



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Ciencias

FOTOCONDUCTIVIDAD EN GELES
DE $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

PRESENTA

ALFREDO FRANCO PÉREZ

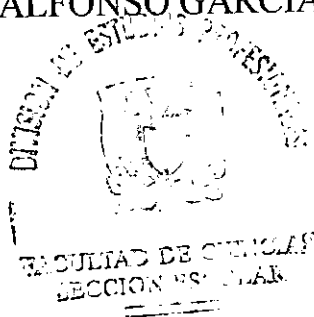
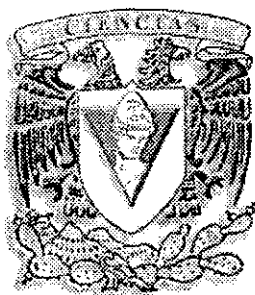
291395
58E162

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

México, D.F.

2001





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Fotoconductividad en geles de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$

realizado por ALFREDO FRANCO PEREZ

con número de cuenta 9650495-6 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO *J. Macedo*

Propietario DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ *R. Ortega M.*

Propietario DR. RAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ *R. Gomez G.*

Suplente M. EN C. FEDERICO GONZALEZ GARCIA *F. Gonzalez*

Suplente DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR *J. Alvarez*

Consejo Departamental de

Patricia Goldstein Menache
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

FOTOCONDUCTIVIDAD EN GELES DE SiO_2 :Rh6G

Este trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Jorge Alfonso García Macedo en las instalaciones del Instituto de Física U.N.A.M., con apoyo del proyecto DGAPA U.N.A.M. IN105196

Índice

I.	Introducción.	3
II.	Marco teórico:	
	1. <i>Proceso sol-gel.</i>	8
	2. <i>Colorantes y absorción óptica.</i>	10
	3. <i>Procesos de conducción.</i>	15
	4. <i>Fotoconducción.</i>	22
III.	Desarrollo experimental:	
	1. <i>Preparación de la muestra.</i>	29
	2. <i>Dispositivo experimental.</i>	30
	3. <i>Metodología.</i>	33
IV.	Resultados:	
	1. <i>Parámetros experimentales.</i>	36
	2. <i>Tablas y gráficas experimentales.</i>	38
	3. <i>Ajuste de datos por regiones.</i>	42
	4. <i>Parámetros calculados.</i>	49
V.	Análisis.	53
VI.	Conclusiones.	62
VII.	Apéndices.	
	1. <i>Reacciones químicas para obtener un gel de SiO₂.</i>	65
	2. <i>Estados energéticos moleculares.</i>	67
	3. <i>Enlaces σ y π.</i>	68
	4. <i>Incertidumbres asociadas.</i>	70
VIII.	Referencias.	72

I. Introducción.

Los materiales amorfos, en general, no son nuevos, sin embargo, sí es nuevo el interés por su estudio científico, prueba de ello es el incremento en el número de artículos cuyo tema central es, precisamente, algún material amorfo. Este incremento se debe, en gran medida, a que en muchos de estos materiales existe un gran potencial de desarrollo tecnológico [1].

La física fundamental que se encuentra tras los materiales amorfos es de gran interés, por ejemplo, no se puede entender que un vidrio, amorfo, sea transparente en términos en que se explica la transparencia de materiales cristalinos, es decir, en términos de la teoría de bandas, ya que éstas dependen de manera importante de la periodicidad atómica del material.

Igualmente interesantes se vuelven los cambios en las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales amorfos (como pueden ser vidrios y plásticos) cuando se encuentran contaminados con moléculas orgánicas y/o metálicas, pues las moléculas no están sujetas a tantas restricciones como en un cristal. Un ejemplo es el incremento en la estabilidad luminiscente de los colorantes láser dentro de matrices sólidas preparadas mediante el proceso sol-gel [2,3].

El proceso sol-gel permite obtener materiales amorfos a temperatura ambiente a partir de una fase líquida, lo cual facilita la elaboración de películas y la incorporación de moléculas orgánicas que puedan modificar drásticamente su comportamiento óptico y eléctrico, sin que éstas formen parte estructural de la matriz inorgánica. El estudio de tales materiales es sumamente interesante, sobre todo cuando las moléculas contaminantes son colorantes láser (como la *Rodamina 6G* - *Rh6G* -), ya que permiten aplicaciones en óptica no lineal para la región visible del espectro electromagnético, tales como la generación de armónicos, el mezclado de ondas y la holografía [4].

Independientemente del tipo de moléculas orgánicas que se incorporen a una matriz inorgánica, el estudio de sus propiedades eléctricas y la determinación de parámetros de transporte con sentido físico sienta las bases para el desarrollo de una nueva tecnología de semiconductores: los semiconductores orgánicos.

Puesto que un gel es un material amorfo y que las moléculas orgánicas están compuestas de muchos átomos, el trabajo teórico en detalle es sumamente complejo y escaso, e igualmente difícil se vuelve el poder controlar las variables que permitan llevar a cabo un experimento del que se pueda obtener información física confiable. A pesar de las dificultades mencionadas, este tipo de materiales son usados ya, en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas entre las que destacan anticorrosivos, capacitores de diversas características, recubrimientos antiestáticos, blindaje electromagnético, vidrios y plásticos con una transmitancia óptica modulable, transistores, diodos emisores de luz, láseres, pantallas planas de televisión, celdas solares y materiales para xerografía [5-8].

* La mayor parte de trabajo realizado existe con relación a cristales y a polímeros, en ellos nos basamos para el presente trabajo, dada la falta de información respecto de los materiales sol-gel.

Muchas de las aplicaciones mencionadas se sustentan en la respuesta combinada de las propiedades ópticas y electrónicas de geles contaminados con moléculas orgánicas, propiedades que pueden estudiarse mediante la técnica experimental de fotoconducción estacionaria para voltajes D.C., en la cual se ilumina una muestra de material y se le aplica un voltaje directo para después medir la corriente eléctrica estacionaria obtenida.

El presente trabajo consiste pues, en la obtención de corrientes estacionarias en geles de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$ y de SiO_2 , como función del voltaje directo y de la longitud de onda de iluminación aplicados al material, así como en el manejo y la interpretación física de los resultados, en términos de parámetros de transporte eléctrico.

Es de destacarse la existencia de cambios drásticos entre el comportamiento de un gel contaminado y de uno que no lo está, así como la descripción que puede lograrse de sus gráficas de densidad de corriente contra campo eléctrico aplicado en el material, a partir de fenómenos físicos ya conocidos.

Esta tesis abre un camino para el conocimiento del comportamiento eléctrico en un material sol-gel de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$, dada la buena evidencia experimental y su buen ajuste fenomenológico.

En el capítulo II se exponen las bases de la elaboración de un material mediante el proceso sol-gel, las características electrónicas y ópticas de los colorantes láser y los posibles procesos de conducción eléctrica en un material.

En el capítulo III se indica la forma en que se realizaron los experimentos, mientras que en el capítulo IV se muestran los resultados obtenidos.

En el capítulo IV se analizan físicamente los datos experimentales y se propone un mecanismo fenomenológico de conducción eléctrica que los describa.

Por último, en el capítulo VI aparecen las conclusiones obtenidas a partir de los resultados experimentales y su análisis.

II. Marco teórico.

Es importante conocer las características de los materiales que son objetos de estudio. En este caso se trata de geles de SiO_2 puros o contaminados con el colorante láser *Rodamina 6G*. Los geles fueron elaborados mediante el método sol-gel, del cual se brinda un panorama general en esta sección. También se exponen las características físicas principales de los colorantes láser, y en general, de los colorantes orgánicos. Además, se proporciona una descripción de los posibles procesos de conducción que ocurren en los materiales contaminados cuando se encuentran en la oscuridad o se les ilumina con luz de una determinada longitud de onda. Es conveniente tener presentes a estos procesos de conducción, ya que el trabajo experimental de la tesis consiste en la medición de corrientes eléctricas a través de algunas muestras de geles cuando se les ilumina con luz cuasimonocromática y se les aplica un voltaje directo.

1. Proceso sol-gel.

El proceso sol-gel es una técnica de reciente auge dado su gran potencial de desarrollo tecnológico que permite obtener materiales amorfos, incluso en forma de películas delgadas.

Este método es de gran utilidad cuando se trata de lograr una mezcla homogénea de compuestos que a alta temperatura son sumamente viscosos, o simplemente cuando se quiere lograr un material vítreo en el que se encuentren inmersos componentes que no soporten temperaturas altas (mayores a 200°C), como pueden ser las moléculas orgánicas (en particular la Rodamina 6G).

Existen dos caminos distintos para obtener un material amorfo mediante el proceso sol-gel (los cuales tienen como característica fundamental el poder obtener un vidrio - SiO₂ amorfo - sin tener que llegar a su temperatura de fusión [9]), que se distinguen entre sí por los materiales empleados como componentes iniciales o precursores, a saber [1]:

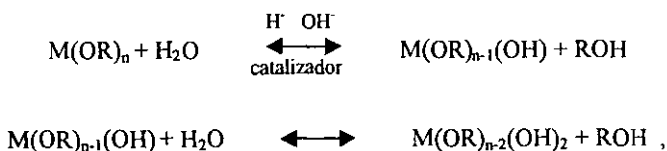
a) Agregando soluciones acuosas a un material inorgánico hasta lograr una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, es decir, una suspensión de partículas sólidas cuyo intervalo de separación dentro de un líquido puede ir de 1 a 1000 nm. (sol), de forma tal que las fuerzas dominantes entre las partículas son las de corto alcance [10]. Posteriormente se deja secar, para que se evapore la fase acuosa, hasta lograr la densidad deseada. A este camino se le conoce como vía acuosa.

b) Logrando que se dé la hidrólisis y polimerización (un polímero es una molécula formada por miles de moléculas más elementales) entre mezclas de compuestos organometálicos, que se distinguen por enlaces directos entre carbono y metaloide, y por no poseer enlaces entre carbono y oxígeno. Y posteriormente dejando secar. A este camino se le conoce como vía alcóxida.

Una combinación de ambos procesos permite la obtención de un material híbrido, es decir, de una matriz sólida inorgánica que contiene moléculas orgánicas sin que éstas formen parte de la matriz, como es el caso de un gel contaminado (ejemplo: SiO₂:Rh6G).

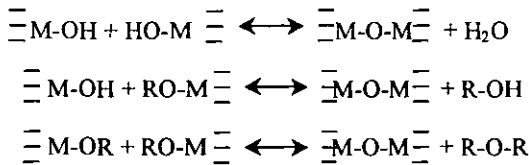
Antes del proceso de secado tienen lugar tres fenómenos, conocidos como hidrólisis, condensación y polimerización.

