . . . .	57
4.8. Curvas plasmónicas teóricas y resultados experimentales obtenidos . . . . .	58
4.9. $R$ vs $T$ de metapelícula de $C_{60}$ sobre vidrio y sobre sustrato de $Al_2O_3$ anodizado	59
4.10. Curvas logarítmicas de $R$ vs $1/T$ para la muestra de fullerita sobre vidrio . . . . .	61
4.11. Curvas logarítmicas de $R$ vs $1/T$ para la muestra de fullerita depositada sobre el sustrato . . . . .	62

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Morfología y respuesta óptica de  
metapelículas de  $C_{60}$  sobre sustratos  
texturizados de  $Al$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Resumen

Este trabajo expone los resultados de la investigación sobre las propiedades ópticas y parámetros morfológicos de películas delgadas de fullerita C60 depositadas sobre sustratos texturizados de Aluminio. El objetivo ha sido determinar cómo las resonancias plasmónicas superficiales en el sustrato pueden verse modificadas al depositar una película delgada de C60 como dieléctrico en la superficie metálica. Los sustratos fueron texturizados mediante anodización electroquímica y las películas fueron depositadas mediante evaporación térmica. Se analizaron los espectros de reflectancia óptica de las muestras preparadas y se determinó el parámetro de red del patrón de texturización. Los espectros obtenidos han sido contrastados con las predicciones teóricas. Se corrobora que la presencia de la película en el sustrato produce un corrimiento de la longitud de onda de la resonancia plasmónica superficial.

## Abstract

This work presents the results of the research about optical properties and morphological parameters of C60 thin films deposited on textured aluminum substrates. The objective was to determine how the surface plasmonic resonances in the substrate can be modified by depositing a thin film of C60 as a dielectric on the metal surface. The substrates were textured by electrochemical anodization and the films were deposited by thermal evaporation. The optical reflectance spectra of the prepared samples were analyzed and the lattice parameter of the texturing pattern was determined. The obtained spectra have been compared with theoretical predictions. It is confirmed that the presence of the film on the substrate produces a wavelength shift of the surface plasmonic resonance.

**Palabras clave:** Evaporación térmica, metapelículas, fullerita, anodización, resonancia plasmónica

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Capítulo 1

## Objetivo general

Estudiar el efecto que ejerce una película delgada dieléctrica de fullerita de  $C_{60}$  sobre las resonancias plasmónicas superficiales (RPS) de un sustrato de  $Al$  texturizado.

### 1.1. Objetivos específicos

- Determinar la morfología del sistema  $Al-C_{60}$  mediante microscopía electrónica de barrido y determinar las distancias interconcauidad del sustrato texturizado.
- Determinar las longitudes de onda de resonancia plasmónica del sustrato texturizado de  $Al$  y del sistema de sustrato texturizado con capa de  $C_{60}$  a través de reflectancia óptica y comparar sus espectros para determinar el efecto del  $C_{60}$  en las RPS.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 2

# Introducción

Los plasmones son excitaciones colectivas de carga eléctrica en la superficie o volumen de un material metálico o semiconductor ante una perturbación del campo eléctrico en su interior, ya sea debido a la incidencia de radiación electromagnética o de cargas eléctricas, como electrones; la frecuencia de radiación incidente a la que ocurren es llamada frecuencia de resonancia plasmónica. Las resonancias plasmónicas ocurren principalmente en conductores, donde las cargas oscilantes del plasmón son los electrones libres del material [1]. Las oscilaciones de plasma o plasmones tienen aplicación en biosensores, circuitos plasmónicos, transporte y almacenamiento de energía, propiedades de semiconductores y dispositivos ópticos. La manipulación de la frecuencia de RPS tiene aplicación en circuitos ópticos plasmónicos, transmisión extraordinaria de luz, colimación asistida por plasmones superficiales y guías de onda plasmónicas [2, 3].

El estudio del efecto textural en las propiedades óptico-electrónicas de capas delgadas de material (en adelante metapelículas) depositadas sobre sustratos texturizados es de reciente estudio. De acuerdo con la literatura, han sido estudiados sistemas de metapelículas de Ag, Al, Pb (ver figura 2.1) y Grafeno [4, 5, 6], todos sobre sustratos de aluminio o de alúmina nanoporosa. El interés sobre estos arreglos ha sido determinar su morfología y poder manipular la frecuencia de resonancia plasmónica superficial (RPS) del material. El espectro de frecuencias para el cual es posible fijar la RPS depende del propio material, teniendo el aluminio el mayor intervalo disponible. En las investigaciones reportadas los sustratos fueron texturizados mediante anodización electroquímica, obteniendo nanodomos de  $Al_2O_3$  nanoporosa y nanoconcavidades de Al. Estas estructuras idealmente forman un patrón hexagonal y, en cada hexágono, la superficie interior es curvada hacia el exterior del material (nanodomos) o hacia el interior (nanoconcavidades), lo cual se ejemplifica en la figura 3.1. Las RPS tienen lugar en la superficie del elemento metálico del sistema, y su comportamiento puede alterarse con la texturización periódica del sustrato y las características del dieléctrico presente en la interfase [4, 6]. Los mínimos en el espectro de reflectancia de los arreglos son atribuidos a transiciones interbanda propias de las

metapelículas y a las RPS, donde éstas últimas son dependientes de las dimensiones del patrón de textura. Los plasmones en la superficie del Al se determinan a partir de las características de la interfase.

Esta tesis describe el orden y estructura de la investigación realizada sobre la morfología y la respuesta óptica de metapelículas de fullerita  $C_{60}$  depositadas sobre sustratos de aluminio texturizados. El objetivo primordial en esta investigación es el estudio de la posible modificación en la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales debido a la presencia de la metapelícula de  $C_{60}$  sobre el sustrato de Al. En la metodología de síntesis, tras un recocido y electropulido, láminas de Al fueron texturizadas a través de anodización electroquímica; en este proceso, sobre la superficie de la lámina se forma una capa de alúmina nanoporosa, que al ser removida de la lámina revela un patrón nanocóncavo de panal en la superficie del aluminio; sobre este sustrato texturizado se depositó una metapelícula de fullerita  $C_{60}$  mediante evaporación térmica de  $C_{60}$  en forma de polvo. Existen reportes de estudios de este tipo de sistema con Pb, Ag, Al y grafeno como material para las metapelículas, pero no con estructuras cero-dimensionales como el  $C_{60}$ . La motivación para esta investigación reside en las propiedades fotoconductoras y electronegativas del  $C_{60}$ , pues a partir de estas propiedades se formula como hipótesis que la metapelícula puede aumentar su conductividad eléctrica al tomar los electrones de valencia del sustrato de aluminio en la interfase y junto con la fotoconductividad, el valor de la frecuencia de resonancia plasmónica del sistema sustrato-metapelícula pueden verse modificados. El análisis de la morfología del sistema se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y su espectro de reflectancia se obtuvo mediante reflectancia óptica (usando una esfera integradora); del análisis de este espectro se determinaron las longitudes de onda de radiación incidente que producen las RPS del sistema para las distintas muestras preparadas y dichos valores fueron contrastados con los predichos por la teoría desarrollada.

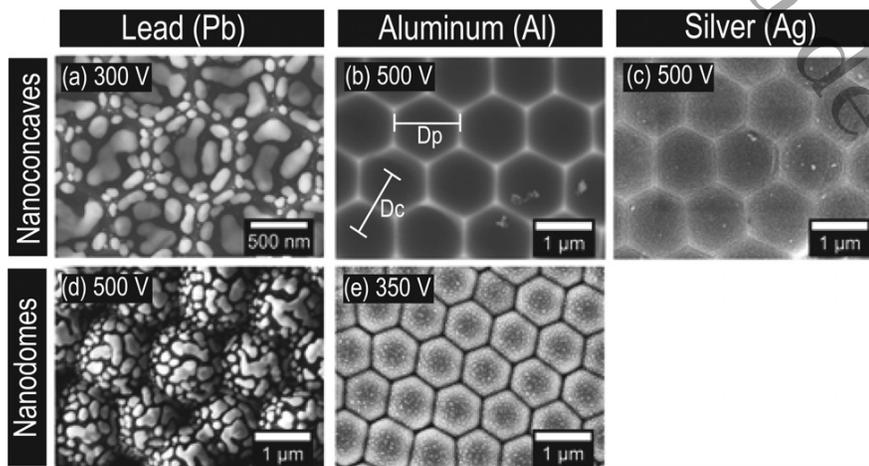


Figura 2.1: imágenes SEM de distintas nanoestructuras: (a) película de  $Pb$ , (b) nanoconcavidades de  $Al$  y (c) película de  $Ag$  sobre nanoconcavidades. (d) película de  $Pb$  y de (e)  $Al$  sobre nanodomos. Adaptado de [4].

La respuesta óptica del sistema de  $C_{60}$  sobre sustrato de  $Al$  depende fuertemente de la interacción en la interfase de los dos materiales; nuestro interés en esta investigación es justamente analizar cuantitativamente la morfología y la respuesta óptica del sistema sustrato-metapelícula de estos materiales dadas la alta electronegatividad y fotoconductividad del  $C_{60}$ . Con base en estas propiedades se considera la siguiente

**Hipótesis:** dada su alta electronegatividad (2.55 en escala de Pauling), el  $C_{60}$  puede tomar los electrones de valencia del  $Al$  (electronegatividad 1.5, valencia 3) y así pueden estos electrones contribuir a las resonancias plasmónicas superficiales.

Actualmente, no han sido reportados estudios de un sistema de una capa de material dieléctrico cero dimensional sobre un sustrato texturizado con nanoconcavidades con estos materiales, con lo que este trabajo aportará nuevo conocimiento en la línea de investigación sobre plasmones superficiales y su manipulación en sistemas como el estudiado en este trabajo, correspondiente a un sustrato metálico cubierto con una película de material semiconductor.

Como se ha mencionado en la hipótesis, las características eléctricas del  $C_{60}$  pueden modificar la frecuencia de resonancia de los plasmones; sobre películas lisas no es posible excitar los plasmones superficiales con radiación electromagnética, sino sólo con electrones (salvo mediante el método de reflexión total atenuada<sup>1</sup>). La texturización del sustrato dota de un vector de onda a la red mediante el patrón de textura, cuyo momentum se suma al de la radiación incidente y así, esta produce las RPS.

El uso de  $Al$  como sustrato se debe a que éste y otros metales (como el  $Ti$ ) al ser oxidados por anodización electroquímica empleando ácidos y voltajes apropiados, forman un óxido poroso. Estos poros se forman de manera perpendicular a la capa donde se auto-arreglan en una geometría hexagonal. Entre otras cosas, los poros han sido usados como base para formar nanoalambres de diferentes materiales [8]. Los sustratos para formar las estructuras de  $C_{60}$  se hicieron en  $Al$  debido a su accesibilidad: la base de la capa de óxido de aluminio (nanodomas) actúa como un aislante eléctrico; al disolver este óxido, el aluminio restante (nanoconcavidades) conforma el sustrato conductor. La versatilidad del  $Al$  permite mayor variedad en los ácidos que se pueden emplear en la anodización y con ello las dimensiones de la estructura de poros pueden cubrir un gran intervalo, desde unos pocos hasta miles de nanómetros [9].

<sup>1</sup>En el método de acoplamiento de fases por reflexión total atenuada, mediante un prisma se modifica el ángulo de incidencia de la radiación a fin de manipular la proyección del vector de onda del haz incidente en el plano de la interfaz, como en el arreglo de Kretschmann [7].

## 2.1. Teoría de plasmones superficiales

Reportes anteriores [6, 10] han determinado las condiciones de frontera que los campos eléctrico y magnético han de satisfacer en la interfaz de un metal y un dieléctrico para dar lugar a la oscilación de cargas eléctricas en la superficie del conductor, ello a partir de la teoría electromagnética de J. C. Maxwell. Ahora, se realizará una deducción análoga considerando primero una interfaz metal-dieléctrico, que posteriormente generalizaremos, bajo las condiciones apropiadas, a una interfaz metal-metal; esto con el fin de determinar las condiciones que la radiación satisface en la interfaz y la posible influencia de los coeficientes de extinción de los medios en la propagación de las ondas electromagnéticas.

### 2.1.1. Polaritones plasmónicos de superficie

Ante una perturbación del campo eléctrico, las cargas electrónicas en un material conductor se redistribuyen buscando regresar al equilibrio electrostático, oscilando de manera coherente en el proceso; este fenómeno es denominado *oscilaciones de plasma*; los plasmones son los modos de oscilación de este plasma. Cuando estas oscilaciones ocurren en la superficie del conductor o en la frontera entre un dieléctrico y un conductor, el cuanto de estas oscilaciones es el plasmón de superficie. En el caso de que la excitación de las cargas en la superficie es debida a radiación electromagnética, estas oscilaciones son llamadas *polaritones plasmónicos de superficie* (PPS), confinadas de forma evanescente en la dirección perpendicular a la superficie o interfase. Estas ondas electromagnéticas superficiales surgen a través del acoplamiento de los campos electromagnéticos incidentes con las oscilaciones del plasma de electrones del conductor y van acompañadas de un campo electromagnético con componentes normales y tangenciales a la superficie metálica, que se desvanece a  $|z| \rightarrow \infty$  y es máximo en  $z = 0$  [10, 11]. Nos interesa ahora determinar la dependencia del vector de onda de este campo con respecto a las propiedades de los medios que delimitan la interfaz (superficie) de interés, que en nuestro caso concreto es la frontera entre al aluminio texturizado y la metapelícula de fullerita  $C_{60}$ . Comenzamos entonces aplicando las ecuaciones del electromagnetismo a la interfaz, la radiación electromagnética obedece a las ecuaciones de Maxwell

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_\ell \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B} \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_\ell + \partial_t \vec{D} \quad (2.4)$$

Donde

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_o} \vec{B} - \vec{M} \quad (2.6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = -\rho_p \quad (2.7)$$

Allí,  $\epsilon_o$  y  $\mu_o$  son la permitividad eléctrica y magnética del vacío, respectivamente,  $\vec{P}$  es el vector de polarización eléctrica,  $\vec{M}$  es la magnetización y  $\rho_p$  es la carga de polarización del material. De la aplicación de un rotacional a ambos lados de la ley de Faraday se obtiene que

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\vec{\nabla} \times \partial_t \vec{B} = -\partial_t(\vec{\nabla} \times \vec{B}) \quad (2.8)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) + \partial_t(\vec{\nabla} \times \vec{B}) \quad (2.9)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_o} \vec{\nabla}(\rho_\ell + \rho_p) + \partial_t(\mu_o \vec{J}_\ell + \mu_o \partial_t \vec{D} + \mu_o \vec{\nabla} \times \vec{M}) \quad (2.10)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_o} \vec{\nabla}(\rho_\ell + \rho_p) + \mu_o \partial_t \vec{J}_\ell + \mu_o \epsilon_o \partial_t^2 \vec{E} + \mu_o \partial_t^2 \vec{P} + \mu_o \partial_t(\vec{\nabla} \times \vec{M}) \quad (2.11)$$

Esta es la expresión más general posible para  $\nabla^2 \vec{E}$ . Si se considera ahora que los campos están inmersos en un material isotrópico, lineal, homogéneo y no magnético (como el aluminio en los rangos de corriente y voltaje en los que se realizaron los experimentos), entonces el medio satisface  $\vec{P} = \chi_\epsilon \epsilon_o \vec{E}$ ,  $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$ ,  $\vec{J}_\ell = \sigma \vec{E}$ , se tiene así en (2.11) que

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1 - \chi_\epsilon}{\epsilon_o} \vec{\nabla} \rho_\ell + (1 + \chi_m) \mu_o \sigma \partial_t \vec{E} + (1 + \chi_m)(1 + \chi_\epsilon) \mu_o \epsilon_o \partial_t^2 \vec{E} \quad (2.12)$$

Si se define ahora a  $\epsilon = (1 + \chi_\epsilon) \epsilon_o$  como la permitividad eléctrica del medio y a  $\mu = (1 + \chi_m) \mu_o$  como la permeabilidad magnética del medio, si el medio no se encuentra cargado eléctricamente se obtiene finalmente