La hidrólisis se puede visualizar de la siguiente manera: si el precursor puede escribirse químicamente de la forma M(OR)_n, entonces se presentan reacciones químicas como las que a continuación se muestran:



donde R representa a los grupos químicos "alquilo", M es un metaloide (el usado en las muestras de esta tesis es "Si"), OH es el radical "hidroxil" y ROH es un alcohol. El catalizador empleado en la preparación de las muestras estudiadas es HF, mientras que el precursor usado es TEOS (tetraetilortosilicato) y se usa CH₃CH₂OH (alcohol etílico) como disolvente.

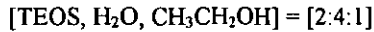
Durante la condensación se dan reacciones químicas como las siguientes:



donde los "-" representan enlaces químicos. Nótese que la unión de varios grupos M-O-M entre sí da lugar a un polímero, a esta etapa se le conoce como polimerización, y forma a la red estructural del material (matriz), que no necesariamente es cristalina.

Durante el secado se evaporan los compuestos que no forman parte de la matriz polimérica, con lo cual se encoge el material hasta que las regiones que ocupaban los grupos no poliméricos adquieren un radio inferior a 1 μm. [10]; a estas regiones se les conoce como poros, y en ellos quedan atrapadas las moléculas contaminantes, sin formar parte estructural de la matriz.

Las muestras estudiadas en esta tesis fueron elaboradas usando la siguiente relación molar:



agregando primero el TEOS y el CH₃CH₂OH para posteriormente incorporar el agua y ácido fluorhídrico como catalizador. La mezcla se agita y se agrega el dopante en la cantidad deseada (durante la agitación se da el proceso de condensación).

Algunas de las ventajas que presenta el proceso sol-gel sobre otros posibles métodos de elaboración son: la obtención de materiales sumamente homogéneos y puros, la baja temperatura de preparación (lo cual permite el empleo de moléculas orgánicas y evita la contaminación del material por reacciones con los recipientes o con el aire), la facilidad de elaborar fibras y películas, e incluso la obtención de nuevas fases cristalinas en nuevos materiales no cristalinos. Sin embargo, el proceso sol-gel presenta como inconvenientes el hecho de que en el gel quedan residuos de los grupos hydroxyl y de carbón, el alto costo de los compuestos, los largos tiempos de elaboración, la notable disminución en el volumen del material, la dificultad en la producción de muestras de gran tamaño y lo peligrosas que resultan para la salud algunas de las soluciones que se llegan a emplear en este proceso [9].

* Las reacciones químicas que se siguen para la obtención de un gel de SiO₂ aparecen en el apéndice 1.

2. Colorantes láser y absorción óptica.

Por colorantes láser se entiende a aquellos colorantes que son capaces de emitir luz láser en una longitud de onda perteneciente a la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro electromagnético cuando se les ilumina con luz láser de otra longitud de onda. Estos colorantes permiten pues, tener láseres fácilmente entonables en un amplio intervalo de longitudes de onda.

Los colorantes láser pueden utilizarse en fase líquida, sólida o gaseosa, lo cual permite controlar su concentración y la absorción que presentan ante cierta longitud de onda [11].

Estos colorantes están constituidos de moléculas orgánicas u organometálicas, pero siempre la parte orgánica del colorante es la que determina sus propiedades ópticas; propiedades que suelen estudiarse mediante espectroscopía de fluorescencia y de absorción.

En el presente trabajo se prestó atención al espectro de absorción de las muestras, con la finalidad de relacionarlo con la generación de portadores de carga eléctrica. Así, esperamos que al iluminar las muestras con luz de la longitud de onda en la que presentan mayor absorción, también exista una mayor conducción eléctrica ante un mismo campo eléctrico aplicado.

Un espectrómetro de absorción es un instrumento que mide la cantidad de luz absorbida por algún material cuando se le ilumina con diversas longitudes de onda o, en otras palabras, obtiene el espectro de absorción de algún material. Los espectros de absorción suelen mostrarse en gráficas de *densidad óptica (O.D.) vs. longitud de onda de iluminación*, sin embargo, tiene más sentido físico hablar de los *coeficientes de absorción (a)* y de la *energía de los fotones (hc/λ) con que se ilumina* al material (este último parámetro indica qué tan separados, energéticamente, se encuentran los estados base E_1 de los estados excitados E_2 de los electrones del material). En la figura 1 se muestra esquemáticamente (a) como mide un espectrofotómetro la cantidad de luz absorbida por un material, y (b) cómo los fotones absorbidos excitan a los electrones del material, llevándolos a un estado energía $E_1 + hc/\lambda$.

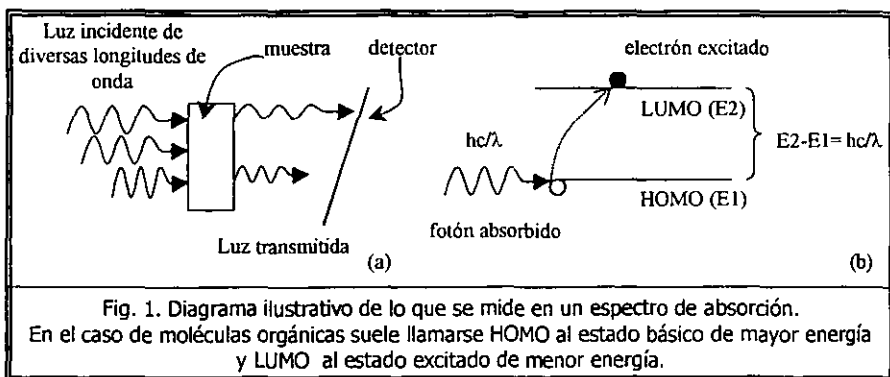


Fig. 1. Diagrama ilustrativo de lo que se mide en un espectro de absorción. En el caso de moléculas orgánicas suele llamarse HOMO al estado básico de mayor energía y LUMO al estado excitado de menor energía.

La densidad óptica es un parámetro que surge de hacer las siguientes consideraciones:

Supóngase que a algún material se le ilumina con luz de intensidad I_0 , entonces el material va a dejar pasar una cantidad de luz menor que la inicial, ya que una parte la refleja y otra parte la absorbe. Ahora bien, la intensidad de toda onda electromagnética tras incidir en un medio material cualquiera, queda descrita en términos de la longitud d que recorre dentro del material, de la siguiente manera (ley de Lambert-Beer) [5]:

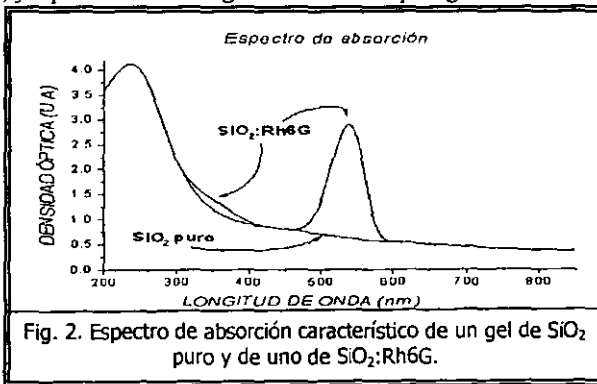
$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}, \tag{II.1}$$

donde I_1 es la intensidad de luz que logra penetrar al material, esto es, la luz no reflejada ($I_1 = I_0 (1-R^2)$, con R como coeficiente de reflexión), y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción o absorbancia, el cual depende de la longitud de onda de iluminación. Si se hace la comparación entre la luz que ingresa al material y la que sale de él se obtiene un valor adimensional que cuantitativamente indica qué tanto absorbe el material para una determinada longitud de onda; por cuestiones de escala suele trabajarse con el logaritmo en base 10 de dicho valor. A este nuevo parámetro se le conoce como la densidad óptica del material $O.D.$, y sus unidades más usuales son las de cm^{-1} . La ecuación II.2 nos da la expresión matemática para la densidad óptica:

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e). \tag{II.2}$$

Tomando a d como el espesor del material se puede obtener, de los espectros de absorción, la absorbancia para cada longitud de onda.

Así puede conocerse la absorbancia de un gel de SiO_2 puro y la absorbancia de un gel de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$. Conocer la absorbancia de la molécula Rodamina 6G no es tan directo, lo que se hace es restarle a la densidad óptica del gel contaminado la densidad óptica del gel puro, y el resultado debe ser la densidad óptica del colorante, entonces puede emplearse de nuevo la ecuación II.2 para conocer la absorbancia del colorante. La figura 2 muestra el espectro de absorción típico de un gel de SiO_2 puro y el de un gel de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$. La diferencia entre los dos espectros depende exclusivamente del contaminante, ya que la matriz inorgánica interviene por igual en los dos materiales.



En el caso de los colorantes láser, la absorción de luz puede entenderse en términos de un modelo cuántico sumamente simplificado, dada la estructura electrónica que presentan estos colorantes [8,11].

Los compuestos orgánicos son, en general, hidrocarburos y sus derivados. Suelen clasificarse en saturados e insaturados, de los cuales los segundos contienen al menos un enlace doble o triple (como ocurre en los colorantes láser), que les dan características químicas, ópticas, espectroscópicas y electrónicas sumamente especiales; por ejemplo, les permite absorber luz en la región visible del espectro electromagnético (los colorantes sin enlaces dobles ni triples suelen absorber luz por debajo de los 160 nm., longitud de onda a la cual va asociada una energía capaz de disociar la mayoría de los enlaces químicos) [11].

Los compuestos saturados presentan enlaces σ entre los átomos de carbono. Los enlaces σ se caracterizan por tener simetría rotacional respecto del eje que une a los núcleos de los átomos enlazados. Por su parte, los compuestos insaturados, además de presentar enlaces σ , tienen enlaces π , los cuales se deben al traslape lateral de las funciones de onda de electrones π , cuya función de onda presenta un nodo en el núcleo de los átomos de carbono y simetría rotacional respecto de un eje que pase por el núcleo del átomo y perpendicular al único plano que subtienden los enlaces σ . Los electrones de los enlaces π no están localizados en regiones determinadas de la molécula como los electrones de los enlaces σ , lo cual permite que sus electrones estén *deslocalizados* y puedan desplazarse por la molécula, dando lugar a propiedades eléctricas interesantes. En general un enlace formado por uno σ y uno π se conoce como enlace doble. Para más detalle de estos enlaces recurrir al apéndice 3.

En la figura 3 se muestran esquemas de (a) un enlace π entre dos átomos de carbono, (b) los enlaces σ entre varios átomos de carbono y (c) las regiones en que se distribuyen los electrones de los enlaces.

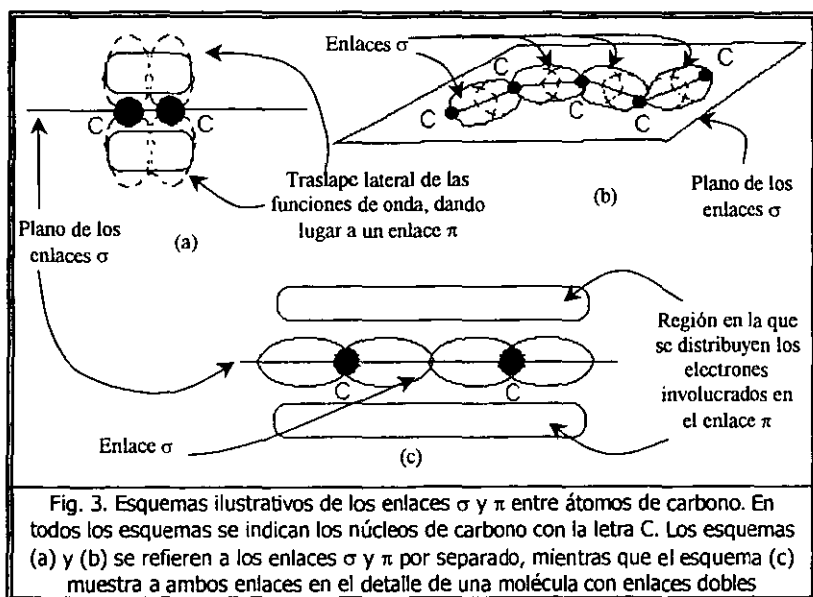
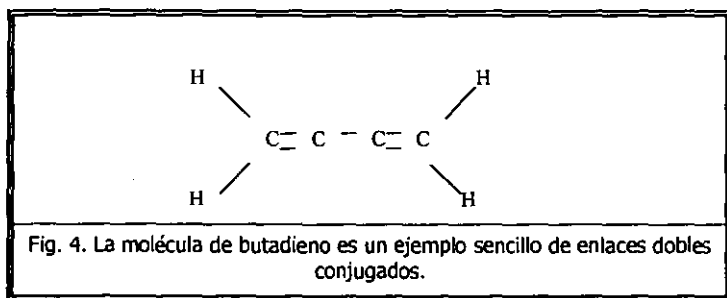
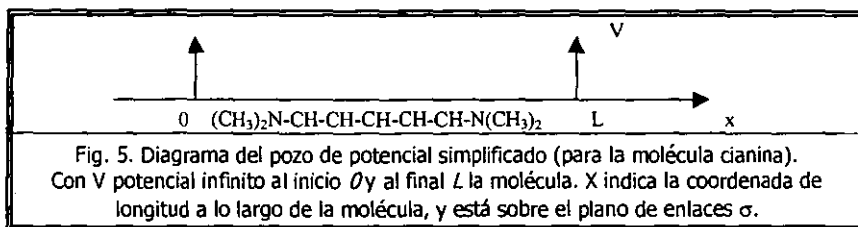


Fig. 3. Esquemas ilustrativos de los enlaces σ y π entre átomos de carbono. En todos los esquemas se indican los núcleos de carbono con la letra C. Los esquemas (a) y (b) se refieren a los enlaces σ y π por separado, mientras que el esquema (c) muestra a ambos enlaces en el detalle de una molécula con enlaces dobles

Si dos enlaces dobles se encuentran separados por un enlace sencillo, el par de enlaces dobles son llamados "enlaces dobles conjugados". Los compuestos con enlaces dobles conjugados (como los que poseen una gran variedad de polímeros conductivos y de moléculas que intervienen en diversos fenómenos biológicos), suelen presentar absorción óptica ante longitudes de onda superiores a los 200 nm. Por lo que un colorante láser debe ser un compuesto formado por moléculas orgánicas que posean enlaces dobles conjugados [11]. La molécula de butadieno es un caso sencillo de una molécula con enlaces dobles conjugados, su estructura química aparece en la figura 4.



Así pues, el modelo cuántico que se propone para describir la absorción de luz en los colorantes láser se basa en el hecho de que las moléculas con enlaces dobles conjugados son planas, con todos los electrones σ formando enlaces sobre un único plano en el se encuentran los núcleos de los átomos de carbono, y en el hecho de que los electrones π están deslocalizados, fuera del plano de los núcleos de carbono, pero restringidos, en principio, a permanecer en la molécula. Todos los electrones π se encuentran a una misma distancia promedio del plano de la molécula, y como pueden acceder a cualquier región a lo largo de la molécula, puede suponerse que cada electrón π percibe un mismo potencial electrostático por parte de los núcleos atómicos. Así que puede considerarse a la molécula como un pozo de potencial de longitud L (longitud de la molécula) con electrones libres dentro del pozo. La figura 5 esquematiza el pozo de potencial para una molécula en particular.



Considerando el sistema de electrones libres mencionado, se llega a que la energía del n -ésimo estado de un electrón π en un colorante debe estar dada por:

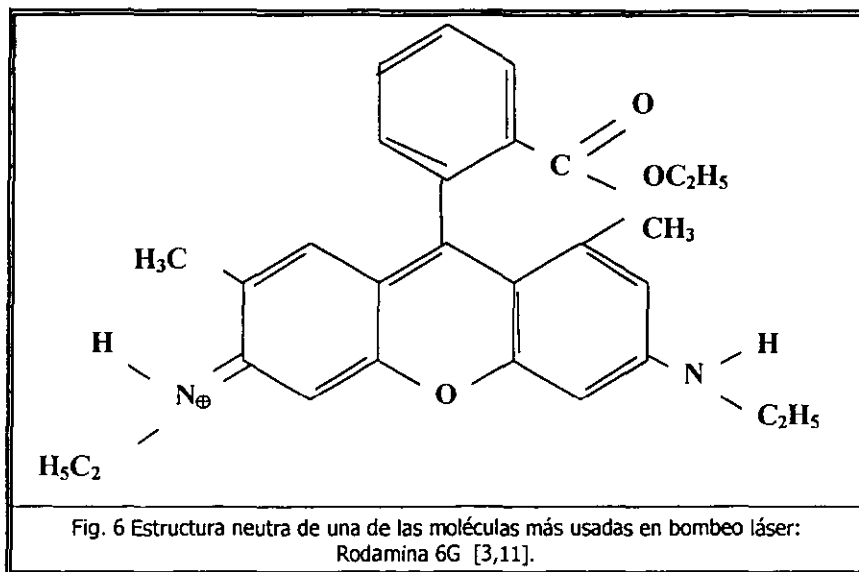
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad (II.3)$$

con h la constante de Planck, m la masa del electrón, y n el número cuántico, dado por el número de antinodos de la función asociada a cada energía. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada estado, en este tipo de potencial, puede estar ocupado por, a lo más, dos electrones (según sea su número cuántico de spin), así que si se tienen N electrones, entonces se tienen ocupados $n=N/2$ niveles energéticos posibles en el pozo; y también puede considerarse que la absorción de un fotón de energía $\Delta E=hc/\lambda$, puede llevar a un electrón del estado básico de energía a un estado desocupado (excitado), pudiéndose así hacer una estimación, en primera aproximación, de las longitudes de onda que han de ser absorbidas por el colorante, por medio de la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N+1} \quad (\text{II.4})$$

Nótese que la longitud de onda va a depender exclusivamente del número de electrones π y de la longitud de la molécula [8,11].

Evidentemente el modelo propuesto es muy simplificado, pero permite estimar el comportamiento que se espera de los colorantes. A partir de perturbaciones al pozo de potencial usado es posible encontrar con mayor precisión las longitudes de onda que son absorbidas por las moléculas; tales perturbaciones no son sencillas de proponer dada la diversidad en la geometría de las moléculas y la cantidad de átomos que las componen. Aún más complicada resulta la descripción macroscópica de la absorción óptica de los colorantes, pues estos se encuentran inmersos en un medio (e.g. un gel), por ejemplo, el pH de dicho medio modifica a las moléculas polarizándolas; puede entonces, hablarse de un mismo colorante pero con distintas formas: iónicas (aniónica o catiónica) o neutras, según sea el medio en el que se encuentre [3,11].



3. Procesos de conducción.

Como ya se mencionó, una característica de los electrones π , cuando forman parte de enlaces dobles conjugados, radica en su deslocalización, esto es, en su libertad de pasar de un enlace π a otro sin más restricción que la de mantener la forma de la molécula. La deslocalización permite la existencia de una especie de "nube electrónica" alrededor de los átomos de la molécula, cuyos electrones pueden de moverse de uno a otro átomo con enlace π (que generalmente son los de carbono). Tal deslocalización permite hacer la simplificación de electrones libres sujetos a un potencial, en el modelo ya descrito para la absorción óptica. Es de notarse que la poca localización de estos electrones puede propagar fácilmente cualquier alteración óptica y eléctrica a través del material.

Contaminar a un material amorfo con colorantes orgánicos difiere bastante de contaminar un material cristalino con un elemento compatible con la estructura de la red, de manera tal que existan electrones no asociados a la red, que pueden moverse por todo el material. En este último caso, debido a la periodicidad atómica, se puede hablar de bandas de estados (de conducción, de valencia y prohibidas) para los electrones, pero para materiales amorfos esto no es posible. Aunque sí puede decirse que los electrones de las moléculas orgánicas poseen un máximo estado cuántico molecular ocupado (*HOMO* - Highest Occupied Molecular Orbital -) y un mínimo estado cuántico molecular excitado o con posibilidades de ocuparse (*LUMO* - Lowest Unoccupied Molecular Orbital -), separados por una brecha de energía prohibida.

Considerando el modelo simplificado del pozo de potencial, el valor de la brecha de energía prohibida disminuye conforme aumenta el tamaño de la molécula, lo cual da lugar a que si se tienen muchas moléculas similares entonces debe considerarse un pozo de mayor longitud y en consecuencia los estados cuánticos base y excitado quedan separados por una brecha energética de menor magnitud, lográndose una mayor ocupación de los estados excitados y con ello una mejor conductividad en el material (mientras más cercanas estén entre sí las moléculas, mayor es la conductividad). En la figura 7 se muestran los órdenes de magnitud, en siemens por metro, de la conductividad que se logra en polímeros conjugados con cadenas moleculares de diversa longitud.

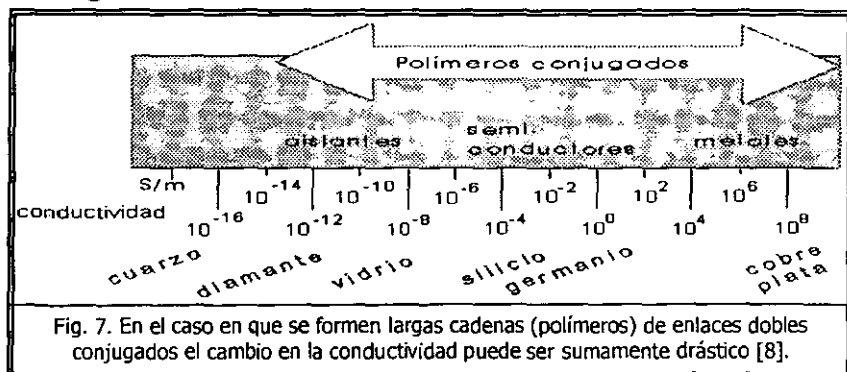


Fig. 7. En el caso en que se formen largas cadenas (polímeros) de enlaces dobles conjugados el cambio en la conductividad puede ser sumamente drástico [8].