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu \sigma \partial_t \vec{E} + \mu \epsilon \partial_t^2 \vec{E} \quad (2.13)$$

Esta es justamente la ecuación de onda vectorial para el campo eléctrico de la radiación en un medio conductor. Si asumimos un comportamiento armónico del campo espacial y temporal  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E} e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , en (2.13) (y lo mismo para  $\vec{H}$ ) obtenemos

$$\nabla^2 \vec{E} = -(i\mu\sigma\omega + \mu\epsilon\omega^2) \vec{E} \quad (2.14)$$

$$K^2 = \vec{K} \cdot \vec{K} = \mu\epsilon\omega^2 + i\mu\sigma\omega \quad (2.15)$$

Esta es la relación de dispersión para el medio conductor. El vector de onda  $\vec{K}$  se relaciona con

el índice de refracción complejo del medio  $\bar{n}$  como

$$K = \frac{\omega}{C}\bar{n}, \quad \bar{n} = n + ik \quad (2.16)$$

Donde  $n$  indica la proporción entre la velocidad de la luz en el material vs en el vacío, y  $k$  es el llamado coeficiente de extinción, que es una medida de cuánta luz es absorbida por el medio a su paso a través del mismo. De lo anterior resulta que

$$n + ik = C\sqrt{\mu\left(\epsilon + i\frac{\sigma}{\omega}\right)} \quad (2.17)$$

De allí

$$n = C\sqrt{\frac{1}{2}\left[\sqrt{\mu^2\left(\epsilon^2 + \frac{\sigma^2}{\omega^2}\right) + \mu\epsilon}\right]}, \quad k = C\sqrt{\frac{1}{2}\left[\sqrt{\mu^2\left(\epsilon^2 + \frac{\sigma^2}{\omega^2}\right) - \mu\epsilon}\right]} \quad (2.18)$$

A su vez, la función dieléctrica  $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$  del material se define a partir de  $n$  y  $k$  como

$$\epsilon_r = n^2 - k^2, \quad \epsilon_i = 2nk \quad (2.19)$$

y a través de ella la permitividad eléctrica de un medio se describe como  $\epsilon = \epsilon\epsilon_0$ . Podemos escribir entonces en la ecuación de onda

$$\nabla^2\vec{E} + K^2\vec{E} = 0. \quad (2.20)$$

O de otra manera

$$\nabla^2\vec{E} + \epsilon K_0^2\vec{E} = 0. \quad (2.21)$$

Donde  $K_0 = \omega/C$  es el número de onda de la onda propagada en el vacío. El desarrollo de las leyes de Faraday y de Ampère-Maxwell conducen al sistema de ecuaciones

$$\partial_y E_z - \partial_z E_y = i\mu\omega H_x \quad (2.22)$$

$$\partial_x E_z - \partial_z E_x = -i\mu\omega H_y \quad (2.23)$$

$$\partial_x E_y - \partial_y E_x = i\mu\omega H_z \quad (2.24)$$

$$\partial_y H_z - \partial_z H_y = i\epsilon\omega E_x \quad (2.25)$$

$$\partial_x H_z - \partial_z H_x = -i\epsilon\omega E_y \quad (2.26)$$

$$\partial_x H_y - \partial_y H_x = -i\epsilon\omega E_z \quad (2.27)$$

En este punto, es conveniente definir la geometría de la interfaz considerando a los campos oscilando en sus modos transversal magnético o transversal eléctrico; si la interfaz se representa por un plano  $xy$  a  $z = 0$ , en el modo TM solo  $E_x, E_z, H_y$  son distintos de cero y en el modo TE solo  $H_x, H_z, E_y$  son distintos de cero (ver Fig. 2.2). Considerando que la onda se propaga en dirección  $x$  en la superficie de la interfaz ( $\partial_x = iK, \partial_y = \partial_z$ ), por la geometría del sistema podemos escribir el campo eléctrico de una onda incidente en la interfaz como:  $\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}_z(z)e^{iK_x x}$ , con lo cual la ecuación de onda se escribe como

$$\partial_z^2 E_z + (K^2 - K_x^2)E_z = 0. \quad (2.28)$$

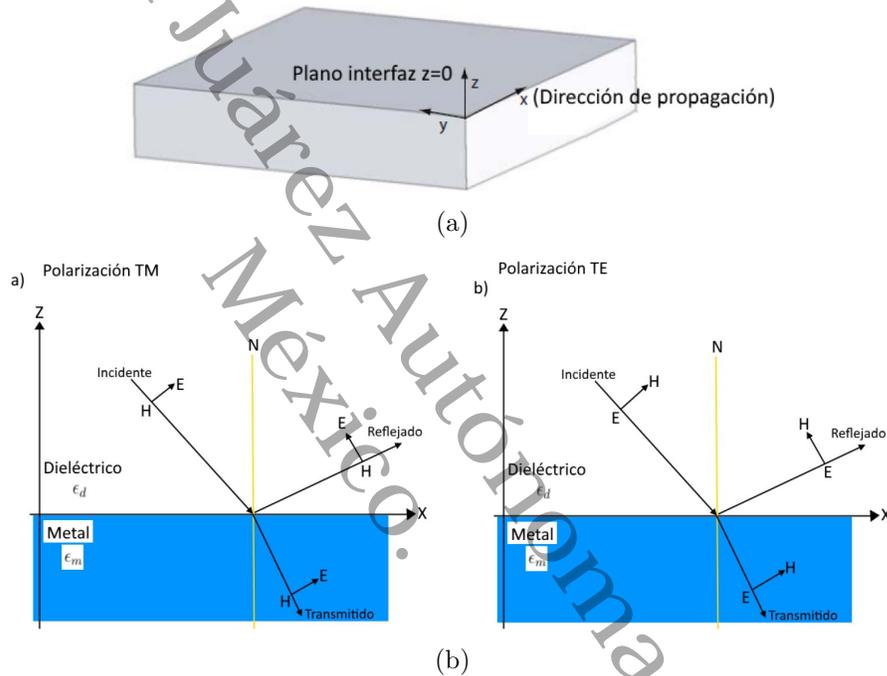


Figura 2.2: Geometría del sistema de estudio (a) y de los modos transversales (b). Adaptado de [6].

En el modo TM el sistema de ecuaciones se reduce a

$$E_x = -\frac{i}{\epsilon\omega} \partial_z H_y \quad (2.29)$$

$$E_z = -\frac{K}{\epsilon\omega} H_y \quad (2.30)$$

Sujetas a la ecuación de onda  $\nabla^2 \vec{H} + (K^2 - K_x^2) \vec{H} = 0$ . Para  $z > 0$  la solución a este sistema de ecuaciones es

$$\vec{H}_y(z) = A_2 e^{iK_x x} e^{-K_2 z} \quad (2.31)$$

$$\vec{E}_x(z) = iA_2 \frac{K_2}{\omega\epsilon_2} e^{iK_x x} e^{-K_2 z} \quad (2.32)$$

$$\vec{E}_z(z) = -A_2 \frac{K_x}{\omega\epsilon_2} e^{iK_x x} e^{-K_2 z} \quad (2.33)$$

Y para  $z < 0$

$$\vec{H}_y(z) = A_1 e^{iK_x x} e^{K_1 z} \quad (2.34)$$

$$\vec{E}_x(z) = -iA_1 \frac{K_1}{\omega\epsilon_1} e^{iK_x x} e^{K_1 z} \quad (2.35)$$

$$\vec{E}_z(z) = -A_1 \frac{K_x}{\omega\epsilon_1} e^{iK_x x} e^{K_1 z} \quad (2.36)$$

Donde  $K_1$  y  $K_2$  son las componentes del vector de onda perpendicular a la interfaz entre los dos medios. Las condiciones de frontera del campo de desplazamiento eléctrico ( $D_{2n} - D_{1n} = \sigma_f$ ) y del campo magnético ( $H_{2t} - H_{1t} = K_{fn}$ ) en ausencia de carga y de corrientes ( $\sigma_f = 0$ ,  $K_f = 0$ ) conducen a

$$A_1 = A_2, \quad \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (2.37)$$

La ecuación de onda de  $\vec{H}$  conduce a

$$K_1^2 = K_x^2 - \epsilon_1 K_0^2 \quad (2.38)$$

$$K_2^2 = K_x^2 - \epsilon_2 K_0^2 \quad (2.39)$$

En la aproximación de materiales con parte imaginaria del índice de refracción pequeño  $K \simeq \frac{\omega}{c}n = \frac{\omega}{c}C\sqrt{\mu\epsilon} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r}$ ; esto, junto con las últimas tres ecuaciones implican

$$K_x = K_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.40)$$

Hemos hallado entonces la relación entre los vectores de onda de la radiación incidente en la interfaz y de la oscilación plasmónica resultante, relación válida para conductores con y sin atenuación ( $\epsilon_1, \epsilon_2 \in \mathbb{C}$ ). Las condiciones de frontera de los campos electromagnéticos aplicadas al análisis de los modos TE conduce a la anulación de los campos, i.e. que los PPS existen sólo para la polarización TM [11].

### 2.1.2. Interfaz metal-metal

El  $C_{60}$  posee variaciones importantes en la parte imaginaria del índice de refracción y el aluminio es un metal con absorción, por lo que se consideró para ambos materiales una función

dieléctrica compleja, i.e.  $\varepsilon_m = \varepsilon_{mr} + i\varepsilon_{mi}$ ,  $\varepsilon_d = \varepsilon_{dr} + i\varepsilon_{di}$ , con lo cual

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} = \sqrt{\frac{\sqrt{m_r^2 + m_i^2} + m_r}{2}} + i\sqrt{\frac{\sqrt{m_r^2 + m_i^2} - m_r}{2}} \quad (2.41)$$

Donde  $\varepsilon_m, \varepsilon_d$  son las funciones dieléctricas del aluminio y del  $C_{60}$  respectivamente, y se han definido  $m_r, m_i$  como

$$m_r = \frac{\varepsilon_{mr}\varepsilon_{dr}^2 + \varepsilon_{dr}\varepsilon_{mr}^2 + \varepsilon_{dr}\varepsilon_{mi}^2 + \varepsilon_{mr}\varepsilon_{di}^2}{(\varepsilon_{mr} + \varepsilon_{dr})^2 + (\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{di})^2}$$

$$m_i = \frac{\varepsilon_{mi}\varepsilon_{dr}^2 + \varepsilon_{di}\varepsilon_{mr}^2 + \varepsilon_{di}\varepsilon_{mi}^2 + \varepsilon_{mi}\varepsilon_{di}^2}{(\varepsilon_{mr} + \varepsilon_{dr})^2 + (\varepsilon_{mi} + \varepsilon_{di})^2}$$

En nuestro conocimiento, al alcance de la literatura revisada, no se ha reportado el análisis de la interfaz considerando ambos materiales con funciones dieléctricas complejas, por lo que parte del trabajo de esta tesis consistió en llevar a cabo los cálculos necesarios a fin de establecer el modelo teórico para los experimentos desarrollados; otras investigaciones se enfocan en el modelo de interfaz metal-dieléctrico, con lo que la parte imaginaria de la función dieléctrica del material dieléctrico es nula (esto es, no hay atenuación), lo que limita el alcance del modelo en materiales como el  $C_{60}$ , cuyo índice  $k$  posee valores importantes en la región entre 200 y 800 nm

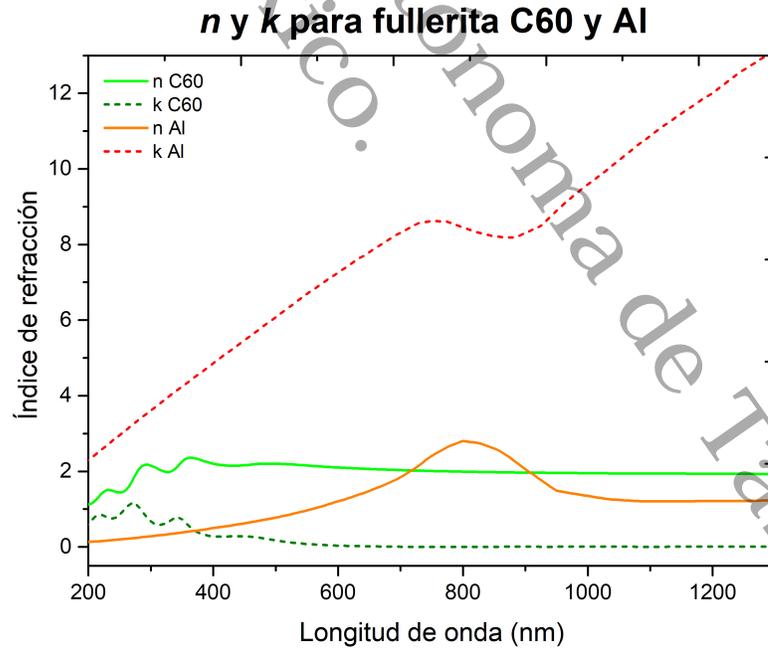


Figura 2.3: Valores de las componentes n y k para el índice de refracción del aluminio y el  $C_{60}$ , las partes reales son líneas continuas y las partes imaginarias líneas punteadas. Los valores para el  $C_{60}$  fueron obtenidos de [12] y los valores para el aluminio fueron tomados de [13]

## 2.2. Sustrato texturizado

El análisis de los PPS realizado hasta ahora contempla una interfaz lisa; parte fundamental en este proyecto de investigación es que la interfaz posee un patrón hexagonal nanocóncavo obtenido mediante anodización electroquímica. Es crucial entonces determinar el efecto de este patrón en los PPS, para lo cual se considera el modelo descrito en [14]: Partiendo de (2.40), la existencia del patrón implica que los vectores base de la red recíproca del sistema de aluminio texturizado aportan un momento adicional al de la radiación incidente; con la geometría descrita en la Figura 2.4, el vector de onda del PPS  $\vec{k}_{PPS}$  se calcula como

$$\vec{k}_{PPS} = \vec{k}_x + i\vec{G}_x + j\vec{G}_y \quad (2.42)$$

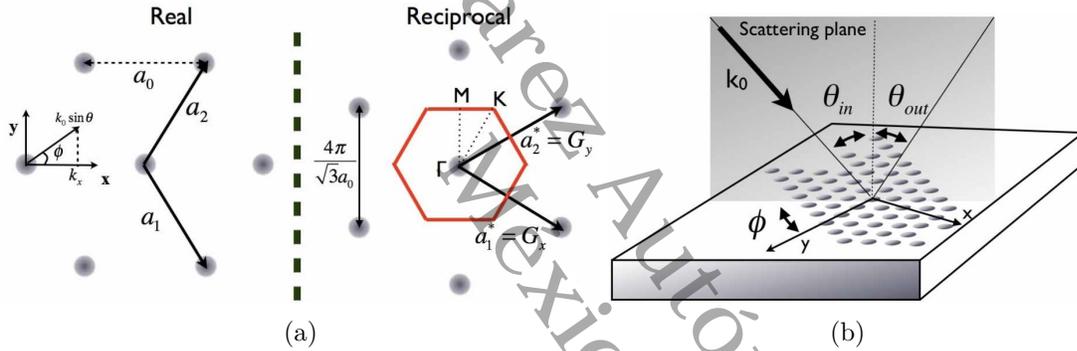


Figura 2.4: Red real y recíproca del patrón hexagonal de la superficie metálica (a) y ángulos de interés en la incidencia de la radiación (b). Tomado de [14].