Los materiales contaminados, tanto cristalinos como amorfos, son bien descritos por la *ley de Ohm* para un cierto intervalo de campo eléctrico. La *ley de Ohm* matemáticamente es una función lineal de la siguiente forma:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} , \quad (II.5)$$

donde J es la densidad de corriente (corriente eléctrica por unidad de área perpendicular al vector asociado a J), σ es la conductividad del material (que se relaciona con la resistencia eléctrica mediante $R=d/(A\sigma)$, con d longitud del material y A área de los electrodos en el material) y E es el campo eléctrico (relacionado con el voltaje aplicado al material V mediante $E=V/d$).

Esta relación surge del modelo de Drude, que consiste en suponer que al aplicar un campo eléctrico a algún metal, los electrones se mueven, en promedio, en la misma dirección del campo, según la siguiente ecuación de Newton:

$$m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = q \vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v}(t) , \quad (II.6)$$

con m la masa efectiva de un electrón (el ambiente que le rodea influye para que sienta una fuerza equivalente a la que percibiría si tuviera otra masa), q la carga eléctrica de un electrón y $(m\nu/\tau)$ un término que indica la oposición del metal al movimiento de los electrones, donde ν es la velocidad de deriva de un electrón y τ es el tiempo que existe entre cada una de las colisiones que el electrón sufre conforme avanza. Considerando un comportamiento estacionario, es decir, que no hay aceleración, de la ecuación diferencial se obtiene que ν es la velocidad máxima que puede adquirir el electrón en el material y tiene un valor de:

$$\vec{v} = \frac{\tau q}{m} \vec{E} = \mu \vec{E} , \quad (II.7)$$

donde a μ se le conoce como la movilidad del portador de carga en el material. También se tiene que la densidad de corriente se puede expresar en términos de la densidad de portadores de carga eléctrica n (que en particular pueden ser electrones), de la manera siguiente:

$$\vec{J} = qn \vec{v} = \frac{n\tau q^2}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E} . \quad (II.8)$$

Considerando la existencia de "huecos" que contribuyan a la conducción eléctrica la ecuación anterior resulta ser (p es la densidad de huecos y μ_p su movilidad):

$$\vec{J} = q(n\mu_n + p\mu_p) \vec{E} . \quad (II.9)$$

No todos los materiales obedecen la ley de Ohm para cualquier valor del campo eléctrico, en particular los materiales contaminados presentan una región en la cual los contaminantes ceden portadores de carga que mejoran la conducción eléctrica, es decir, la densidad de portadores también es función del campo eléctrico, como se puede deducir de las gráficas presentadas en la figura 8.

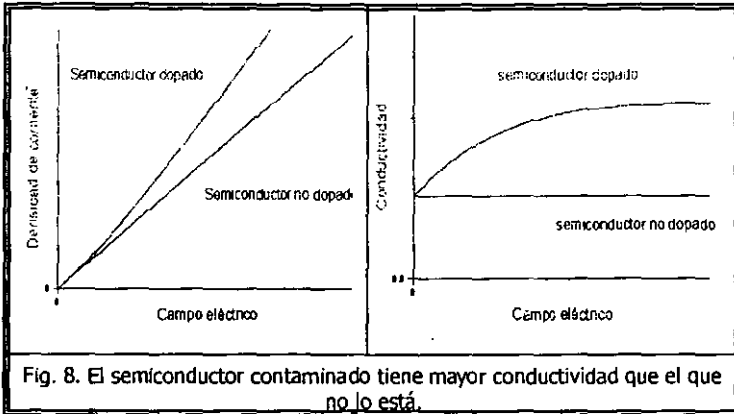


Fig. 8. El semiconductor contaminado tiene mayor conductividad que el que no lo está.

Conforme el campo eléctrico se vuelve mayor, la gráfica de densidad de corriente contra campo eléctrico puede dejar de ser lineal, es decir, se deja de cumplir la ley de Ohm, esto debido a que los portadores de carga sufren dispersión gracias a que el campo es lo suficientemente intenso como para hacerlos interactuar con el medio material que les rodea. Por lo que se puede hablar de que la relación de densidad de corriente con el campo eléctrico se vuelve sublineal o superlineal o más compleja, al incrementarse el campo, dependiendo del proceso de dispersión que domine en el fenómeno eléctrico. Esta pérdida de linealidad conforme se incrementa el campo eléctrico puede describirse dejando de considerar a la movilidad de los portadores de carga como una constante [13].

Shockley y Ryder, en 1951, fueron los primeros en detectar experimentalmente procesos eléctricos de corriente directa (d.c.) no óhmicos en semiconductores (en su caso, cristalinos), aunque tiempo antes se había explorado teóricamente la posibilidad de tales procesos [13].

Al incrementarse el campo eléctrico los portadores de carga ganan energía cinética, lo cual los hace sufrir cada vez más colisiones con los átomos que forman a la matriz del material y en consecuencia cada vez pierden más de la energía que adquieren por el campo eléctrico aplicado. Se dice que se ha llegado a un estado estacionario cuando la energía ganada por los portadores de carga se balancea con la energía perdida por la interacción con la matriz [13]. Los procesos de dispersión que pueden dar lugar a pérdidas de energía cinética de los portadores de carga son variados, sin embargo, en las regiones del material en que se pierde energía se dice que existen "trampas" (centros o defectos fijos en alguna posición del material que sujetan a algún o algunos portadores de carga) que impiden el comportamiento óhmico del material. Entre otros procesos de

dispersión, pueden mencionarse la interacción portador-fonón, la interacción coulombica de los portadores y las trampas, la formación de regiones de depauperada, la liberación de portadores atrapados, la interacción portador-portador, la generación de iones y dipolos, la diferencia de energías entre los portadores y los contactos eléctricos, la dispersión térmica y la superposición de las funciones de onda de los electrones en función del ordenamiento del material [1, 5, 12-16].

Ahora bien, los procesos de dispersión mencionados pueden apreciarse ante campos eléctricos elevados en diversos materiales, pero en los dieléctricos (como lo son los geles empleados para esta tesis) los procesos dispersivos se vuelven muy evidentes. Que se dé uno u otro proceso depende en gran medida de la manera en que se conduce corriente eléctrica a través del material, que entre otras puede ser una o alguna combinación de las que a continuación se mencionan: conducción iónica, electrónica, por salto (hopping), por efecto túnel, por polarización o por impurezas en el material [1, 5, 8, 12, 15-20].

El presente trabajo no abunda en los distintos procesos de conducción y dispersión que existen, ya que se pretende describir físicamente, de manera original, a los resultados experimentales obtenidos y no ubicarlos como parte de algún proceso ya reportado, dado que para los geles contaminados con colorantes orgánicos no existe un proceso determinante, ni mucha información sobre ellos; incluso para un mismo tipo de resultados experimentales, se reportan varias soluciones distintas [1, 5, 8, 12, 15-20].

Independientemente del proceso de conducción que predomine en un semiconductor, pueden clasificarse en dos, según si el tiempo de vida de sus portadores de carga τ_0 es mayor o menor que el tiempo de relajación dieléctrica del material τ_d . Los semiconductores con $\tau_0 > \tau_d$ (semiconductores de tiempo de vida) ya han sido sumamente estudiados, como son el caso del germanio y del silicio. En cambio, los semiconductores con $\tau_0 < \tau_d$ (semiconductores de relajación), como el GaAs (semiconductor compuesto), el antraceno (semiconductor orgánico) y semiconductores amorfos (vidrios) no lo han sido tanto [12].

El tiempo de vida indica el tiempo promedio en el que puede transportarse una carga eléctrica de un lugar a otro sin que se llegue a recombinar, es decir, sin que llegue a quedar sujeta a una "trampa". En cambio, el tiempo de relajación indica qué tan rápido se da la relajación dieléctrica en un material, esto es, que si se aplica un campo eléctrico al material el tiempo de relajación permite estimar el tiempo en el que el material va a llegar a su estado estacionario (estado en el cual ya no se detectan cambios en la densidad de corriente para un campo eléctrico fijo). Así, puede considerarse que al aplicarle un campo eléctrico, en caras opuestas, a una muestra semiconductor, se obtiene un capacitor imperfecto, pues el semiconductor tiene una conductividad σ distinta de cero. El capacitor tendrá una capacitancia igual a:

$$C = \frac{q}{V} = \epsilon \frac{A}{d}, \quad (II.10)$$

donde A es el área de los electrodos, d es la longitud del semiconductor, ϵ es la permitividad del material, q la carga eléctrica y V el voltaje que se aplica.

Como la corriente eléctrica en un material está dada por el cambio de cargas eléctricas, alguna región del material, respecto de cambios en el tiempo, al derivar la carga respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{q}{C} = V = R \frac{dq(t)}{dt} = \frac{1}{\sigma A} \frac{dq(t)}{dt} \quad (II.11)$$

Resolviendo esta ecuación para la carga eléctrica como función del tiempo, se puede deducir la corriente eléctrica en el capacitor como función del tiempo, la cual está dada por:

$$I(t) = \sigma A E e^{-\frac{\sigma}{\epsilon} t} \quad (II.12)$$

en donde a ϵ/σ se le conoce como el tiempo de relajación dieléctrica del semiconductor (τ_d).

Por lo que para obtener la corriente eléctrica estacionaria debe esperarse un tiempo $\tau_d = \epsilon/\sigma$ (ϵ incorpora a la interacción coulombica dentro del material y σ al número y movilidad de los portadores de carga) a que las corrientes espúreas desaparezcan y queden tan sólo las debidas al transporte de carga eléctrica dentro del material. Mientras mayor sea τ_d más tiempo hay que esperar para llegar al estado estacionario, en el caso de los experimentos realizados para el presente trabajo no se llevó un control detallado del tiempo de relajación dieléctrica, pero si se observó que se llega al estado estacionario en tiempos de alrededor de 50 minutos, tiempo mucho mayor que el tiempo de vida de cualquier portador de carga, por lo que puede decirse que se trabajó con semiconductores de relajación o de muy baja conductividad. Es de hacerse notar que en semiconductores de relajación generalmente se tiene una relación sublineal entre la densidad de corriente y el campo eléctrico (debido al acumulamiento de cargas espúreas que dan lugar a una zona de depauperada), e incluso se llega a tener una resistencia eléctrica diferencial negativa [12].

Los materiales conductores "aterrizados" no se polarizan al aplicarles un campo eléctrico, pero los dieléctricos, y en particular los geles contaminados orgánicamente, distan mucho de ser conductores, por lo que ante un campo eléctrico externo tienden a reacomodar sus cargas eléctricas de manera tal que generan un campo que se opone al aplicado externamente. Dentro de todos los procesos de polarización que se pueden dar en un material dieléctrico, uno es de sumo interés para el estudio de los geles contaminados con moléculas orgánicas. Este proceso es descrito mediante el modelo de moléculas polares de Langevin-Debye, el cual consiste en suponer moléculas circulares,

* Una manera alternativa de obtener el tiempo de relajación dieléctrica es considerando el tiempo para el cual una cierta cantidad de cargas pueden lograr una determinada corriente eléctrica, empleando la ley de Gauss:

$$I = \oint \vec{J} \cdot \vec{n} da = \oint \sigma \vec{E} \cdot \vec{n} da \Rightarrow \frac{I}{\sigma} = \oint \vec{E} \cdot \vec{n} da = \frac{q}{\epsilon} \Rightarrow \frac{\epsilon}{\sigma} = \frac{q}{I} \quad (II.13)$$

sin interacción entre ellas, con un momento dipolar permanente (debido a la geometría que guardan las cargas eléctricas de la molécula los centros de carga positiva y negativa no coinciden) y libres de orientarse en cualquier dirección (como ocurre con las moléculas inmersas en un gel, que no forman parte estructural del material, sino que están confinadas a un "poro").

La polarización se define como la densidad de momentos dipolares. Si los dipolos están orientados al azar, la polarización debe tender a ser cero, pero si se le aplica un campo eléctrico al medio material, cada dipolo experimenta una torca que los trata de alinear. Y si el campo eléctrico externo es suficientemente intenso es posible alinear todos los dipolos, logrando una polarización de saturación; es decir, que si hay N dipolos (con momento dipolar p_m) por unidad de volumen se consigue una polarización descrita por:

$$\vec{P} = N \vec{p}_m . \quad (\text{II.14})$$

El campo eléctrico generado por la polarización, y que se opone al campo externo, está determinado por:

$$\vec{E} = \frac{\vec{P}}{\epsilon} . \quad (\text{II.15})$$

Ahora bien, la energía térmica kT (con k constante de Boltzmann, y T temperatura absoluta) de las moléculas tiende a desorientarlas, mientras que la energía potencial de los dipolos $-p_0 E_m \cos\theta$, debida al campo externo, tiende a mantenerlas orientadas. Por lo que el momento dipolar promedio efectivo, de los dipolos (moléculas), a lo largo del campo eléctrico externo queda dado por:

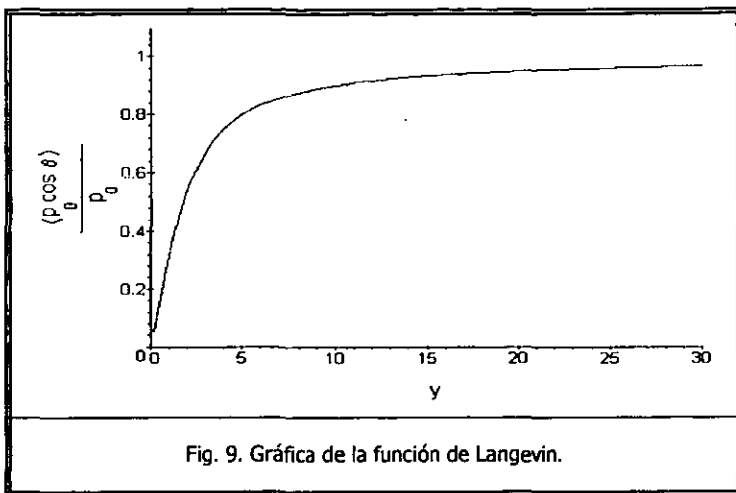
$$\langle p_0 \cos\theta \rangle = \frac{\int p_0 \cos\theta e^{p_0 E_m \cos\theta / kT} d\Omega}{\int e^{p_0 E_m \cos\theta / kT} d\Omega} , \quad (\text{II.16})$$

donde $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido (resultado de considerar, por igual, todas las posibles orientaciones de una molécula). Si se toma por cambio de variable $y = p_0 E_m / kT$, entonces el resultado de la ecuación anterior queda expresada como una ecuación de Langevin, de la siguiente forma [21]:

$$\langle p_0 \cos\theta \rangle = p_0 \left(\coth y - \frac{1}{y} \right) . \quad (\text{II.17})$$

Al dividirse la ecuación (II.17) entre la permitividad ϵ del material y multiplicarse por el número de dipolos N , se obtiene el campo que se opone al externo dentro del material, quedando un campo efectivo local, inferior al aplicado externamente.

La figura 9 muestra el comportamiento normalizado de la ecuación (II.17); nótese que la gráfica tiende a una máxima polarización conforme se incrementa el campo eléctrico, gracias a que el dipolo tiende a estar antiparalelo al campo.



4. Fotoconducción.

Los procesos responsables de los fenómenos generados gracias a la absorción o emisión de luz en un sólido son generalmente conocidos como procesos fotoelectrónicos, los cuales suelen clasificarse en tres grandes grupos: fotoconductorivo (cambios de conductividad en un material ante la absorción de luz), fotoemisorivo (emisión de luz tras absorber luz) y fotovoltaico (aparición de una diferencia de potencial en el material tras absorber luz). Estos tres efectos están directamente relacionados a los procesos de transporte eléctrico en semiconductores orgánicos [12].

El término "fotoconductividad" es empleado, en general, para designar a todos los cambios inducidos en la conductividad de un material mediante la absorción de fotones por parte de éste. Se dice que existe efecto "fotoeléctrico" cuando la corriente eléctrica es proporcional a la intensidad de iluminación, lo cual implica una relación lineal entre el número de portadores de carga generados y el número de fotones absorbidos [5, 22].

La generación de portadores de carga por fotoexcitación es generalmente causada por la transición de electrones de un estado de valencia a uno de conducción o a un estado excitado localizado. La existencia de portadores de carga libres de moverse, debidos a la absorción de luz por un material, se vuelve evidente cuando se mide la corriente eléctrica al aplicarle campo eléctrico.

El efecto que la luz produce en un material por el que pasa una corriente eléctrica es notable en materiales aislantes, en cambio, en materiales conductores el fenómeno prácticamente no se da [22]. Pochettino, en 1906, fue el primero en reportar estudios de fotoconducción en sólidos orgánicos, en particular en el antraceno [5].

Con los estudios de fotoconductividad se le ha dado soporte a la noción de que los semiconductores amorfos y orgánicos se comportan como semiconductores cristalinos inorgánicos, debido a la coincidencia entre la absorción óptica y la energía necesaria para la generación de portadores de carga, siendo la absorción de fotones la responsable de la creación de pares de carga cuya interacción coulombica es tan sólo del orden de kT [18].

Para medir fotoconductividad existen una gran variedad de posibles dispositivos experimentales, que se distinguen entre sí por la disposición geométrica de los electrodos, por la región de iluminación, por el material de los electrodos, por el tipo de fuente luminosa empleada, por el tipo de corriente a medir (estacionaria o no estacionaria), por el tipo de campo aplicado (variable o constante), y evidentemente por el tipo de materiales que son objeto de estudio (los más estudiados son los cristales, posteriormente los polímeros y existe muy poco estudio acerca de los materiales sol-gel) [1, 4, 5, 8, 12, 13, 15-20, 22, 23].

La fotoconductividad, como todos los procesos fotoelectrónicos, depende de la eficiencia cuántica del material, definida como el número de pares electrón-hueco generados por cuanto de luz absorbida (para fotoconducción intrínseca), o como el número de huecos o electrones libres producidos por un cuanto de luz absorbido (para fotoconducción extrínseca). La eficiencia cuántica depende de la estructura e imperfecciones del material, la temperatura, la longitud de onda de iluminación, el coeficiente de absorción, el tipo de electrodos en el material y del campo eléctrico aplicado [5,12].

Sin embargo, la absorción de luz no produce portadores de carga libres mediante un mecanismo directo, sino que conlleva la formación de estados excitados o excitones, que son sujetos de varios procesos fotofísicos, tanto radiativos (fluorescencia, fosforescencia) como no radiativos (conversión interna, cruce entre sistemas).

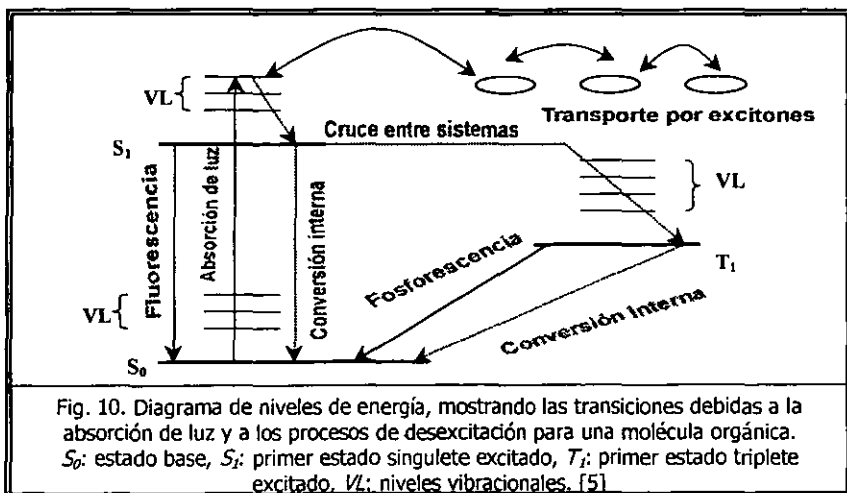
Los excitones pueden viajar no radiativamente de una molécula en otra, muchas veces, antes de ser atrapados por alguna molécula.

Uno de todos los posibles procesos fotofísicos, cuando se ilumina y se le aplica un campo eléctrico a un aislante, puede ser la transferencia de electrones de una molécula a otra vecina, dando lugar a un estado de transferencia de carga excitada. Si la atracción coulombica entre electrón y hueco es menor que la energía térmica (kT) pueden formarse portadores de carga libres, pero esto incluso, puede ocurrir como un proceso fotofísico posterior a otros.

En conclusión, la fotogeneración de cargas es uno de los varios procesos fotofísicos en competencia unos con otros, en los que intervienen estados excitados. Desde este punto de vista la eficiencia cuántica de fotogeneración ϕ , está relacionada a otros procesos mediante:

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q [Q]}, \quad (II.18)$$

donde k_{ph} es la razón de producción de portadores, k_n es la razón de procesos de desexcitación no radiativos, k_{isc} es la razón de transición al estado triplete, k_q es la razón de procesos de atrapamiento de portadores y $[Q]$ es la concentración de trampas [5]. La figura 10 muestra un esquema de los diversos procesos fotofísicos que se dan en una molécula con electrones susceptibles de ser excitados con luz de una determinada longitud de onda; en el esquema se aprecia que puede haber transporte eléctrico tras la absorción de luz, pero también puede haber transiciones radiativas hacia estados de menor energía (mediante fosforescencia y fluorescencia) y transiciones no radiativas en la molécula (para mayor detalle de los estados energéticos consultar el apéndice 2).