Donde  $\vec{k}_x$  es la componente tangencial a la superficie del vector de onda incidente,  $\vec{G}_x, \vec{G}_y$  son los vectores base de la red recíproca e  $i, j$  son enteros. En función del ángulo de incidencia y el ángulo entre el plano de incidencia y los ejes coordenados de la red,  $\vec{k}_x$  se describe como

$$\vec{k}_x = k_0 \sin \theta \cos \hat{\phi} \hat{i} + k_0 \sin \theta \sin \hat{\phi} \hat{j} \quad (2.43)$$

Los vectores base poseen magnitudes  $|\vec{G}_x| = |\vec{G}_y| = \frac{4\pi}{3a_0}$ , donde  $a_0$  es el parámetro de la red. Si  $\vec{k}_x || \vec{G}_x$  la magnitud de  $\vec{k}_{PPS}$  es

$$|\vec{k}_{PPS}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta + i \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)^2 + \left(j \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta + i \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right) \left(j \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)} \quad (2.44)$$

Combinando esto con (2.40) se obtiene la relación de dispersión de este sistema, que relaciona la longitud de onda para RPS  $\lambda_r$  con la distancia interconcauidad  $D_c = a_0$ , con las funciones

dieléctricas del metal y el dieléctrico  $\varepsilon_m, \varepsilon_d$  y con los órdenes de dispersión  $i, j$  [14]:

$$\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} = \sin^2 \theta + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda_r}{D_c} (2i + j) \sin \theta + \frac{4}{3} \left( \frac{\lambda_r}{D_c} \right)^2 (i^2 + j^2 + ij) \quad (2.45)$$

Con este modelo, que no considera los efectos que pudiera tener la profundidad de las concavidades, sino solo su distancia interconcauidad, se pueden calcular las longitudes de onda a las cuales se obtendrían las RPS en los sustratos con y sin película. La solución positiva de (2.45) es

$$\frac{\lambda_r}{D_c} = \left[ \frac{\sqrt{\frac{12}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \right) (j^2 + ij + i^2) - 3j^2}}{4(j^2 + ij + i^2)} - \frac{\sqrt{3}(j + 2i)}{4(j^2 + ij + i^2)} \right] \sin \theta \quad (2.46)$$

Considerando una incidencia normal del haz ( $\theta = 0$ ) sobre la superficie de la muestra, la ecuación conduce a

$$D_c = \frac{2\sqrt{i^2 + j^2 + ij}}{\sqrt{3} \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \lambda_r \quad (2.47)$$

A órdenes  $(i, j) = (1, 0)$  o  $(i, j) = (0, 1)$  resulta

$$D_c = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda_r}{\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}} \quad (2.48)$$

A orden  $(i, j) = (1, 1)$  resulta

$$D_c = \frac{2\lambda_r}{\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}} \quad (2.49)$$

A órdenes  $(i, j) = (2, 1)$  o  $(i, j) = (1, 2)$  resulta

$$D_c = 2\sqrt{\frac{7}{3}} \frac{\lambda_r}{\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}} \quad (2.50)$$

### 2.3. Sobre el $C_{60}$ molecular y sólido (fullerita)

El fullereno  $C_{60}$  es una molécula esferoidal hueca que consta de 60 átomos de carbono, con 12 caras pentagonales y 20 hexagonales, posee las operaciones de simetría del grupo puntual  $I_h$  [15] (120 operaciones de simetría), es muy electronegativo y posee gran estabilidad térmica. Geométricamente es cero-dimensional y con ello el movimiento electrónico se ve confinado, lo que hace del  $C_{60}$  un punto cuántico<sup>2</sup>. El  $C_{60}$  en su forma sólida es llamado *fullerita*, y es el material

<sup>2</sup>Los puntos cuánticos son estructuras nanométricas conformadas por átomos o moléculas cuyos electrones de conducción se encuentran confinados en su interior o superficie, de manera similar a los átomos; por ello son también llamados átomos artificiales. Este confinamiento provoca, por ejemplo, que los electrones se comporten

que forma a las metapelículas que se estudian a lo largo del trabajo de esta tesis. La fullerita es un semiconductor fotoconductor y logra superconductividad al ser dopada con elementos alcalinos como  $K_3C_{60}$ :  $T_c \simeq 18 K$ ,  $Rb_3C_{60}$ :  $T_c \simeq 28 K$  o  $RbCs_2C_{60}$ :  $T_c \simeq 33 K$ ; los elementos alcalinos ocupan los espacios intersticiales entre las moléculas de  $C_{60}$  dentro de la estructura cristalina y actúan como donadores de electrones. El  $C_{60}$  se mantiene sólido, cristalizando en estructura cúbica centrada en caras a temperaturas menores a  $280^\circ C$ , estructura que preserva aún formando compuestos superconductores y cambia sólo su parámetro de red, disminuyendo al formar los compuestos. En la fullerita de  $C_{60}$  las vibraciones intermoleculares son generalmente de energía mucho más baja que las vibraciones intramoleculares. Los espectros Raman a temperatura ambiente para el  $C_{60}$  sólido son casi idénticos a los espectros de la molécula libre [17]. Entre  $500^\circ C$  y  $600^\circ C$ , comienza la sublimación del  $C_{60}$ , sin deformación de su estructura [18]. Para descomponer la molécula de  $C_{60}$  en sus átomos de carbono constituyentes, y para los fullerenos en general, son necesarias temperaturas mayores a los  $1000^\circ C$  [15].

## 2.4. Sobre el aluminio

El aluminio es un metal no ferromagnético con una conductividad eléctrica de  $37,7 \times 10^6$  S/m y valencia 3; En forma sólida, posee una estructura cristalina cúbica centrada en caras y al oxidarse, forma una capa nanométrica de  $Al_2O_3$  (alúmina) en su superficie que lo protege de mayor oxidación o corrosión. El intervalo de longitudes de onda para posibles resonancias plasmónicas superficiales va de los 200 nm a los 900 nm [5], allí se encuentra también la longitud de onda correspondiente a la energía de transición interbanda del aluminio, que ocurre a  $\hbar\omega = 1,5$  eV ( $\lambda = 826,5$  nm) [19].

## 2.5. Curvas teóricas de reflectancia

Como parte de la investigación se determinaron las curvas teóricas para la reflectancia del  $C_{60}$  a partir de los datos de  $n$  y  $k$  reportados en [20] y utilizando la ecuación para reflectancia en metales dada por [21]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.51)$$

En la figura 2.5 se muestra la curva teórica de reflectancia del  $C_{60}$ , se predicen tres principales picos a 220 nm, 275 nm y 350 nm.

---

como si estuvieran en un pozo de potencial, por lo que los puntos cuanticos son capaces de emitir luz de una longitud de onda especifica tras ser iluminados [16]

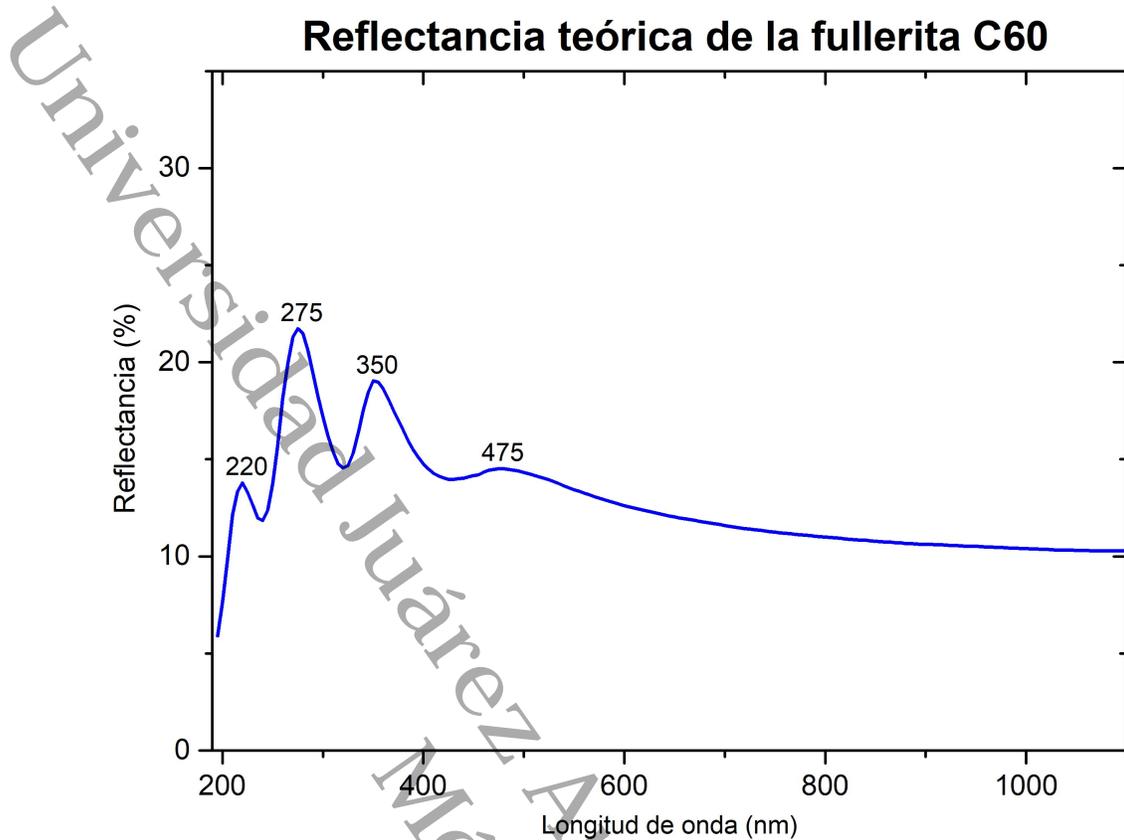


Figura 2.5: Curva de reflectancia teórica para la fullerita C60. Sobre la gráfica se indican las longitudes de onda correspondientes a los picos de reflectancia presentes. La curva se obtuvo a partir de los datos reportados de elipsometría de películas delgadas (35 nm de grosor) de fullerita en [20].

En el caso de los sustratos de Aluminio, se utilizó el modelo de películas multicapa MF (de *Multilayer Films*), que aplica las ecuaciones de fresnel de manera recursiva para modelar un sistema de 3 medios en contacto (en nuestro caso, aire-fullerita-aluminio). La reflectancia se calcula según

$$R = \frac{n_1^2 (n_0 - n_s)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_s - n_1^2)^2 \sin^2 \delta}{n_1^2 (n_0 + n_s)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_s + n_1^2)^2 \sin^2 \delta} \quad (2.52)$$

Donde:

$n_0$  es el índice de refracción del medio circundante al sistema (aire en nuestro caso)

$n_1$  es el índice de refracción del primer material (la película de fullerita)

$n_s$  es el índice de refracción del segundo material (el sustrato de aluminio)

$\delta$  para incidencia normal sobre la superficie del primer material se calcula como  $2\pi n_1 t / \lambda$ , allí  $t$  es el grosor del material 1 y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente.

Para visibilizar el efecto de absorción tanto de la fullerita como del aluminio, los índices se calcularon como  $\sqrt{n^2 + k^2}$ ; el grosor de la capa de fullerita se tomó  $t = 60 \text{ nm}$ , ya que las

películas de fullerita se produjeron con ese grosor sobre los sustratos en los experimentos de esta investigación. Los resultados obtenidos de simulación se presentan en la gráfica siguiente, junto a los datos de reflectancia experimental reportados por E. D. Palik en [13].

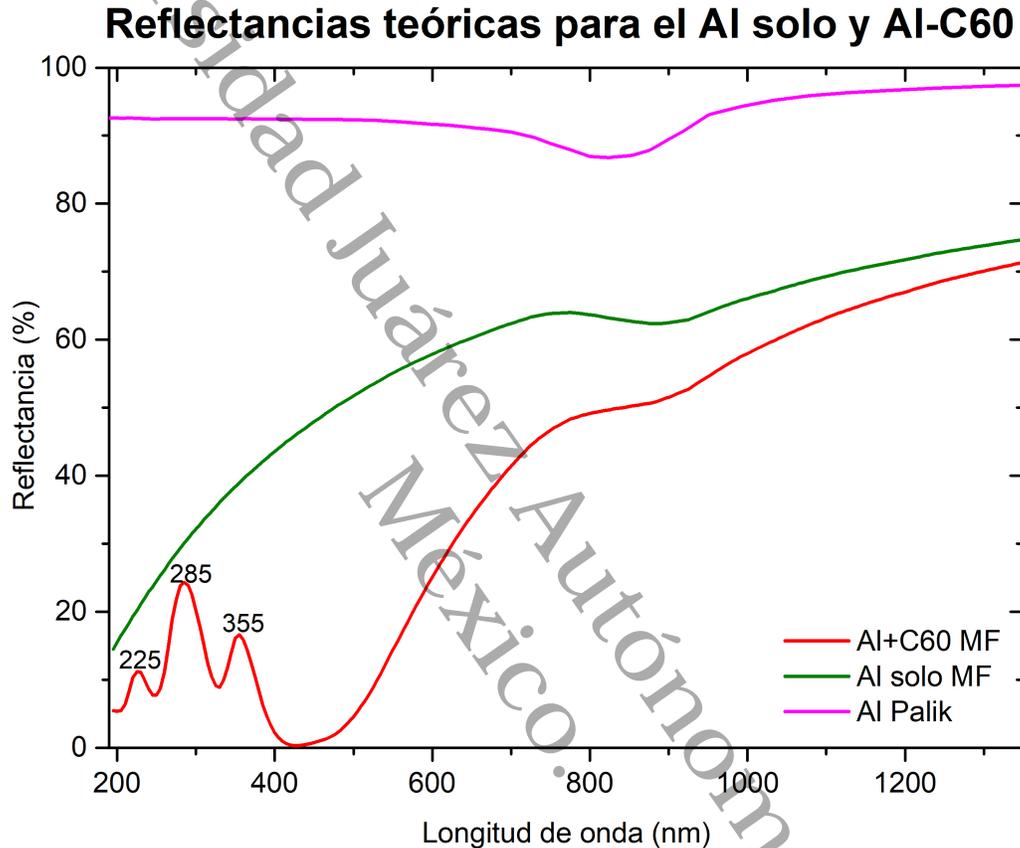


Figura 2.6: Curvas de Reflectancia teóricas y experimentales para el sustrato de aluminio con y sin fullerita  $C_{60}$  depositada según el modelo MF, que indica espectros que se opacan a bajas longitudes de onda. Las gráficas se generaron utilizando los valores de  $n$  y  $k$  reportados en [20] para el  $C_{60}$  y en [13] para el aluminio.

la teoría de multicapas predice para el aluminio sin película, un comportamiento más opaco para las menores longitudes de onda respecto a lo reportado por Palik, más adelante se verá que este es el comportamiento observado experimentalmente. Para el arreglo aire-fullerita-aluminio, en el espectro predicho es notable la presencia de los tres principales picos de reflectancia de la fullerita observados antes en la gráfica 2.5.

## 2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz incidente en un material que se produce cuando éste es irradiado por una fuente de luz monocromática. Después de que esta luz monocromática ha interactuado con la muestra, la vibración molecular del material causa que una parte muy pequeña de ella cambie su longitud de onda, recopilando esa luz modificada, es posible obtener información sobre la estructura molecular de la muestra.

Cuando los fotones interactúan con las moléculas solas o en la red cristalina de un material, pueden hacer que estas vibren de diferentes maneras; la mayoría de los fotones se dispersan sin cambiar su energía, en el fenómeno de dispersión elástica o Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones interactúa con las moléculas de la muestra de manera que cambia su energía. Esta es la dispersión inelástica o dispersión Raman; si el fotón pierde energía, la longitud de onda de la luz dispersada aumenta (efecto Stokes). Si el fotón gana energía, la longitud de onda disminuye (efecto anti-Stokes).

El fotón incide en la red cristalina con una frecuencia  $\nu_0$ , si interactúa con la red, el fotón será dispersado con una frecuencia

$$\nu = n\nu_0 \pm \nu_{vib}, \quad (+) Stokes, \quad (-) Anti - Stokes. \quad (2.53)$$

Donde  $\nu_{vib}$  es la frecuencia de vibración de la molécula (o desplazamiento Raman).

El espectro Raman es una gráfica de las frecuencias de vibración vs las intensidad del haz dispersado. Cada pico en el espectro corresponde a una vibración específica de la molécula, lo que permite identificar y caracterizar las moléculas presentes en la muestra.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 3

# Experimentación

La metodología de síntesis y experimentación de los sistemas sustrato-metapelícula de  $Al - C_{60}$  siguió procedimientos idénticos a los utilizados en las investigaciones [5, 6]. La experimentación comprende dos segmentos: un estudio morfológico y de respuesta óptica, que se realizó sobre las nanoconcavidades de  $Al$ ; y un estudio de fotoconductividad del  $C_{60}$  sobre sustratos texturizados, donde fueron utilizados los nanodomos de  $Al_2O_3$ .