La dependencia de la eficiencia cuántica con el campo eléctrico fue propuesta originalmente por Onsager, quien supone que un electrón que posee energía en exceso se termaliza a cierta distancia r de un hueco en un campo eléctrico coulombico. La probabilidad de disociar un par electrón hueco es:

$$\phi = e^{\left(\frac{-r_c}{r}\right)}, \quad r_c = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT}, \quad (11.19)$$

donde al término r_c se le conoce como el radio de Onsager, e es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

La fotosensibilidad de un fotoconductor está definida como el número de cargas que pasan a través del circuito externo, dividido por el número de fotones absorbidos por el fotoconductor durante el mismo periodo de tiempo. A tal cociente se le conoce también como la ganancia (G).

La ganancia puede expresarse en términos del cociente entre el tiempo de vida de los portadores (τ) y el tiempo de tránsito de las cargas ($T_r = d^2/\mu V$, donde d es el grosor de la muestra, μ es la movilidad y V el campo aplicado):

$$G = \frac{\tau}{T_r} = \frac{\tau\mu V}{d^2} = \frac{\tau\mu E}{d}. \quad (11.20)$$

Esta expresión correlaciona la ganancia con la movilidad y el grosor de la muestra [5].

En estado estacionario las densidades de electrones libres (Δn) y de huecos libres (Δp) generados por fotoexcitación pueden escribirse así:

$$\Delta n = g_n \tau_n, \quad (11.21)$$

$$\Delta p = g_p \tau_p, \quad (11.22)$$

donde g_n y g_p son, respectivamente, las razones de generación de electrones y huecos por unidad de volumen, y τ_n y τ_p son, respectivamente, los tiempos de vida de electrones y huecos. Así que en general, la densidad de fotocorriente puede escribirse como:

$$J = e \left(\frac{g_n \tau_n d}{t_{tn}} + \frac{g_p \tau_p d}{t_{tp}} \right) = e (g_n X_n + g_p X_p), \quad (11.23)$$

donde t_{tn} y t_{tp} son, respectivamente, el tiempo que le lleva a un electrón y a un hueco viajar a través de una muestra de grosor d , X_n y X_p , por su parte, son las distancias que un electrón y un hueco avanzan en la dirección del campo eléctrico aplicado E durante su tiempo de vida antes de ser atrapados. Por lo que se puede escribir [12]:

$$X_n = \tau_n \mu_n E, \quad t_{in} = \frac{d}{\mu_n E}, \quad (\text{II.24})$$

$$X_p = \tau_p \mu_p E, \quad t_{ip} = \frac{d}{\mu_p E}. \quad (\text{II.25})$$

La relación entre la fotoconductividad estacionaria y varios parámetros, como son la energía de los fotones, intensidad de iluminación, campo eléctrico aplicado, temperatura, materiales de los electrodos, grosor de las muestras, sensibilidad de los materiales y la concentración relativa, proveen información de la sensibilidad espectral, del umbral de fotoconductividad y de los mecanismos de fotogeneración de portadores de carga. De tales mediciones, sin embargo, no se obtiene información directa de parámetros básicos como son μ , ϕ , y τ . Para tales propósitos las técnicas de transitorios son más apropiadas. Para materiales de alta resistividad, la técnica de *tiempo de vuelo* es sumamente útil. De hecho, esta técnica permite determinar la movilidad y la eficiencia cuántica por separado, el signo de los portadores de carga viajando a través de la muestra y el tiempo de vida de las cargas libres [5].

Una manera de cuantificar la fotoconductividad estacionaria es a través de la siguiente ecuación, que describe al transporte de carga eléctrica en un material homogéneamente iluminado:

$$J = \frac{q\phi I_0}{h\nu} \alpha l + \left(qn_0 \mu + \frac{q\phi \mu \tau}{h\nu} \alpha l \right) E, \quad (\text{II.26})$$

donde J es la densidad de corriente, q la carga eléctrica elemental, ϕ la eficiencia cuántica de excitación de un portador de carga, l_0 el camino libre medio, α el coeficiente de absorción (experimentalmente es obtenido tras considerar a la ecuación II.2), h la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz con que se ilumina, n_0 la densidad de portadores de carga, μ la movilidad de los portadores, τ el tiempo de vida de los portadores, I la intensidad de iluminación y E es el campo eléctrico aplicado. En esta ecuación debe señalarse que el término no multiplicado por el campo eléctrico da información "fotovoltaica" del material (ya que indica si la presencia de iluminación da lugar a una diferencia de potencial aún si no existe campo aplicado), mientras que el primer término entre paréntesis es la "conductividad oscura" (es decir, la conductividad cuando no se ilumina al material, que es idéntica a la ley de Ohm obtenida mediante el modelo de Drude) y el segundo término es la "conductividad con iluminación" o "fotoconductividad" [20]. Con tal ecuación existen reportados parámetros de transporte en cristales fotorrefractivos de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ 150 ppm, los cuales aparecen en la siguiente tabla:

Parámetros determinados a partir de mediciones de fotoconducción en cristales de KNbO₃:Fe [150 ppm] [20]

λ (nm.)	I ($\times 10^{-3}$ W/cm ²)	α (cm ⁻¹)	ϕI_0 ($\times 10^{-8}$ cm)	$\phi \mu \tau$ ($\times 10^{-11}$ cm ² /V)
633	3.65	0.12	0.85	23.38
515	3.65	1.68	0.10	4.52
488	2.81	2.59	0.58	7.14
450	1.94	5.82	0.49	5.36
$\sigma_{obs} = 3.3 \times 10^{-14}$ (Ω cm) ⁻¹				

En este trabajo se le brinda primordial atención, experimental y analítica, a los cambios fotoconduktivos del SiO₂:Rh6G, y no tanto así a los fotovoltaicos.

III. Desarrollo experimental.

Los experimentos realizados tienen por finalidad medir la corriente eléctrica estacionaria en muestras de gel de SiO_2 preparadas mediante el proceso sol-gel, como función de:

- a) Un voltaje constante aplicado a través del material.
- b) Longitud de onda de iluminación en el material.
- c) Concentración de un contaminante orgánico: el colorante láser Rodamina 6G (Rh6G).

Las muestras se obtuvieron a partir de "pastillas" de gel elaboradas con anterioridad en el laboratorio del Dr. Jorge Alfonso García Macedo, en el IFUNAM.

Los geles usados en los experimentos tuvieron una concentración de Rh6G de cero molar (muestra pura), 10^{-5} molar (10^{-5} M) y 10^{-4} molar (10^{-4} M).

De las "pastillas" se prepararon muestras de gel que fueron empleadas para medirles corrientes eléctricas a distintos voltajes y longitudes de onda de iluminación.

Las longitudes de onda empleadas para iluminar las muestras son aquellas en las que en su espectro de absorción, las muestras contaminadas presentan diferencias notables con la muestra pura.

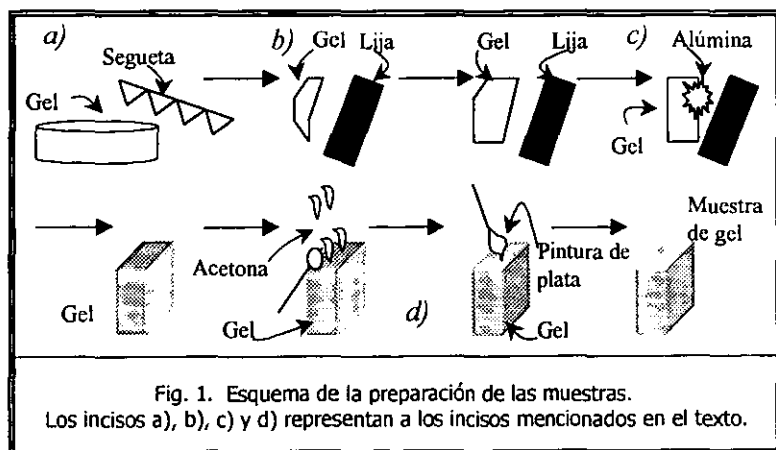
Las corrientes eléctricas en las muestras, para los voltajes empleados (aquellos en los que no hay ruptura dieléctrica del material), son de un valor tan pequeño (del orden de 10^{-11} A) que la presencia de aire modifica a los datos experimentales y se pierde control sobre los mismos, por lo que el experimento se efectuó en una atmósfera de vacío y en conexión con tierra física.

1. Preparación de la muestra.

Las tres muestras - SiO_2 , $\text{SiO}_2:\text{Rh6G } 10^{-5} \text{ M}$ y $\text{SiO}_2:\text{Rh6G } 10^{-4} \text{ M}$ - se prepararon de la siguiente manera para poder ser empleadas en el experimento.

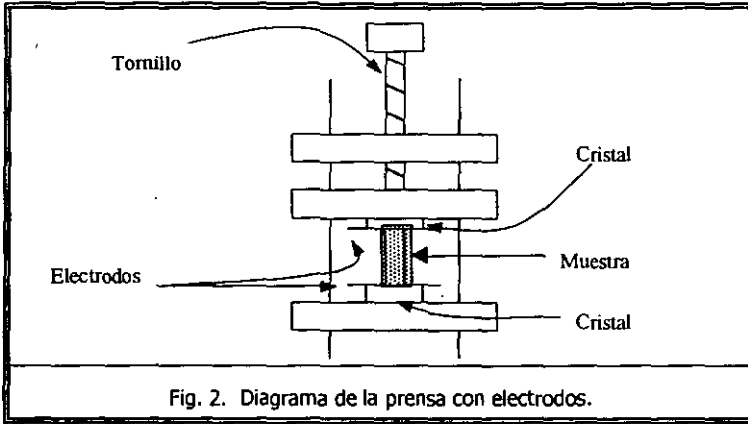
- Con una segueta de dientes finos se corta, de una pastilla de gel, un trozo rectangular de aproximadamente 1 cm^3 de volumen.
- Empleando lijas de agua de distintos grosores se le da forma de prisma rectangular al gel.
- Ya con la forma deseada, se pule la muestra con polvos de alúmina, para posteriormente limpiarla con acetona.
- A la muestra se le colocan electrodos en caras opuestas, dejando libre la cara que se quiere iluminar posteriormente. Los electrodos se colocan pintándolos con pintura de plata, y dejando secar en un lugar seco y fresco.

En la figura 1 se esquematizan los pasos mencionados para la preparación de las muestras.



2. Dispositivo experimental.

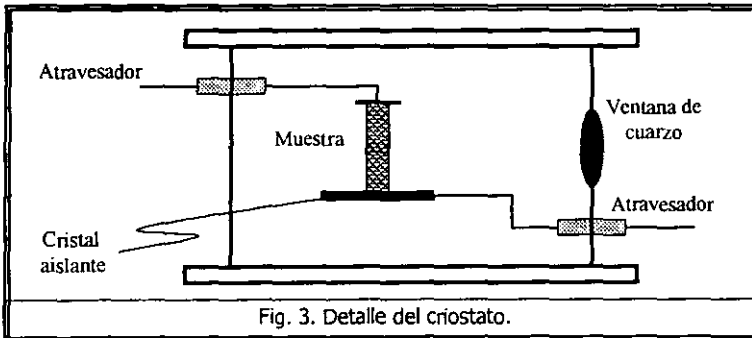
La muestra se coloca en una pequeña prensa con electrodos, de manera que los electrodos del gel queden en contacto con los de la prensa. Esta prensa tiene electrodos de cobre pegados, con pegamento epóxico, a sendos cristales de NaCl, cuya finalidad es lograr un buen aislamiento eléctrico con el resto del sistema.



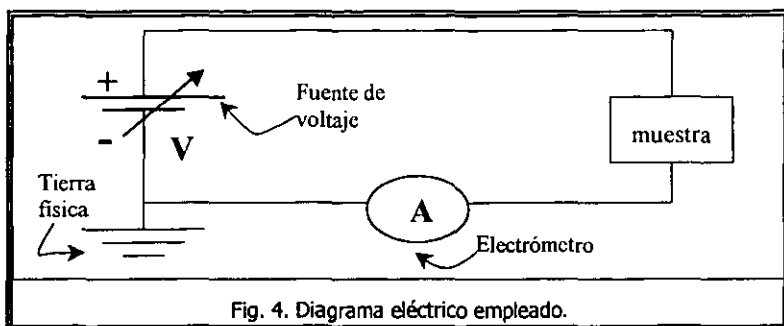
Cada electrodo de la prensa tiene soldado un cable de cobre a través del cual se puede aplicar voltaje a la muestra de gel.

La prensa se encuentra dentro de un criostato, en el que se logra un vacío de menos de 10^{-3} Torr, con el empleo conjunto de una bomba mecánica (Welch 1376) y una bomba turbomolecular (Pfeiffer-Balzers TSH190). Este vacío se mide empleando un termopar (Varian 801), y es importante para evitar que el material absorba humedad, o cualquier tipo de impureza, y con ello se modifique su comportamiento eléctrico.

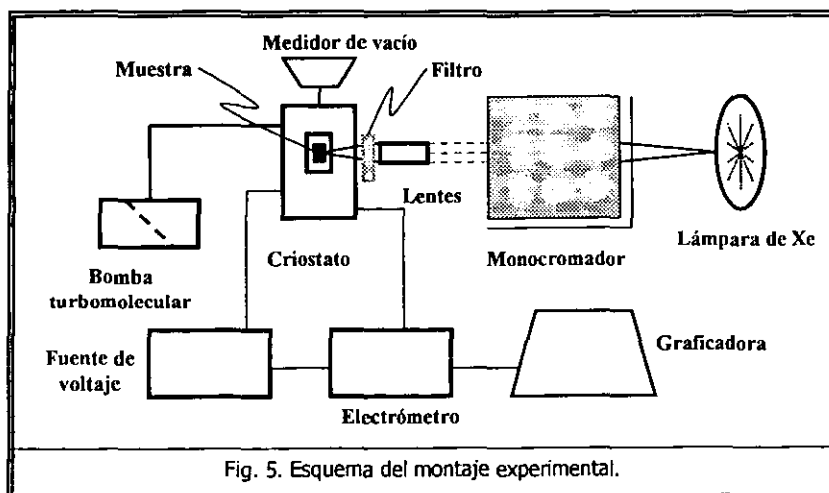
El criostato tiene atravesadores que permiten que los cables que están soldados a los electrodos pasen a través del criostato y externamente pueda aplicarse voltaje a la muestra. También tiene una ventana de cuarzo a través de la cual puede iluminarse a la muestra que se encuentra en el interior del criostato.



Con cables coaxiales y conectores BNC se conecta uno de los electrodos a un borne de salida de una fuente de voltaje directo (H.P. 6515A), mientras que el otro se conecta a la cabeza de un electrómetro (Keithley 642), con el que se mide la corriente eléctrica que pasa a través de la muestra tras aplicarle un voltaje constante con la fuente. Tanto la salida negativa de la fuente como la parte negativa del electrómetro se conectan a tierra física, como se expone en el diagrama siguiente:



La iluminación de la muestra se realiza mediante una lámpara de Xenón (ORIEL 66002) que emite en el UV y en el visible. La luz de esta lámpara se hace pasar a través de un monocromador (SPEX 1680B de 22 cms.), con el cual se selecciona la longitud de onda a trabajar. Al salir la luz del monocromador se le hace pasar por un filtro del mismo color, para que el ancho de frecuencias sea bastante estrecho y para evitar radiación infrarroja debida a armónicos de la frecuencia principal. La luz se enfoca de manera tal, que a través de la ventana de cuarzo se ilumine homogéneamente a la muestra (con cuidado de no iluminar los electrodos para evitar contribuciones ajenas a la muestra); esto, mediante el empleo de un arreglo de lentes tipo telescopio que ensanchan al haz luminoso.

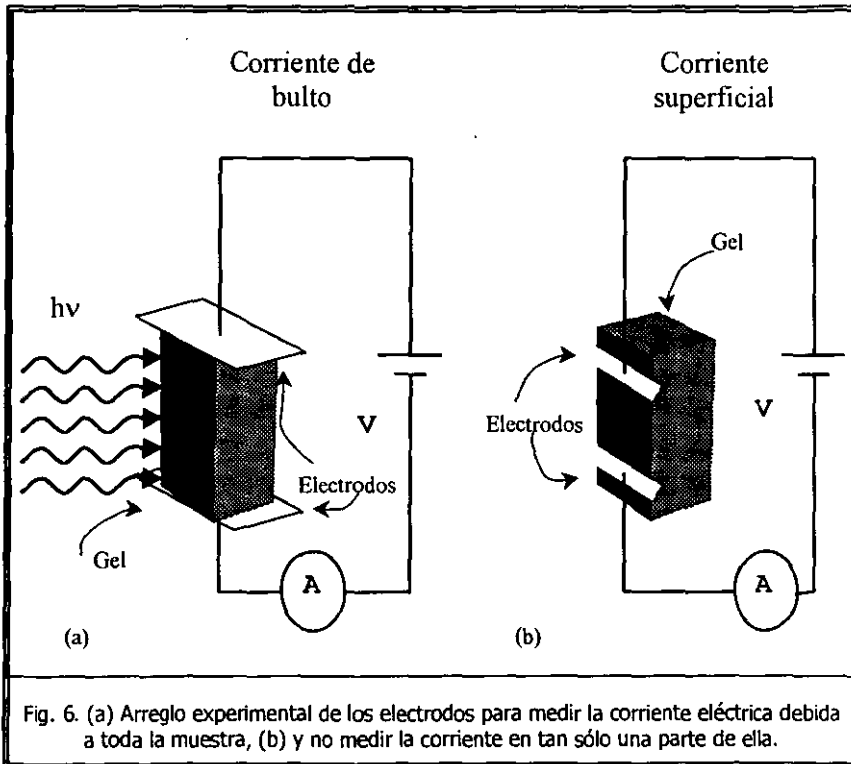


La manera en que se colocan los electrodos en la muestra nos permite conocer el comportamiento de todo su volumen, y no sólo el comportamiento de una parte de ella, como se aprecia en la figura 6.

Las longitudes de onda con que se trabaja son aquellas en las cuales la muestra tiene mayor absorción óptica. Esto último se sabe bien al medir la absorción óptica de la muestra con un espectrofotómetro (Milton Roy Spectronic Array 3000).

La potencia de iluminación para cada longitud de onda se mide con un medidor de potencia luminosa (Newport).

En concreto, lo que se persigue es encontrar cómo varía la conducción eléctrica en el volumen de una muestra de vidrio preparado mediante el proceso sol-gel, y dopado a distintas concentraciones con el colorante láser Rodamina 6G.



3. Metodología.

En el espectrofotómetro se obtienen y se comparan los cambios, debidos a las distintas concentraciones de contaminante, en los espectros de absorción de una muestra de gel de SiO_2 dopada con Rodamina 6G a una concentración de 10^{-5} molar ($\text{SiO}_2:\text{Rh6G } 10^{-5} \text{ M}$) y de una muestra de gel de SiO_2 dopada con Rodamina 6G a una concentración de 10^{-4} molar ($\text{SiO}_2:\text{Rh6G } 10^{-4} \text{ M}$), respecto de una muestra pura de gel de SiO_2 . Se espera que los cambios observados se reflejen en los resultados obtenidos para la fotoconductividad de cada una de las muestras.

Se miden las absorbancias de cada una de las muestras.

Se mide la corriente oscura estacionaria (sin que haya iluminación) en una muestra pura de gel de SiO_2 para voltajes aplicados sobre ella en intervalos de 50 volts.

Se mide la corriente estacionaria con iluminación en la misma muestra pura de gel de SiO_2 para los voltajes previamente aplicados. Esto se realiza para las siguientes longitudes de onda: 350 nm., 515 nm. y 633 nm., de las cuales, en las dos primeras la muestra dopada presenta buena absorción óptica.

Lo mismo se efectúa para un par de muestras de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$.

Los datos obtenidos dan lugar a parejas ordenadas de: (*voltaje aplicado, corriente estacionaria detectada*), para posteriormente transformarlas en parejas que no dependan de la geometría de las muestras, es decir, dejarlas de la forma (*campo eléctrico aplicado, densidad de corriente estacionaria detectada*). Esto se logra dividiendo el voltaje entre la distancia que separa a los electrodos y dividiendo la corriente entre el área que presentan los electrodos.

Los datos se analizan y se ajustan a una función con sentido físico que describa a la densidad de corriente como función del campo eléctrico. Se calculan los parámetros de la función para cada muestra. Se comparan los valores de los parámetros para las muestras contaminadas con los de la muestra pura y con los reportados para cristales fotorrefractivos de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$.

IV. Resultados.

Los valores de las mediciones experimentales realizadas sobre cada una de las tres muestras, usando el dispositivo experimental descrito en la sección anterior, se dan explícitamente en las tablas II, III y IV.*

Los espectros de absorción de cada una de las muestras se proporcionan en las gráficas 2, 3 y 4.

La geometría de las muestras, la intensidad de iluminación en cada longitud de onda empleada y las absorbancias de cada una de las muestras para cada longitud de onda, están presentadas en la tabla I.

Con la finalidad de volver independientes de la geometría de las muestras a los datos experimentales, los valores de las tablas II, III y IV se presentan en gráficas de densidad de corriente vs. campo eléctrico.

Las gráficas de densidad de corriente vs. campo eléctrico se presentan primero, como un conjunto de puntos experimentales aislados en la gráfica, posteriormente se les ajusta curvas de tendencia con sentido físico. En estas gráficas se distinguen tres regiones: una lineal, otra de saturación y una más de decaimiento.