Para la experimentación en morfología y respuesta óptica, fueron electropulidas 9 láminas y anodizadas 8, una no fue anodizada pues se utilizó como referencia de  $C_{60}$  sobre un sustrato sin textura, además, se depositó  $C_{60}$  también sobre una placa de cuarzo como referencia del  $C_{60}$  en sustrato sin textura no metálico.

Para la experimentación en fotoconductividad, se anodizó una lámina y se utilizó una placa de vidrio como referencia; en la práctica se consideraron tres láminas anodizadas, pero dos sufrieron daños durante su preparación debido su extrema fragilidad. Las actividades realizadas son descritas a continuación:

### 3.1. Morfología y respuesta óptica

#### 3.1.1. Electropulido de láminas

Fueron cortadas pequeñas láminas de 2,5 cm  $\times$  1,5 cm de Aluminio de baja pureza 99,71 % (Distribuidora Rodin S. A. de C. V. México) con grosor de 0.125 mm. La superficie de estas láminas se limpió con acetona. Tras el corte y limpieza, las láminas fueron aplanadas para eliminar puntos de curvatura que pudieran modificar la uniformidad de la capa de película que sería posteriormente depositada. Las láminas recibieron después un tratamiento térmico para liberar esfuerzos en la estructura cristalina del material y aumentar el tamaño de grano uniformizando la superficie de las láminas, para esto las láminas se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C por 6 horas en una atmósfera de  $H_2$ .

Una vez a temperatura ambiente, las láminas tratadas térmicamente se sumergieron 3 minutos en carbonato de sodio  $Na_2CO_3$ , para después ser lavadas con agua desionizada en ultrasonido por 15 minutos. Tras ello, las láminas fueron sumergidas por 1 minuto en ácido nítrico  $HNO_3$  al 35 % W/W y limpiadas de nuevo en agua desionizada. Posteriormente fueron electropulidas para regularizar su superficie, esto mediante una celda electroquímica con grafito como cátodo y el aluminio como ánodo, inmersos en una solución de etanol con ácido perclórico  $HClO_4$  en proporción 5:1 v/v a 3 °C; se aplicó a las placas un voltaje de 18 V durante 30 segundos aproximadamente.

### 3.1.2. Texturización del sustrato

Las láminas (en adelante sustratos) electropulidas se sumergieron en ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  al 6 % wt +  $CrO$  al 1.8 % wt) a 60°C por 20 minutos para eliminar alúmina y otras impurezas en la superficie del aluminio. Pasado ese tiempo, fueron lavadas con agua desionizada. La texturización del sustrato se realizó mediante anodización electroquímica: allí, cada lámina por separado se utilizó como electrodo junto con una placa de grafito y este sistema se sumergió en una solución de ácido cítrico, fosfórico y etilenglicol (EG) (Las proporciones a utilizar dependen del voltaje de anodización, véase el cuadro 3.1). Los sustratos se mantuvieron en esta configuración durante al menos 18 horas al voltaje correspondiente. Tras este proceso, los sustratos se sumergieron en ácido fosfórico de nuevo por al menos 18 horas para eliminar la capa de alúmina formada en la superficie de los sustratos durante la anodización. Transcurrido ese tiempo, los sustratos se limpiaron con agua desionizada.

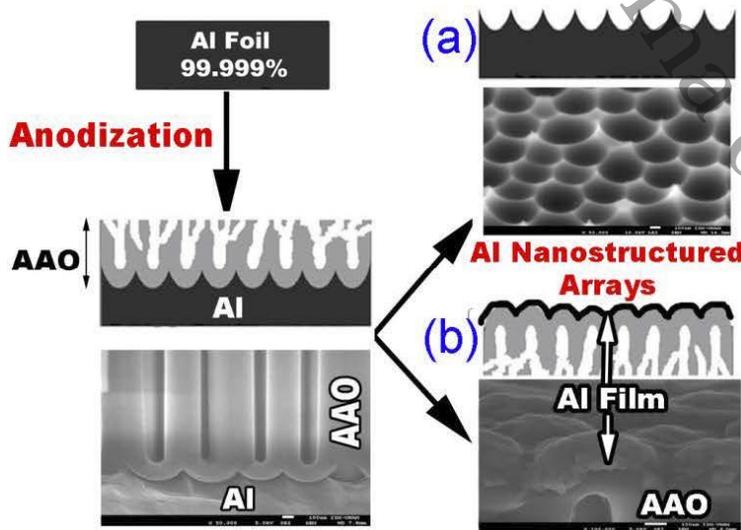


Figura 3.1: Representación del procedimiento de texturización. La anodización del aluminio produce sobre éste poros de alúmina, que crecen de manera perpendicular a la superficie de la lámina. a) muestra la estructura de las nanoconcavidades en  $Al$  y b) muestra los nanodomos en  $Al_2O_3$ . Adaptado de [5].

El proceso de anodización consiste en oxidar un metal dentro de una celda electroquímica con un medio ácido como electrolito. En los electrodos, donde uno de ellos es el metal de interés, se aplica una diferencia de potencial que induce una corriente en la superficie del metal, la corriente disminuye ante la formación de alúmina en dicha superficie. La información de los parámetros de anodización de cada lámina se muestran en el cuadro 3.1. Los electrolitos se componen de un ácido (fosfórico y/o cítrico) que reacciona con la superficie del aluminio produciendo la alúmina, y etilenglicol, como refrigerante para reducir posibles efectos de descomposición de la muestra ante el calor generado durante el proceso.

La distancia interconcauidad del patrón formado en la superficie de los sustratos depende del voltaje aplicado y del electrolito utilizado [9], por ello se utilizaron diversos voltajes, algunos de ellos se repitieron ya que los depósitos de películas se realizaron a dos distintos grosores a fin de determinar la influencia de dicho parámetro en las propiedades ópticas del sistema sustrato-metapelícula.

### 3.1.3. Deposición de metapelícula

La metapelícula sobre el sustrato texturizado fue depositada usando el método de evaporación térmica: Los sustratos fueron adheridos a una placa de vidrio de modo que la cara sobre la que se depositaría la película fuera la misma que estuvo frente al cátodo de grafito en la anodización (Ver figura 3.2). La placa con los sustratos se instaló en el lugar correspondiente en la evaporadora y se inició el proceso de vacío en ésta hasta alcanzar una presión  $\simeq 10^{-6}$  Torr. El proceso de evaporación se realizó calentando polvo de C<sub>60</sub> en un crisol de molibdeno dentro de la evaporadora. La molécula de C<sub>60</sub> no se desintegra para evaporarse como átomos de carbono, sino que la molécula completa se sublima directamente. El calentamiento se realizó por efecto Joule en el crisol haciendo pasar una corriente regulada por un Variac y aumentada por un transformador.

### 3.1.4. Espectrofotometría y microscopía

El espectro de reflectancia del sistema se obtuvo a través de espectrofotometría UV-VIS en función de la longitud de onda incidente, se utilizó una esfera integradora para capturar la luz reflejada de manera difusa, abarcando el intervalo de 190-1400 nm, se obtuvieron los espectros de los sustratos antes y después del depósito de la metapelícula de C<sub>60</sub>. La determinación del parámetro de red del patrón de texturización de los sistemas sustrato-metapelícula se realizó mediante microscopía electrónica de barrido; a partir de las imágenes obtenidas se obtuvieron las distancias interdomo  $D_c$  de los patrones de textura, para esto se utilizó el software de dominio público *Image J*.

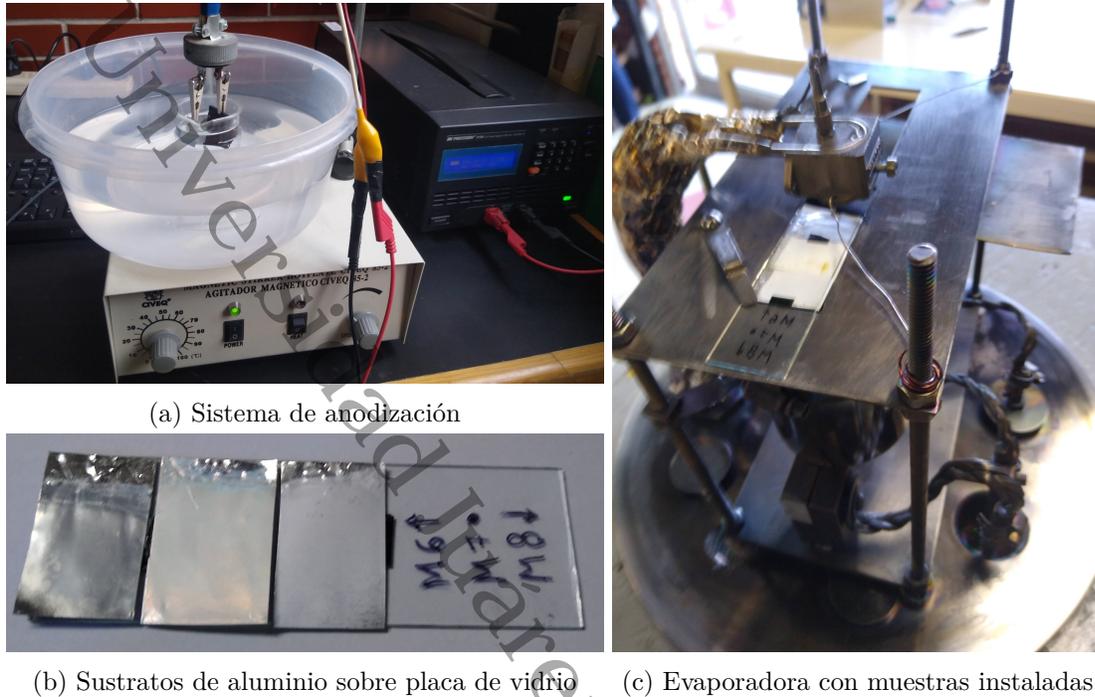


Figura 3.2: Montajes experimentales

Muestra	Voltaje (V)	Electrolito
1	100	$H_3PO_4$ 100 ml 0.1 M
2	200	$H_3PO_4$ 60 ml 0.05 M + $C_6H_8O_7$ 25 ml 1 M + EG 40 ml
3	300	$H_3PO_4$ 20 ml 0.01 M + $C_6H_8O_7$ 80 ml 1 M
4	450	$H_3PO_4$ 10 ml 0.01 M + $C_6H_8O_7$ 40 ml 1 M + EG 50 ml
5	550	$H_3PO_4$ 1 ml 0.01 M + $C_6H_8O_7$ 50 ml 0.1 M + EG 50 ml

Tabla 3.1: Parámetros de anodización

## 3.2. Fotoconductividad sobre sustrato de $Al_2O_3$ texturizado

### 3.2.1. Preparación de muestra

Una lámina de aluminio electropulida de  $1.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$  fue anodizada a 150 V por 48 hrs en un electrolito formado por 80 ml de  $H_3PO_4$  0.05 M y 20 ml de EG, siguiendo procedimientos similares a los descritos en la sección 3.1.2. Tras dicho proceso la lámina fue lavada en agua desionizada para eliminar restos del electrolito.

### 3.2.2. Preparación de superficie de evaporación

Utilizando  $NaOH$  al 2.5 M se eliminó la capa de  $Al_2O_3$  formada en una de las superficies de la lámina, para esto se creó un marco de barniz en los bordes de la lámina y con una jeringa

se depositaron unas gotas del  $NaOH$  en el interior del marco según se muestra en la figura 3.3. Los restos de óxido se limpiaron con agua desionizada y el marco de barniz se retiró con acetona. Una vez eliminado el óxido y descubierto el  $Al$ , se eliminó a este último utilizando ahora una mezcla de  $HCl$  al 20% wt y  $CuCl_2$  al 2.5 M; para ello, la zona descubierta de la lámina fue sumergida en el ácido.



(a) Eliminación de sustrato superficial de  $Al_2O_3$



(b) Eliminación de sustrato de  $Al$  descubierto bajo el  $Al_2O_3$

Figura 3.3: Preparación de superficie de evaporación de la lámina.

### 3.2.3. Deposición de metapélcula en sustrato dieléctrico

La superficie preparada resultante es una muy delgada película de  $Al_2O_3$ . Siguiendo procedimientos similares a los descritos en la sección 3.1.3, sobre este sustrato y como referencia, sobre una placa de vidrio de  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ , fue depositada una capa de  $C_{60}$  de 60 nm de grosor.

### 3.2.4. Medición Resistencia vs Temperatura

El sistema de medición consiste en una cámara de vacío cilíndrica con una ventana de cuarzo, láseres de diversas longitudes enfocados con ayuda de una lente, y el arreglo de un voltímetro, una fuente de voltaje y un electrómetro. La tapa de la cámara posee una salida hermética para los cables de medición y además sostiene un bloque de cobre, el cual se encuentra en contacto con una resistencia calefactora y con un tubo en U que posibilita el enfriamiento del bloque por circulación de aire.

Tras la evaporación, la lámina fue colocada y asegurada sobre el bloque de cobre. Sobre el  $C_{60}$  en la superficie del sustrato y con ayuda de pintura de plata, se sujetó un termopar y las puntas de dos alambres de cobre, barnizados y con los otros extremos unidos a caimanes para realizar mediciones de corriente eléctrica en la metapélcula de  $C_{60}$ . Los temperatura medida por el termopar y la corriente eléctrica en la metapélcula se registran en una computadora. La

experimentación se realizó tanto con la lámina como con la placa de vidrio. Las muestras y el sistema de medición se muestra en la figura 3.4.

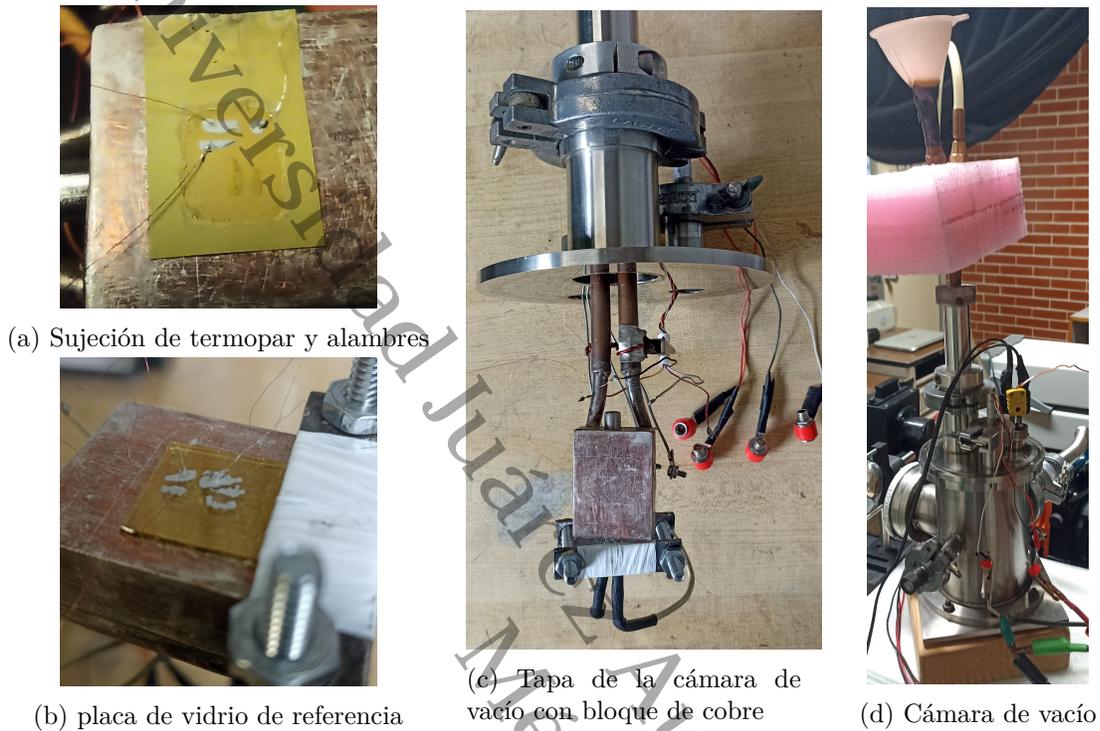


Figura 3.4: Preparación de muestras para medición y cámara de vacío utilizada

La tapa de la cámara con la muestra se colocó sobre la cámara orientando la muestra hacia la ventana de cuarzo, los caimanes fueron conectados al arreglo del electrómetro con la fuente de voltaje, el termopar se conectó a un sensor de temperatura y entonces se realizó el vacío de la cámara hasta alcanzar  $\simeq 2.5 \times 10^{-3}$  torr en el interior utilizando una bomba de vacío Alcatel 2002BB. Luego se aplicó una diferencia de potencial de 80 V entre las puntas de los alambres, actuando así como electrodos, y sobre el  $C_{60}$  se detectó entonces corriente eléctrica fluyendo de un alambre a otro

Se elevó la temperatura de la muestra hasta 373 K y durante su enfriamiento hacia la temperatura ambiente  $\simeq 300$  K, con la computadora se realizan las mediciones de resistencia vs temperatura en los siguientes escenarios:

- R vs T en oscuridad (ventana de cuarzo sellada a la luz)
- R vs T mientras se ilumina la zona entre electrodos con láser de 694 nm (rojo)
- R vs T mientras se ilumina la zona entre electrodos con láser de 532 nm (verde)
- R vs T mientras se ilumina la zona entre electrodos con láser de 450 nm (azul)

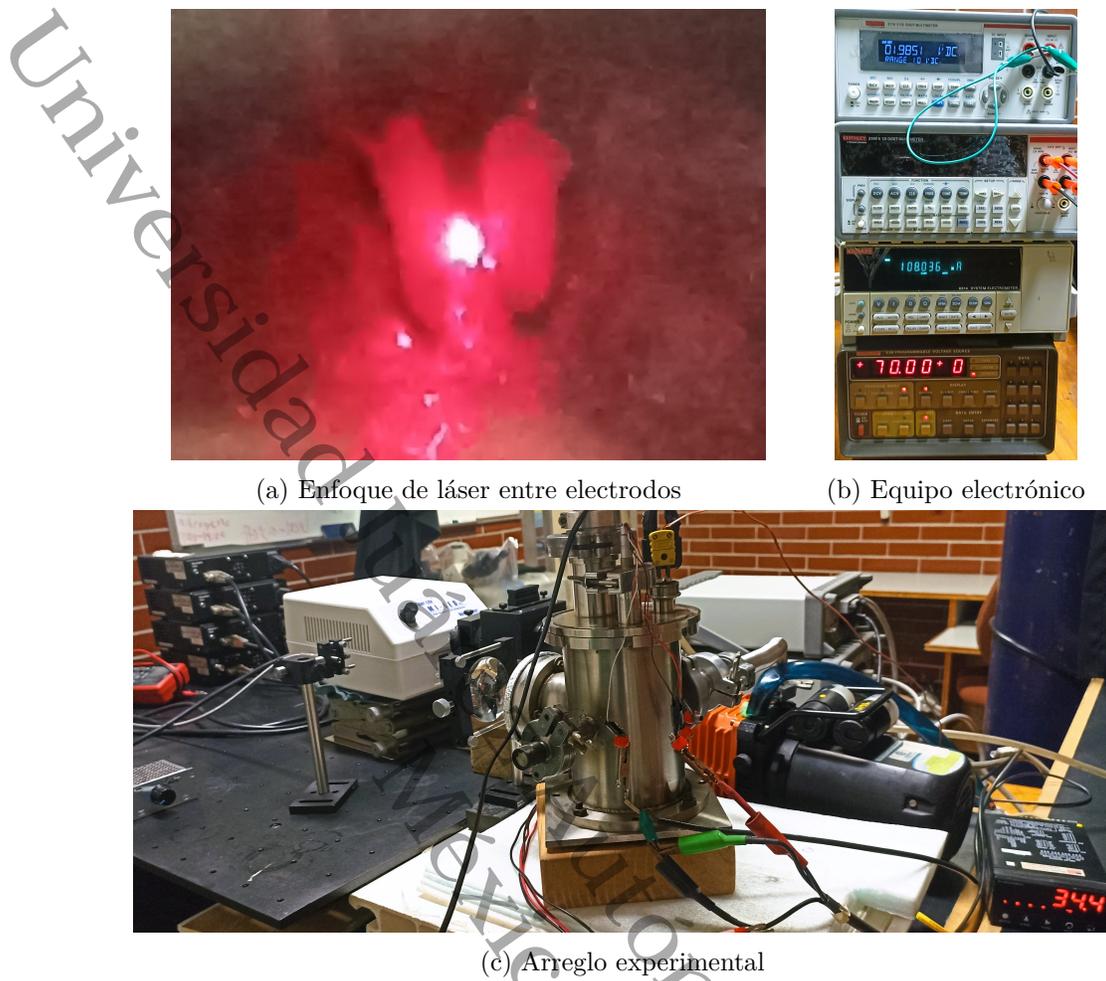
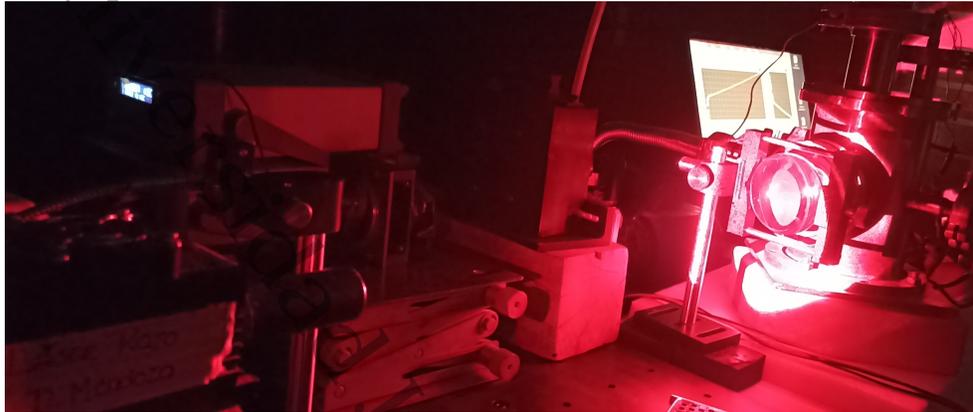
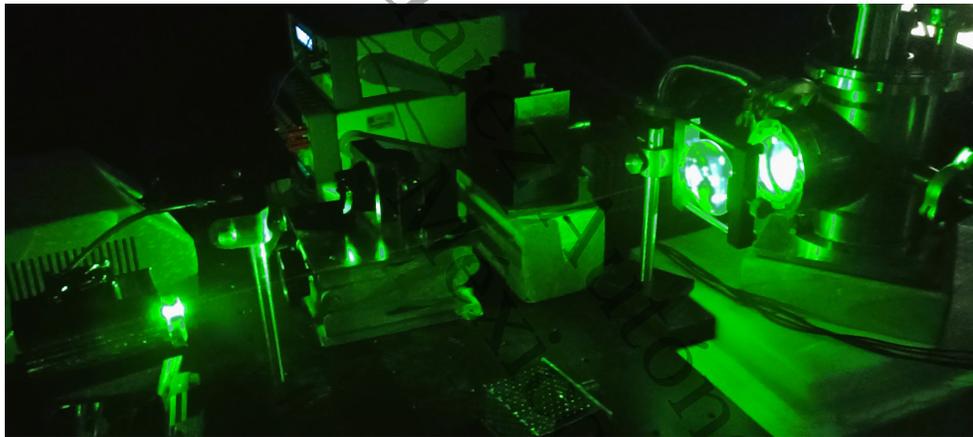


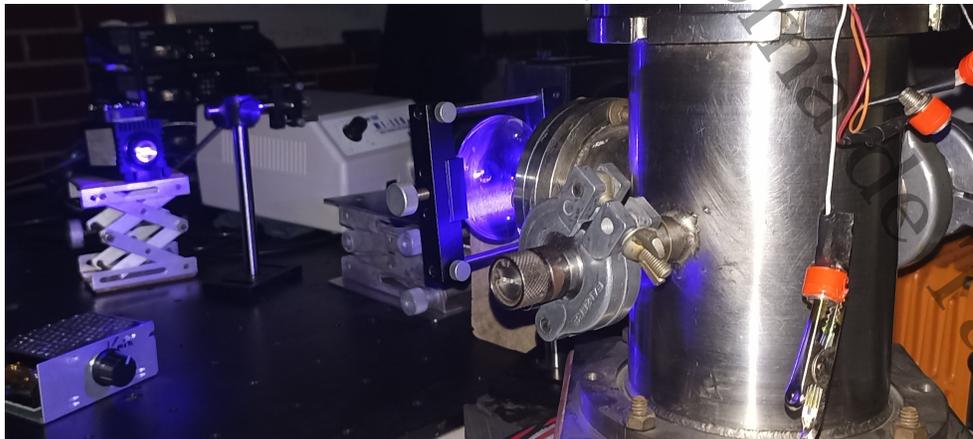
Figura 3.5: Equipo experimental utilizado. La separación entre electrodos fue  $\simeq 1$  mm, con ello el láser enfocado cubrió casi toda la zona entre ellos.



(a) Experimentación con láser de 964 nm



(b) Experimentación con láser de 532 nm



(c) Experimentación con láser de 450 nm

Figura 3.6: Preparación de muestras para medición y cámara de vacío utilizada

## Capítulo 4

# Resultados

### 4.1. Morfología de la película de $C_{60}$ depositada sobre Al

A fin de observar el relieve que la superficie de los sustratos de Aluminio adquirieron tras el anodizado, cada sustrato fue observado a través de microscopía electrónica de barrido (MEB)<sup>1</sup>. Las imágenes de la superficie del sustrato obtenidas en la microscopía para cada muestra, se presentan en la figura 4.1. Aquí las muestras ya poseen la capa de 60 nm de fullerita, y dado el carácter dieléctrico del  $C_{60}$ , las imágenes presentan cierto desenfoco. Es visible que la presencia de dicha capa no modifica en gran medida la geometría de la superficie, esta preserva el patrón en el sustrato. Al comparar estas imágenes con las de la figura 2.1, que corresponden a aluminio de pureza 99.999 %, son obvias las irregularidades del patrón de texturización debido a la baja pureza del material, alejándose del ideal patrón hexagonal hacia concavidades más circulares y ovaladas.

---

<sup>1</sup>La microscopía electrónica de barrido consiste en enviar un haz de electrones acelerados por un campo eléctrico dentro del microscopio hacia la muestra a observar, lo cual producirá rebotes de electrones y emisión de electrones secundarios en la superficie de la muestra, estos electrones secundarios son detectados por los sensores del microscopio y permiten formar imágenes de gran nitidez de la muestra, en tanto su superficie sea conductiva.

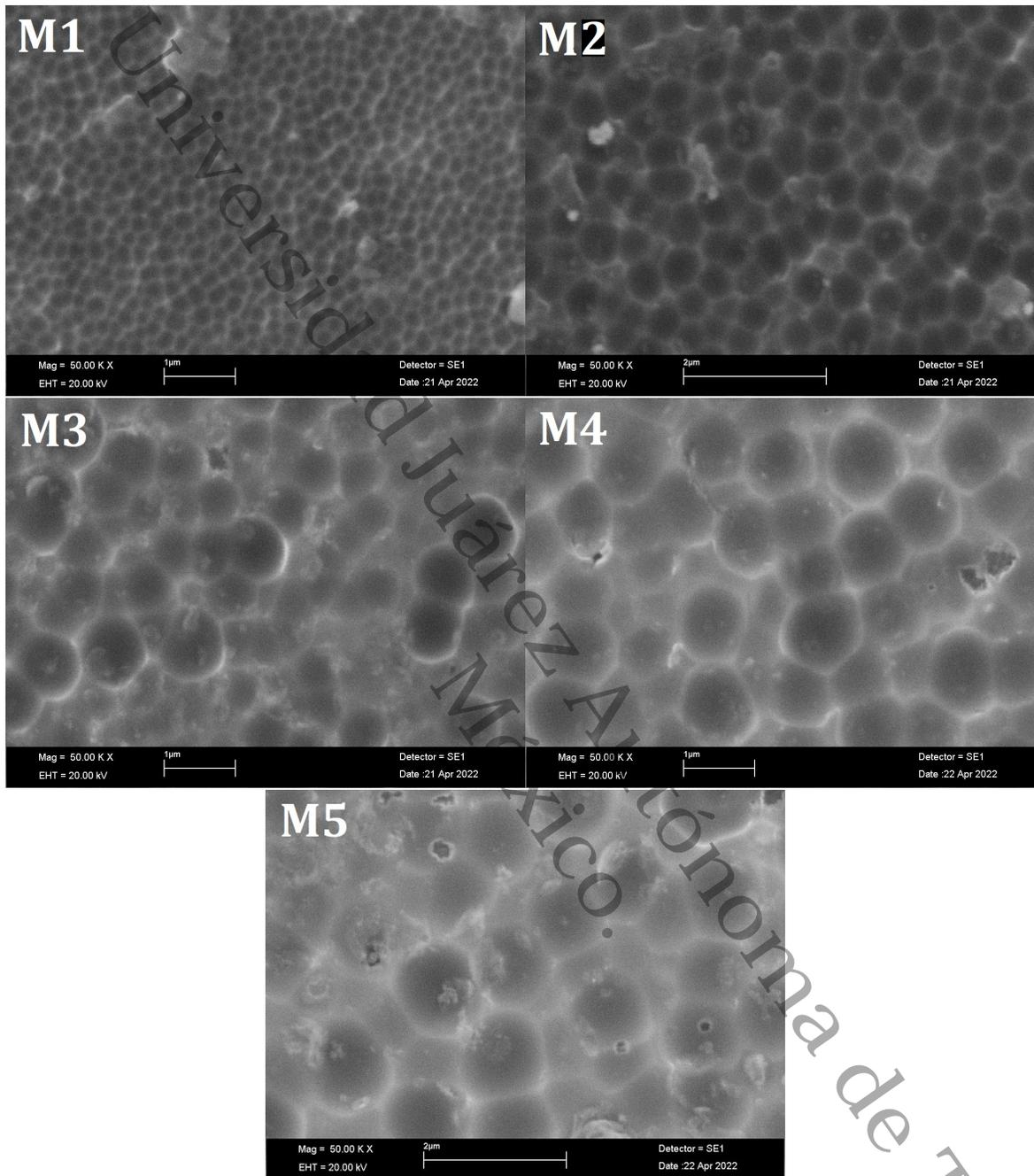


Figura 4.1: Imágenes obtenidas en microscopía de los sustratos 1-5. Para determinar las distancias interconcauidad de cada muestra, se promediaron los valores obtenidos de la medición manual de <200 distancias de centro a centro en las concavidades de cada imagen.

La determinación del parámetro de red del patrón de texturización de los sistemas sustrato-metapelícula se realizó mediante el análisis de las imágenes obtenidas en la microscopía; las distancias interconcauidad  $D_c$  se hallaron utilizando el software *ImageJ*. Los resultados de estas distancias se muestran en la tabla 4.1 y en la figura 4.2, junto al voltaje de anodización de

cada muestra. Se observa una distancia interconcauidad creciente con el voltaje de anodización, y durante el cómputo de estos valores, fue notorio también lo variable de dichas distancias dentro de la red, reflejo del desorden en la text

Muestra	Voltaje (V)	$D_c$ (nm)
1	100	$249.06 \pm 41.26$
2	200	$497.13 \pm 80.36$
3	300	$677.35 \pm 105.83$
4	450	$883.55 \pm 126.75$
5	550	$1037.57 \pm 180.80$

Tabla 4.1: Distancias interconcauidad y voltajes de anodización en los sustratos analizados. La incertidumbres porcentuales van desde 14.3 % hasta 17.4 %.

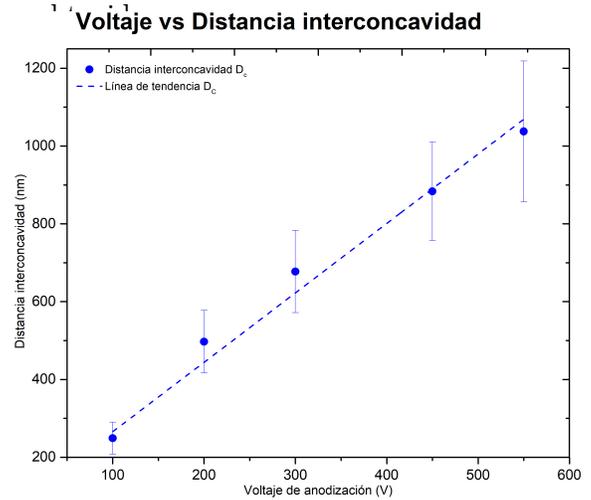


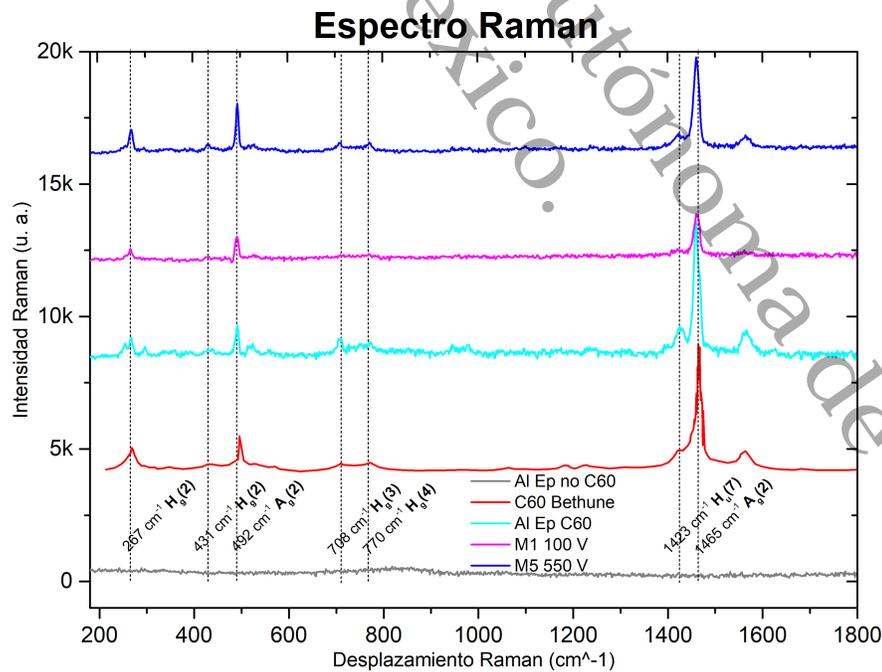
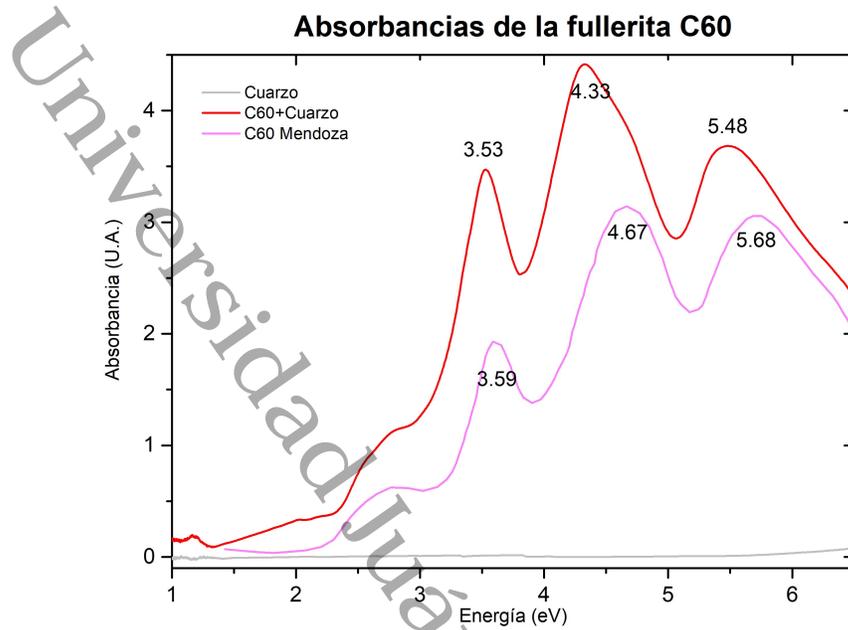
Figura 4.2: Gráfico de distancias interconcauidad vs voltaje de anodización. Es notoria la relación lineal entre variables.

## 4.2. Espectroscopía Raman de fullerita $C_{60}$ sobre aluminio

A fin de determinar la efectividad del proceso de evaporación del  $C_{60}$  sobre los sustratos de aluminio texturizado durante el proceso de evaporación, las muestras de fullerita  $C_{60}$  depositada sobre el cuarzo y sobre los sustratos fueron analizadas a través de sus espectros de absorbancia<sup>2</sup> y sus espectros Raman, respectivamente.

Se realizaron mediciones de absorbancia de la muestra sobre cuarzo en un espectrofotómetro, y al comparar los valores medidos vs los reportados por el colaborador de esta tesis en [22] se encuentra que las absorbancias son en esencia, iguales (ver figura 4.3); adicional a esto, de la comparación de la espectroscopía Raman de las muestras M1 y M5 de fullerita sobre aluminio texturizado vs los resultados reportados por Donald Bethune en [23] donde obtiene también el espectro de muestras de películas de fullerita  $C_{60}$ , se encuentran espectros idénticos, lo que confirma la presencia de la fullerita en las muestras preparadas para los experimentos de esta investigación y el éxito del método experimental (ver figura 4.4).

<sup>2</sup>El valor de la absorbancia de un material a cierta longitud de onda de luz incidente es una medida de la cantidad de energía que el material absorbe de la luz, el resto es transmitida o reflejada



### 4.3. Respuesta óptica de sustratos con y sin película de fullerita

Los espectros de reflectancia obtenidos para los sustratos 1-5 se muestran en las gráficas 4.6 y 4.7. Estos espectros se obtuvieron mediante un espectrofotómetro UV-Vis UV-2600 Shimadzu. Se observa en ellos el mínimo asociado a la transición interbanda del Aluminio, que ocurre a  $\hbar\omega = 1,5 \text{ eV}$  ( $\lambda = 826,5 \text{ nm}$ ) [19]. La curva roja en ambas gráficas corresponde al espectro de un sustrato sin texturización como referencia. Las flechas de colores en ambas gráficas muestran la posición de las RPS. La búsqueda de los mínimos de reflectancia se realizó a través del análisis de la primera derivada de cada curva, revelando mínimos que difícilmente se encontrarían mediante una búsqueda por mera observación directa de la curva. En ambas gráficas, los mínimos encontrados son sutiles y en la gráfica 4.7 no todos fueron hallados. La tabla 4.2 muestra los valores de la longitud de onda de RPS  $\lambda_r$  predichos por la ecuación (2.47) contrastados con los valores experimentales hallados.

En el caso de la fullerita sobre aluminio texturizado, los mínimos de reflectancia no pudieron encontrarse en tres de las muestras, y los que se encontraron son apenas perceptibles; la baja pureza del aluminio utilizado como sustrato es aquí un factor importante: Se ha reportado en [25] cómo el grado de pureza juega un papel crucial en la uniformidad del patrón de textura formado en la anodización de láminas de aluminio a distintos voltajes, se observa que el aluminio de baja pureza produce concavidades más amorfas y distancias interconcavidad más variables, con mayor incertidumbre. En el mismo reporte [25], la regularidad de las concavidades se cuantificó a través un parámetro de regularidad RR (ver figura 4.5), calculado con los perfiles de intensidad de la transformada de Fourier de las imágenes SEM de las muestras anodizadas, que es mayor cuanto más uniforme es el patrón de textura.

Como se ha dicho, La regularidad de las concavidades es importante para la generación de las RPS, pues el patrón dota a la superficie del momento necesario para acoplar la radiación incidente y producir las resonancias; el desorden observado en nuestras imágenes SEM (figura 4.1) y lo difuso de las RPS en los espectros de reflectancia de los sustratos sin fullerita, indican que, de existir RPS en el sistema fullerita-sustrato, estas son muy localizadas (que ocurran en pequeñas áreas donde las concavidades sean uniformes) y tan débiles que no ha sido posible identificarlas.

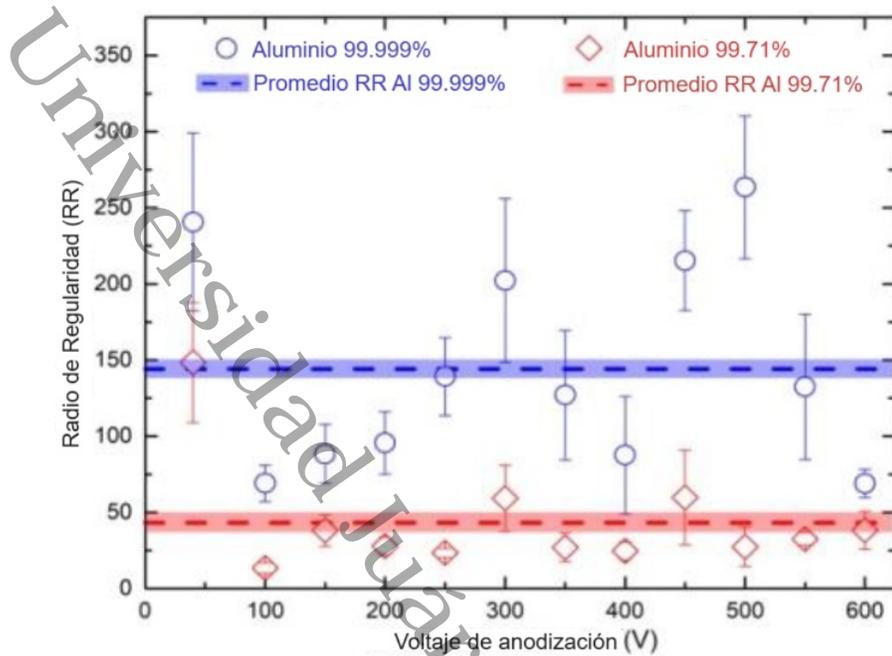


Figura 4.5: Radio de regularidad para aluminio de alta (99.999%) y baja pureza (99.97%) a distintos voltajes de anodización. El aluminio de baja pureza muestra valores de RR menores a todos los del aluminio de alta pureza. Imagen adaptada de [25].

Muestra	$\lambda_r$ sin $C_{60}$ (nm)			$\lambda_r$ sin $C_{60}$ Experimental	$\lambda_r$ con $C_{60}$ (nm)			$\lambda_r$ con $C_{60}$ Experimental
	(0,1)	(1,1)	(1,2)		(0,1)	(1,1)	(1,2)	
1	232.5	NC	210	<b>277</b>	505	NC	203	<b>NE</b>
2	437	262	387	<b>283</b>	869	559	775	<b>582</b>
3	592	349	524	<b>584</b>	1152	705	1025	<b>NE</b>
4	769	449	680	<b>470</b>	NC	890	1315	<b>1339</b>
5	990	525	796	<b>567</b>	NC	1029	NC	<b>NE</b>

Tabla 4.2: Valores de  $\lambda_r$  teóricos y experimentales para los sustratos con fullerita y sin ella. Los valores teóricos se calcularon según la ecuación (2.47) para tres distintos órdenes  $(i, j)$  en ambos casos. Los  $\lambda_r$  experimentales se corresponden con los predichos para los índices  $(i, j) = (1, 1)$  en su mayoría. Las celdas con NC indican que dichos valores no pudieron ser calculados con los valores de  $n$  y  $k$  de referencia para el Al y el  $C_{60}$  obtenidos de [13] y [20], respectivamente. Las celdas con NE indican mínimos que no pudieron ser encontrados, como en la muestra 1, cuyo mínimo de RPS posiblemente esté opacado por los picos propios del  $C_{60}$  entre los 200 nm - 400 nm, y en las muestras 3 y 5, en las que no se encontró algún mínimo que pudiera asociarse a la RPS.

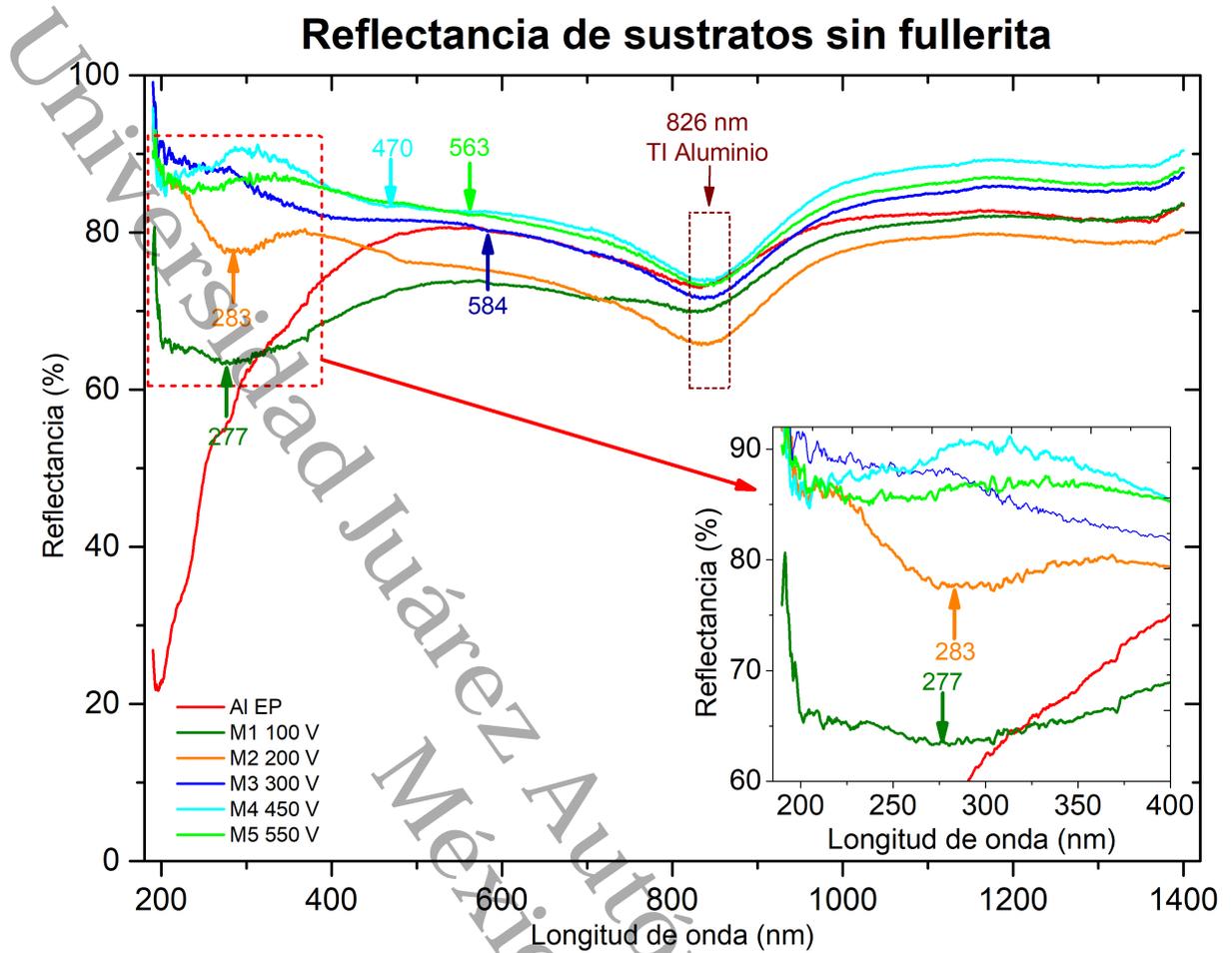


Figura 4.6: Espectros de reflectancia obtenidos para el aluminio electropulido sin textura (Al EP) y los sustratos texturizados 1 a 5 antes de la evaporación del C60 para formar la película de fullerita en sus superficies. Las flechas según el color de cada curva indican la posición y longitud de onda a la que ocurren las RPS. Obsérvese que en el aluminio electropulido no se presentaron RPS ya que el sustrato carece de la textura que aporta el vector de onda de la red para que la luz incidente pueda acoplarse y producir la RPS. Se indica también en un recuadro la zona cercana a los 826 nm, donde ocurre para todos los sustratos, la transición interbanda (IT) propia del Aluminio.

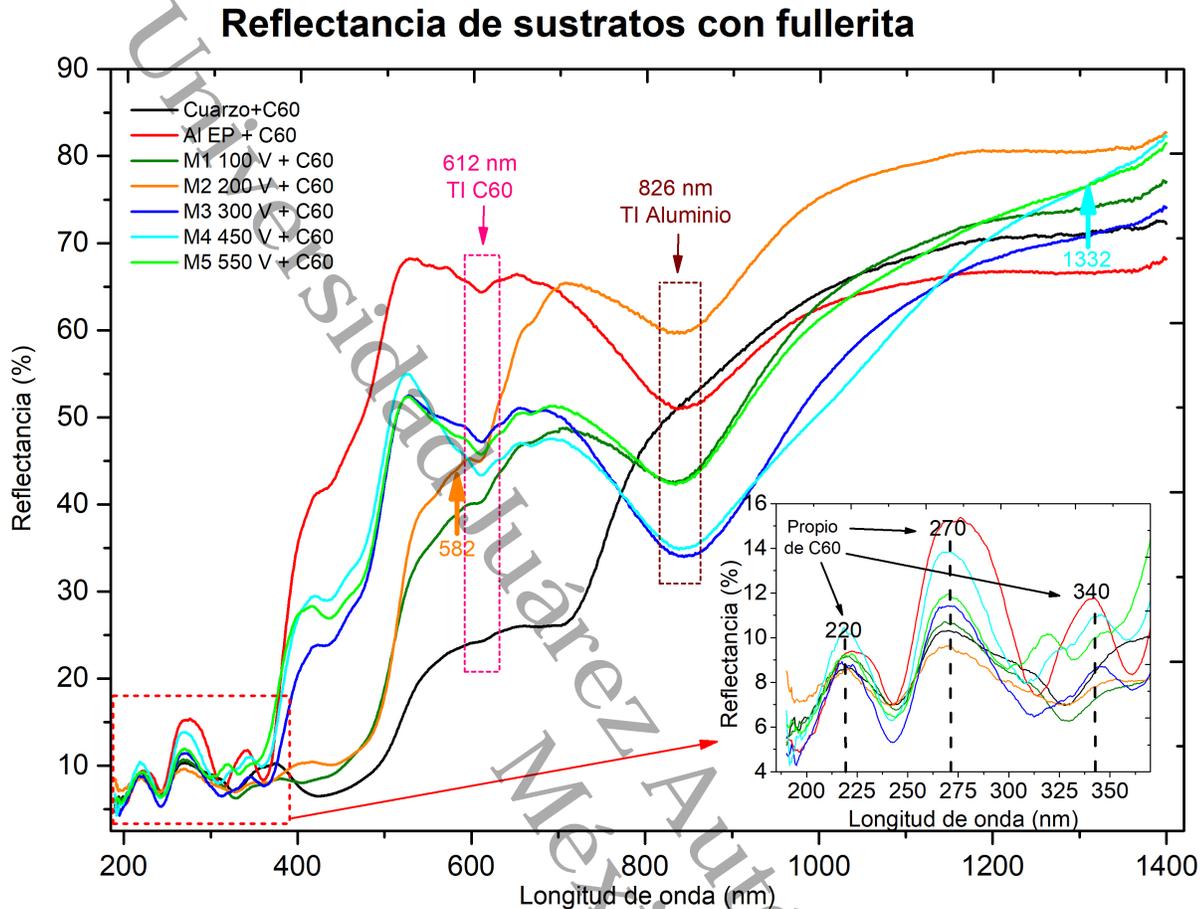


Figura 4.7: Espectros de reflectancia obtenidos para el cuarzo, el aluminio electropulido (Al EP) y los sustratos texturizados 1 a 5 tras la evaporación de la película de fullerita de 60 nm de espesor. Las flechas según el color de cada curva indican la posición y longitud de onda a la que ocurren las RPS, solo fue posible determinar dichos puntos para el sustrato anodizado a 200 V y el de 450 V. De la curva del cuarzo es posible observar que el C<sub>60</sub> presenta tres picos de reflectancia entre los 200 nm y los 350 nm, que ocurren aproximadamente a 220 nm, 270 nm y 340 nm, para cada sustrato existen leves diferencias. Estos picos se presentan en todas las curvas sin importar el sustrato utilizado, ya que son intrínsecos del C<sub>60</sub>, cuyas posiciones se indican en la gráfica de acercamiento. Se indican también las zonas cercanas a los 612 nm y a los 826 nm, donde ocurren las transiciones interbanda (TI) del C<sub>60</sub> [26] y del Aluminio, respectivamente.

La curva teórica con los valores obtenidos de  $D_c$  y los resultados de  $\lambda_r$  experimentales se muestra en la figura 4.8.

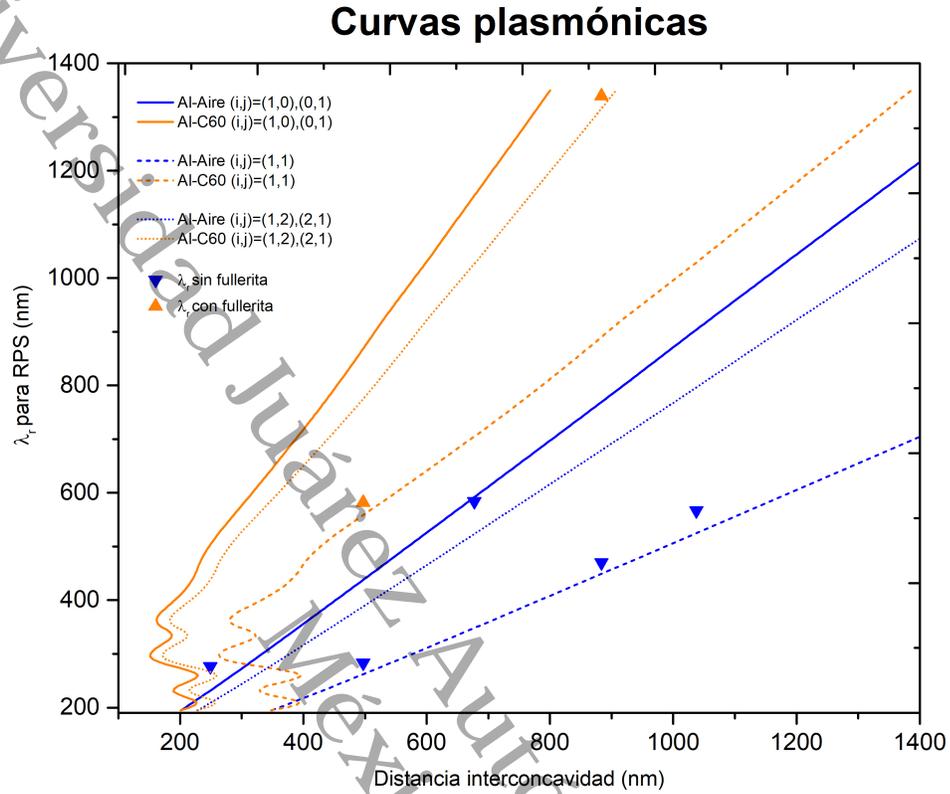


Figura 4.8: Curvas plasmónicas teóricas y resultados experimentales obtenidos para las longitudes de onda de RPS en función de las distancias interconcauidad. Se grafican las curvas teóricas a partir de la ecuación (2.47) para tres distintos pares de índices  $(i, j)$ , utilizando los valores de  $n$  y  $k$  reportados en [12] para el  $C_{60}$  y en [13] para el aluminio.

#### 4.4. Fotoconductividad en sustrato texturizado

Se investigó el comportamiento fotoconductor de la fullerita observando las curvas de resistencia eléctrica vs temperatura de la fullerita  $C_{60}$  1) depositada sobre un sustrato de  $Al_2O_3$  y 2) sobre una placa de vidrio, a la vez que la superficie de la fullerita era iluminada con distintos láseres; los resultados se muestran en la gráfica 4.9. Sobre vidrio, el  $C_{60}$  en oscuridad muestra una pronunciada disminución, comenzando a temperatura ambiente (297 K, 24°C) en  $\simeq 400$  M $\Omega$  hasta los  $\simeq 100$  M $\Omega$  en 350 K (77°C); bajo iluminación de distintos láseres la resistencia a temperatura ambiente disminuyó a  $\simeq 90$  M $\Omega$  y el descenso fue menos pronunciado, disminuyendo hacia  $\simeq 30$  M $\Omega$  a los 350 K. La resistencia en el caso de la fullerita sobre el sustrato texturizado de alúmina fue casi constante, manteniéndose desde los 297 K hasta los 350 K en valores entre 3.8 y 4 T $\Omega$ , disminuyendo conforme la temperatura aumenta.

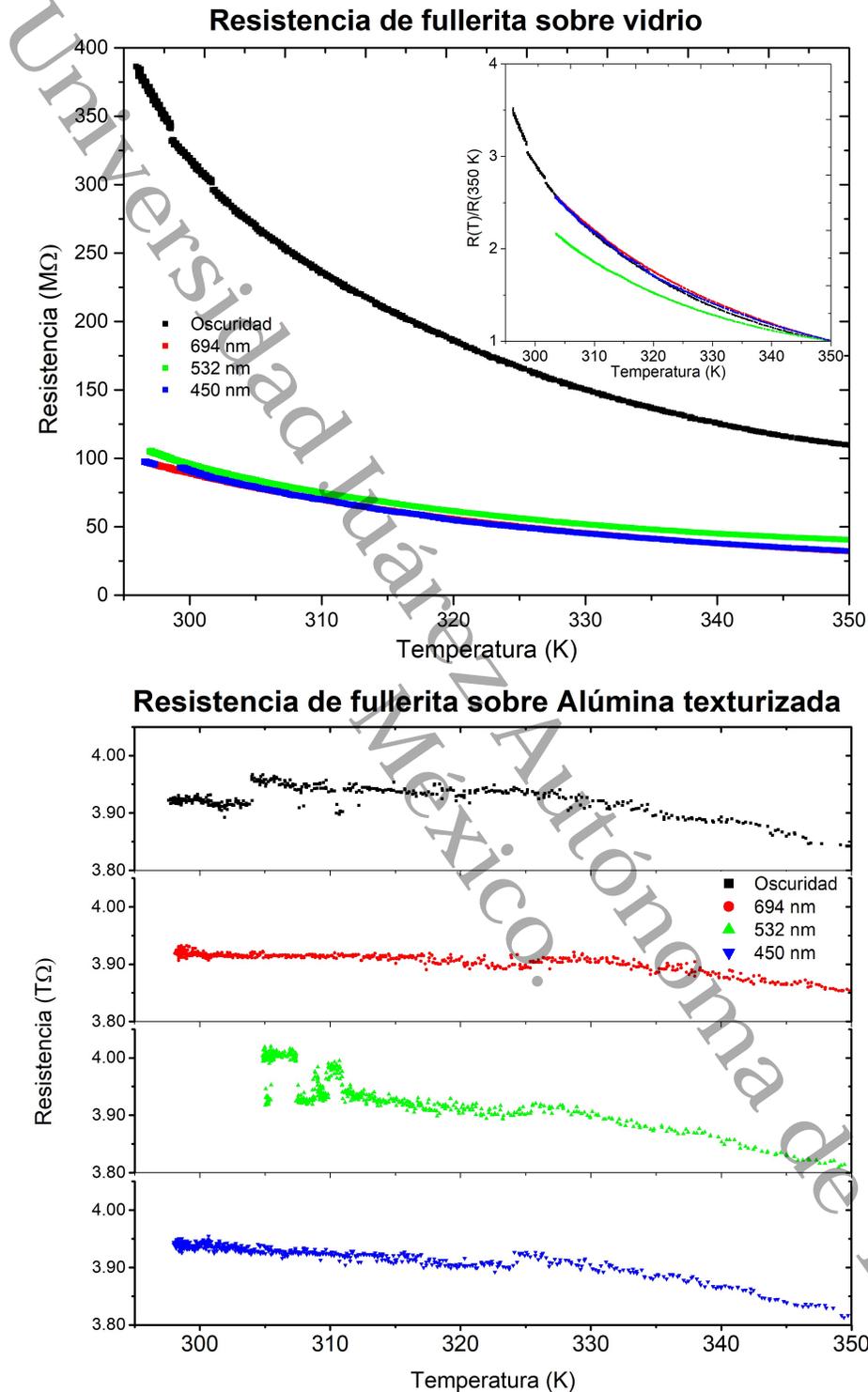


Figura 4.9: R vs T de metapelícula de  $C_{60}$  sobre vidrio (arriba) y sobre sustrato de  $Al_2O_3$  anodizado a 150 V (abajo). Sobre el sustrato texturizado, En las pruebas sobre vidrio la fullerita mostró comportamiento semiconductor en todas las iluminaciones realizadas, y es notable cómo la iluminación de cualquiera de los láseres utilizados aumentó la conductividad de la fullerita en un factor  $\simeq 4$ . En el caso de la fullerita sobre alúmina, la resistencia fue mucho más estable y más alta, en un factor  $\simeq 10$ . En la gráfica de fullerita sobre vidrio, se muestran también las curvas normalizadas a su valor a 350 K.

La diferencia entre curvas es evidente, y lo obtenido para el sistema fullerita-alúmina sugiere un atrapamiento de los portadores de carga por trampas entre las bandas de valencia y conducción producidas por defectos en la red cristalina del  $C_{60}$ , a su vez debidas al patrón de textura de la alúmina. La comparación de los espectros en vidrio vs alúmina indican un menor grado de cristalinidad en el sistema sobre alúmina. Las interacciones entre moléculas en el cristal de fullerita, y en la interfaz con la alúmina, son de tipo Van der Waals; esto resulta en una interfaz muy sensible a la temperatura, a la presión y a las deformidades de la superficie de las concavidades de la alúmina.

#### 4.4.1. Activación térmica de la conductividad eléctrica

El comportamiento de las curvas de resistencia presentadas en la sección 4.4 es propio de un material semiconductor, donde el aumento de temperatura da lugar al aumento de la conductividad eléctrica, por lo que se calcularon las energías de activación para el aumento de la conductividad en cada curva según el modelo de Arrhenius, a fin de determinar qué procesos están sucediendo en el material durante el cambio de temperatura y la iluminación láser.

En un material semiconductor, como la fullerita de  $C_{60}$ , la conductividad  $\rho$  puede modelarse siguiendo el modelo de Arrhenius, donde la dependencia de  $\rho$  respecto a la temperatura  $T$  (en kelvin) viene dada por

$$\rho = \rho_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

Donde  $\rho_o$  es un valor inicial para la conductividad,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $E_a$  es la energía de activación que da lugar al aumento de la conductividad eléctrica (disminución de la resistencia eléctrica).

Dado que  $\rho \propto R^{-1}$ , se deduce que

$$R = R_o \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

Aplicando logaritmos

$$\ln(R) = \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} + \ln(R_o) \quad (4.3)$$

De modo que, graficando  $\ln(R)$  vs  $1/T$ , la pendiente de la curva obtenida se corresponde con  $E_a/k_B$  y solo resta multiplicar este valor por  $k_B$  para obtener la energía de activación. Las gráficas logarítmicas y energías de activación se presentan en las gráficas 4.10, 4.11 y en las tablas 4.3 y 4.4.

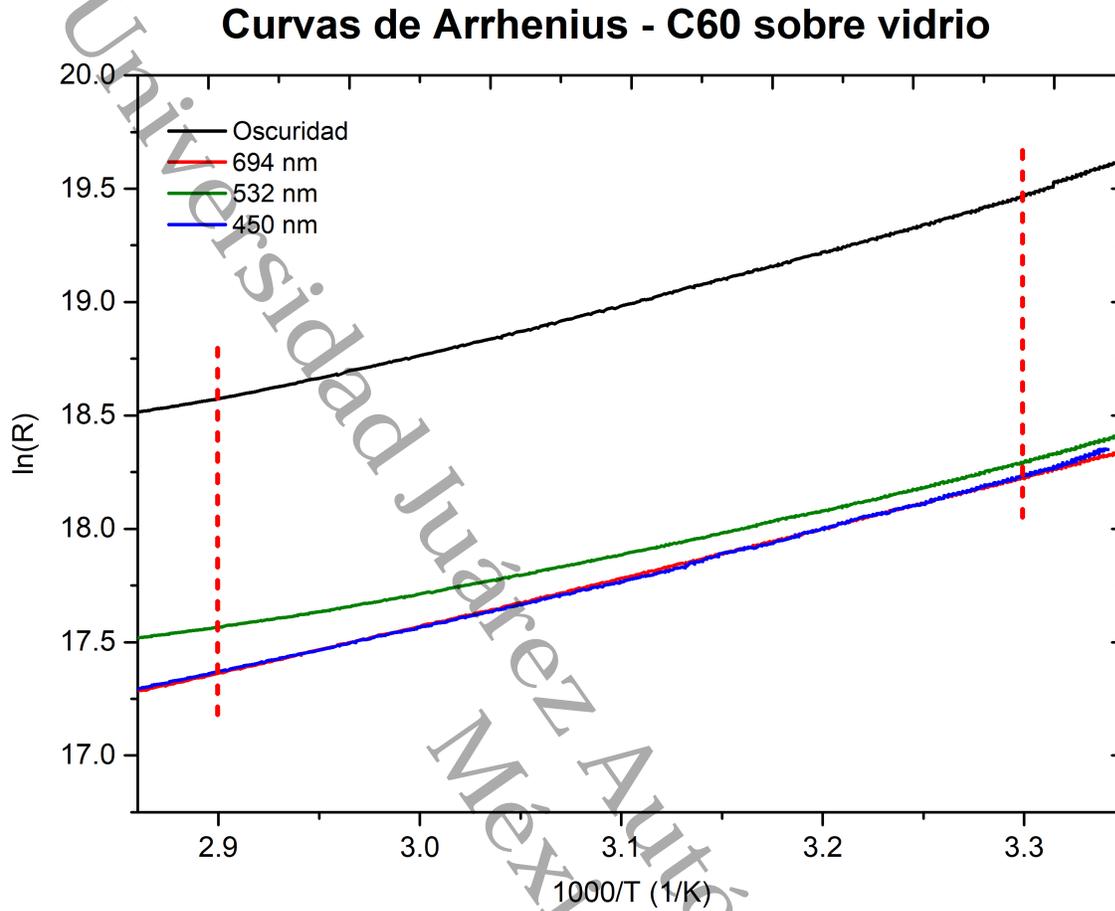


Figura 4.10: Curvas logarítmicas de  $R$  vs  $1/T$  para la muestra de fullerita sobre vidrio. En líneas verticales rojas se indica la delimitación de las curvas en la que se realizó el ajuste lineal para obtener las energías de activación para cada iluminación, entre 3.3 (303 K, 30°C) y 2.9 (345 K, 73°C). A temperaturas mayores a 345 K, el comportamiento deja de ser lineal, por lo que el modelo deja de ser apropiado en tal régimen.

$E_a$  para fullerita sobre vidrio

Iluminación	Pendiente (K)	$E_{laser}$ (eV)	$E_a$ (eV)
Oscuridad	2.279	0	0.196
Láser rojo	2.180	1.786	0.188
Láser verde	1.867	2.330	0.161
Láser azul	2.216	2.755	0.191

Tabla 4.3: Energías de activación para cada iluminación realizada a la muestra de fullerita sobre vidrio. Se indican también las energías asociadas a cada láser.

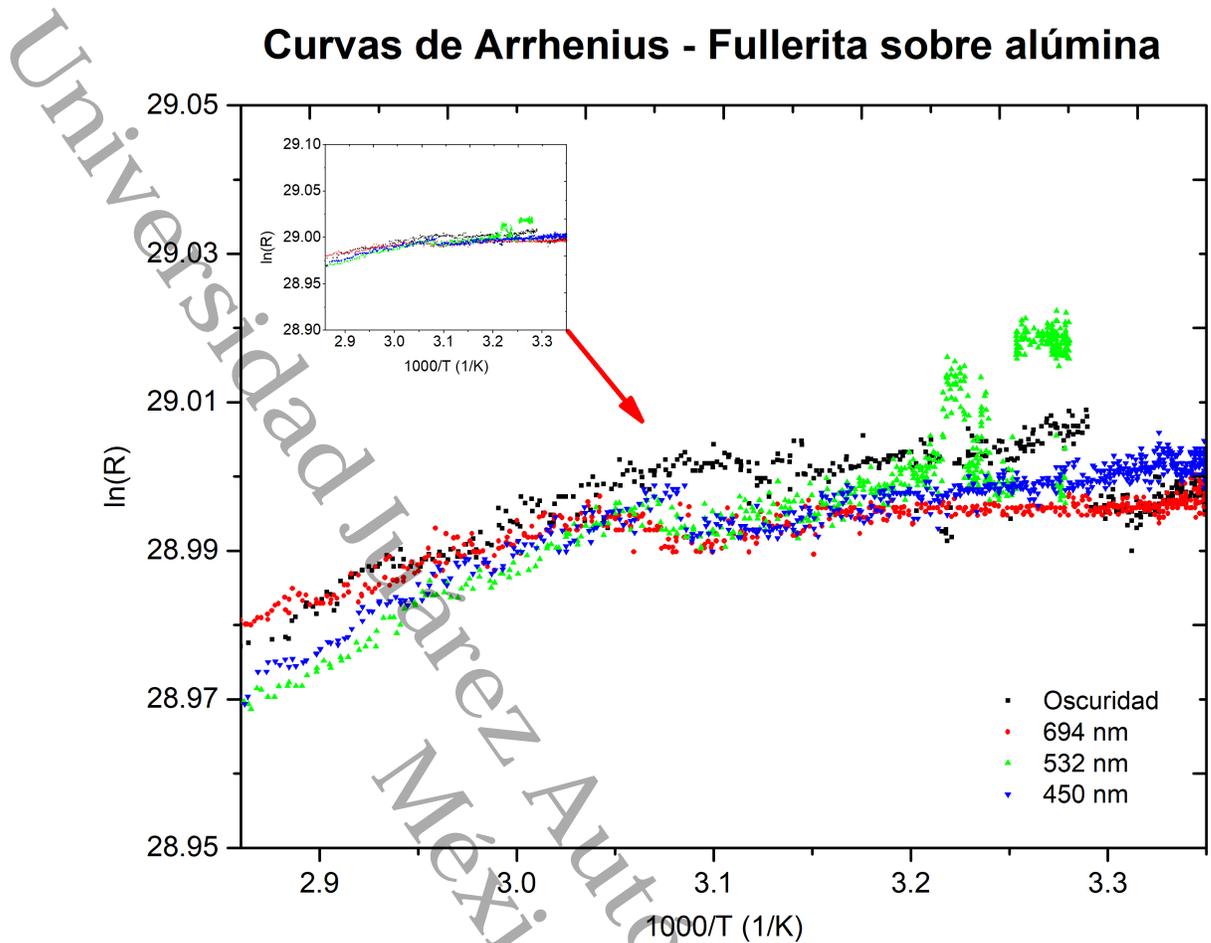


Figura 4.11: Curvas logarítmicas de  $R$  vs  $1/T$  para la muestra de fullerita depositada sobre el sustrato texturizado de alúmina. En este caso, la resistencia no muestra cambios significativos en el rango de temperaturas considerado, indicio de que no existen mecanismos térmicos de activación de la conductividad. El ajuste lineal se realizó sobre todos los datos de las curvas mostradas

$E_a$  para fullerita sobre alúmina

Iluminación	Pendiente (K)	$E_{laser}$ (eV)	$E_a$ (eV)
Oscuridad	5.741	0	0.002
Láser rojo	11.596	1.786	0.002
Láser verde	4.385	2.330	0.008
Láser azul	4.633	2.755	0.004

Tabla 4.4: Energías de activación para cada iluminación realizada a la muestra de fullerita sobre sustrato texturizado de alúmina.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Capítulo 5

# Conclusiones

De los modelos teóricos y experimentos realizados se concluye que

1. El estudio morfológico reveló, en todas las muestras, patrones circulares-ovalados de texturización nanocóncava, cuyas distancias interconcavidad son crecientes con el voltaje de anodización. Es visible que la pureza del material es un factor importante para la uniformidad del patrón de textura. La distancia interconcavidad es muy variable entre las concavidades y de incertidumbres importantes, hasta  $\pm 17\%$ .
2. Los espectros de reflectancia mostraron que las RPS obtenidas fueron de muy baja intensidad, de tal forma que no fueron visibles en los espectros de algunas muestras. Fueron claramente visibles la transición interbanda del  $C_{60}$  y del Aluminio, cuyos mínimos posiblemente contribuyan, junto con el desorden del patrón, a la indistinguibilidad de las RPS no encontradas, impidiendo un estudio detallado del efecto de la película de fullerita. La influencia observable de la fullerita sobre las RPS del aluminio se identificó como un aumento del valor de la longitud de onda de RPS, aunque no es del todo clara, ya que para la muestra 2, la longitud de onda de la RPS cambió de 283 nm a 582 nm, y en la muestra 4 el aumento fue mucho mayor, de 470 nm a 1332 nm.
3. Los modelos teóricos de reflectancia aplicados logran concordancia cualitativa con los resultados experimentales, si bien no revelaron las posiciones de las RPS, indican la forma general de las curvas de reflectancia y las zonas de mayor y menor opacidad.
4. La comparación entre las RPS experimentales y la predichas según la distancia interconcavidad de cada muestra que existe gran concordancia de los resultados con el orden (1,1) de dispersión de la ecuación teórica; en general, la presencia de la fullerita en el sustrato da lugar a un aumento de la longitud de onda que produce la RPS a una distancia interconcavidad determinada, y esto es así en los tres órdenes de dispersión considerados.

5. El estudio de fotoconductividad de la fullerita sobre vidrio evidenció claramente el carácter fotoconductor y semiconductor del  $C_{60}$ , con energías de activación entre los 0.16 eV y los 0.20 eV; esto sugiere que fullerita aumenta su conductividad eléctrica mediante un mecanismo de activación térmica de portadores de carga, con electrones saltando de la banda de valencia a la de conducción, aumentando la conductividad por un factor de 4; este mecanismo, aunado al incremento por fotoconductividad provocada con la iluminación láser, dieron lugar a la disminución de la resistencia eléctrica observada.
6. El espectro de resistencia vs temperatura de la fullerita sobre la alúmina mostró una fuerte disminución de la conductividad de la fullerita y un aumento de la estabilidad térmica de su banda de valencia, ya que no se observaron cambios significativos en la resistencia de la fullerita en el rango de temperaturas considerado, por lo que el sistema fullerita-alúmina funciona como un material de conductividad (o resistencia) constante, lo que podría ser útil en aplicaciones como fabricación de capacitores o resistencias en circuitos electrónicos. La disminución de la conductividad en sistema fullerita-alúmina, en contraste al fullerita-vidrio, puede deberse a un efecto de la textura como centros de dispersión, que disminuye el camino libre medio de los electrones en la interfaz fullerita-sustrato.

En resumen, el sistema fullerita-aluminio texturizado desarrollado en esta investigación no pudo proporcionar información suficiente sobre el efecto de la fullerita en las RPS para establecer un mecanismo claro de la dinámica entre estos dos materiales. Un estudio más detallado, considerando distintos grosores de película y un mayor grado de pureza del sustrato, podría indicar de manera más precisa los cambios que el  $C_{60}$  produce en las RPS y la posibilidad de manipular estos efectos.

# Bibliografía

- [1] Francisco J. García Vidal y Luis Martín Moreno. «Plasmones superficiales». En: *Investigación y ciencia* **67** (2008).
- [2] Sergey I Bozhevolnyi y col. «Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators». En: *Nature* **440**.7083 (2006), págs. 508-511.
- [3] Harald Ditlbacher y col. «Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons». En: *Applied Physics Letters* **81**.10 (2002), págs. 1762-1764.
- [4] R. González-Campuzano, D. E. Martínez Lara y D. Mendoza. «Lead plasmonics on textured substrates: Pb metafilms». En: *Applied Physics Letters* **117**.3 (2020), pág. 031603.
- [5] R. González-Campuzano, J.M. Saniger y D. Mendoza. «Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and few layer graphene within the UV-IR spectral range». En: *Nanotechnology* **28**.46 (2017), pág. 465704.
- [6] D. E. Martínez Lara. «Transporte electrónico en nanoestructuras de aluminio y el efecto de la interacción con plasmones». Tesis de mtria. IIM-UNAM, 2019.
- [7] Maicol Cárdenas y col. «Estudio de las funciones reflectancia y transmitancia de los plasmones de superficies en la configuración de Kretschmann». En: *MOMENTO* **40** (2010), págs. 30-55.
- [8] Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan y A Basumallick. «Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template». En: *Bulletin of Materials Science* **30**.3 (2007), págs. 271-290.
- [9] Sachiko Ono y Noboru Masuko. «Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum». En: *Surface and Coatings Technology* **169** (2003), págs. 139-142.
- [10] Heinz Raether. *Surface plasmons on smooth surfaces*. Springer, 1988.
- [11] Stefan A Maier y col. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Vol. 1. Springer, 2007.
- [12] SL Ren y col. «Ellipsometric determination of the optical constants of C60 (Buckminsterfullerene) films». En: *Applied physics letters* **59**.21 (1991), págs. 2678-2680.
- [13] Edward D Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Vol. 3. Academic press, 1998.

- [14] Evangelos Th. Papaioannou y col. «Surface plasmons and magneto-optic activity in hexagonal Ni anti-dot arrays». En: *Optics express* **19.24** (2011), págs. 23867-23877.
- [15] Oxana Vasilievna Kharissova y Ubaldo Ortiz Méndez. «La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones». En: *Ciencia UANL* **5.4** (2002).
- [16] H.E. Caicedo-Ortiz, S.T. Perez-Merchancano y E. Santiago-Cortés. «Modelando un punto cuántico: una aproximación pedagógica». En: *Revista Mexicana de Física E* **61.1** (2015), págs. 35-.
- [17] CC Chancey y MCM O'Brien. *The Jahn-Teller effect in C60 and other icosahedral complexes*. Princeton University Press, 1997.
- [18] Roza Nikonova y col. «Thermal Stability of C60 and C70 Fullerites». En: *High Temperature* **59** (2021), págs. 179-183.
- [19] H. Ehrenreich, H.R. Philipp y B. Segall. «Optical properties of aluminum». En: *Physical Review* **132.5** (1963), pág. 1918.
- [20] Horiba Jobin Yvon S.A.S. Application Laboratory Team. «An Ellipsometric Study of the Optical Constants of C60 & C70 Thin Films». En: *Horiba Scientific* (2015).
- [21] Eugene Hecht. *Optics*. Pearson Education India, 2012.
- [22] Doroteo Mendoza, Gonzalo Gonzalez y Roberto Escudero. «Clusters of C60 Molecules». En: *Advanced Materials* **11.1** (1999), págs. 31-33.
- [23] Donald S Bethune y col. «The vibrational Raman spectra of purified solid films of C60 and C70». En: *Chemical Physics Letters* **174.3-4** (1990), págs. 219-222.
- [24] NE Kornienko y col. «Fine band structure of the vibrational spectra of fullerite C 60 and enhancement of intermolecular interaction in high-temperature phase». En: *Optics and Spectroscopy* **109** (2010), págs. 742-752.
- [25] R. González-Campuzano y col. «Excitation of plasmonic resonances within UV-Vis wavelength range using low-purity aluminum nanoconcave arrays». En: *Applied Physics Letters* **113.22** (2018), pág. 221604.
- [26] AI Bayramov y col. «Photoluminescence and optical transitions in C60 fullerene thin films deposited on glass, silicon and porous silicon». En: *Thin Solid Films* **690** (2019), pág. 137566.

Universidad Juarez Autónoma de Tabasco.



*"Donde hacer ciencia, es Básico"*