El número de datos experimentales no es el mismo en todas las tablas, ya que conforme fueron realizándose las mediciones, se determinaba la conveniencia de tomar más o menos datos experimentales (esta decisión no sólo se tomaba respecto del curso del experimento, sino también respecto de la disponibilidad del equipo experimental).

Por último se exponen los parámetros determinados a partir de los datos experimentales. En la tabla V aparecen los parámetros de transporte ϕ_0 y ϕ_{μ} . En las gráficas 14, 15 y 16 se muestra el comportamiento de la conductividad como función del campo eléctrico, obtenido a partir del ajuste realizado a los datos experimentales hasta la saturación de la densidad de corriente. En la tabla VI están los parámetros considerados en el ajuste de los datos experimentales en la región de decaimiento.

Es de destacarse el hecho de que el comportamiento cualitativo en las gráficas muestra diferencias notables entre las muestras contaminadas y la pura, así como diferencias en los datos de las muestras contaminadas cuando son iluminadas con una longitud de onda en la que presentan una alta absorbancia respecto de cuando no lo son (diferencias mucho mayores que las que presentan los datos de la muestra pura).

* La manera en que se consideraron las incertidumbres asociadas a los datos experimentales está explicada en el apéndice 4.

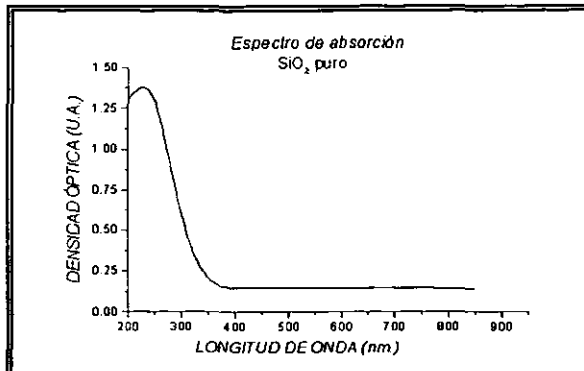
1. Parámetros experimentales.

A continuación se presentan los parámetros que se midieron para poder hacer una buena interpretación de los resultados obtenidos durante el experimento.

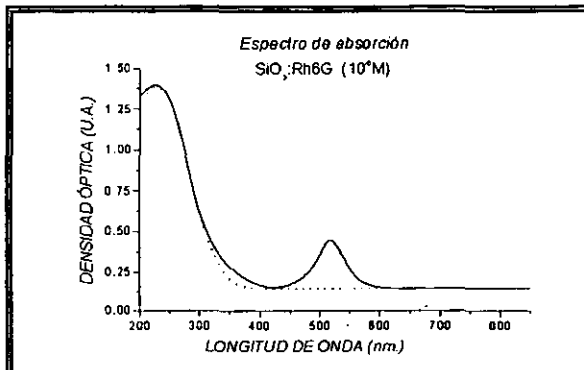
Tales parámetros están expuestos con sus respectivos valores en la *tabla I.*

<i>Tabla I. Parámetros obtenidos experimentalmente</i>		
<i>Estos parámetros son necesarios para determinar los parámetros de transporte.</i>		
MUESTRA	PARÁMETRO	VALOR
<i>SiO₂</i>	Absorbancia (α) [633nm., 515nm., 350nm.]	[0.01, 0.01, 0.01] cm ⁻¹
	Distancia entre electrodos (L)	0.81 cm.
	Área de los electrodos (A)	0.19 cm ²
	Intensidad de iluminación (I) [633nm., 515nm., 350nm.]	[1.39, 1.14, 0.141] x10 ⁻³ W/cm ²
<i>SiO₂:Rh6G (10⁻⁵ M)</i>	Absorbancia (α) [633nm., 515nm., 350nm.]	[0.02, 4.56, 1.34] cm ⁻¹
	Distancia entre electrodos (L)	0.50 cm.
	Área de los electrodos (A)	0.09 cm ²
	Intensidad de iluminación (I) [633nm., 515nm., 350nm.]	[1.39, 1.14, 0.141] x10 ⁻³ W/cm ²
<i>SiO₂:Rh6G (10⁻⁴ M)</i>	Absorbancia (α) [515nm., 350nm.]	[4.61, 1.37] cm ⁻¹
	Distancia entre electrodos (L)	0.54 cm.
	Área de los electrodos (A)	0.15 cm ²
	Intensidad de iluminación (I) [515nm., 350nm.]	[1.14, 0.141] x10 ⁻³ W/cm ²

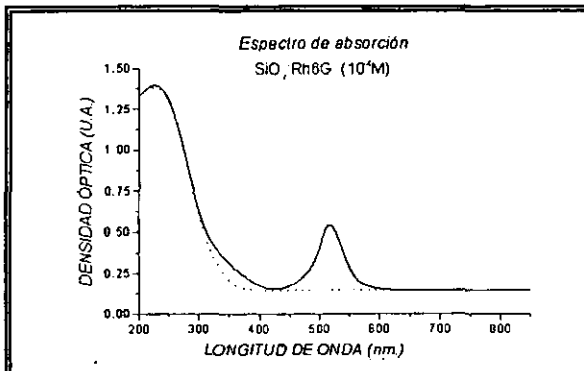
Los valores de las absorbancias se determinaron a partir de los espectros de absorción obtenidos para cada una de las muestras (gráficas 1, 2 y 3) y con el auxilio de la ecuación II.2.



Gráfica 1. Espectro de absorción de la muestra de SiO₂ pura



Gráfica 2. Espectro de absorción de la muestra de SiO₂:Rh6G (10⁻⁵ M)



Gráfica 3. Espectro de absorción de la muestra de SiO₂:Rh6G (10⁻⁴ M)

2. Tablas y gráficas experimentales.

Los datos que se obtuvieron experimentalmente para la corriente estacionaria como función del voltaje al que se les sometió, están expuestos en las *tablas II, III y IV* para cada muestra. Sus respectivas gráficas, en términos de densidad de corriente (corriente eléctrica entre el área de los electrodos) y campo eléctrico (voltaje aplicado entre la distancia que separa a los electrodos), son las gráficas 4, 5 y 6.

Tabla II. Valores experimentales del SiO_2

V (volts)	I_{obs} (nA)	$I_{633 \text{ nm.}}$ (nA)	$I_{515 \text{ nm.}}$ (nA)	$I_{350 \text{ nm.}}$ (nA)
50	0.00649	0.00274	0.00602	0.00473
100	0.00688	0.00484	0.00680	0.00612
150	0.00716	0.00576	0.00752	0.00720
200	0.00768	0.00619	0.00752	0.00750
250	0.00760	0.00644	0.00832	0.00769
300	0.00796	0.00671	0.00901	0.00777
350	0.00798	0.00671	0.00959	0.00766
400	0.00796	0.00654	0.00935	0.00730
450	0.00785	0.00608	0.00887	0.00690
500	0.00768	0.00570	0.00798	-
550	0.00758	0.00475	0.00726	-
600	0.00733	-	-	-
650	0.00688	-	-	-

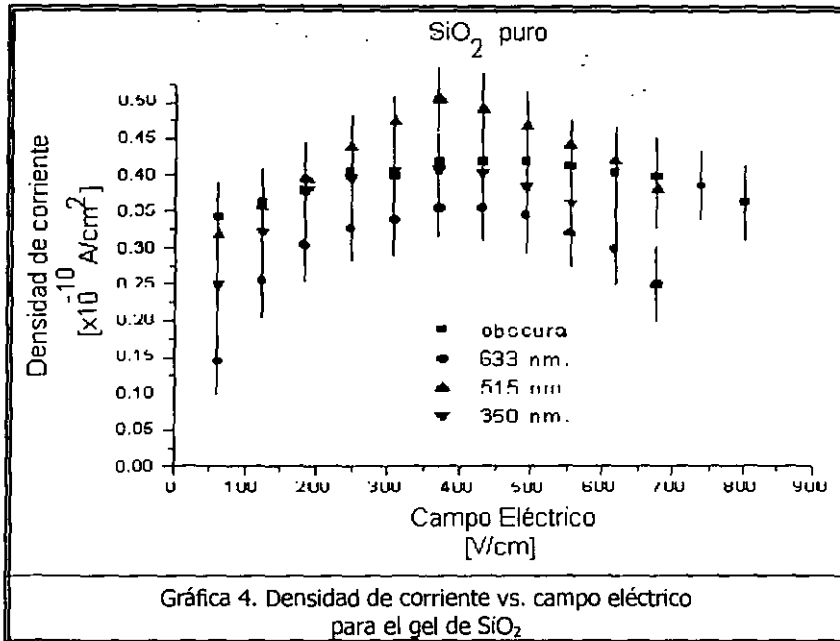
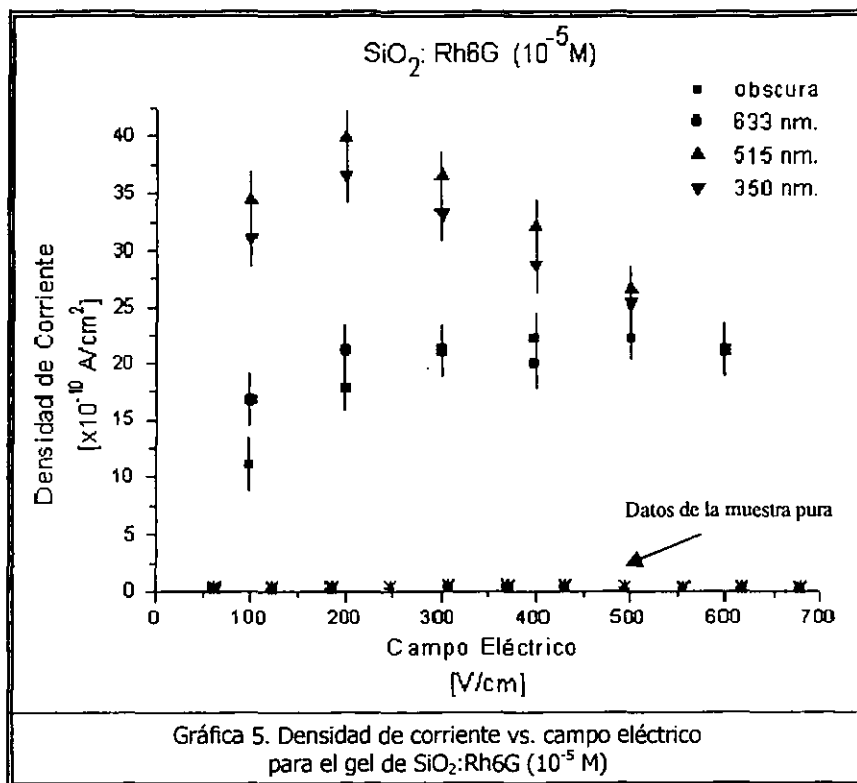


Tabla III. Valores experimentales del $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ (10^{-5} M)

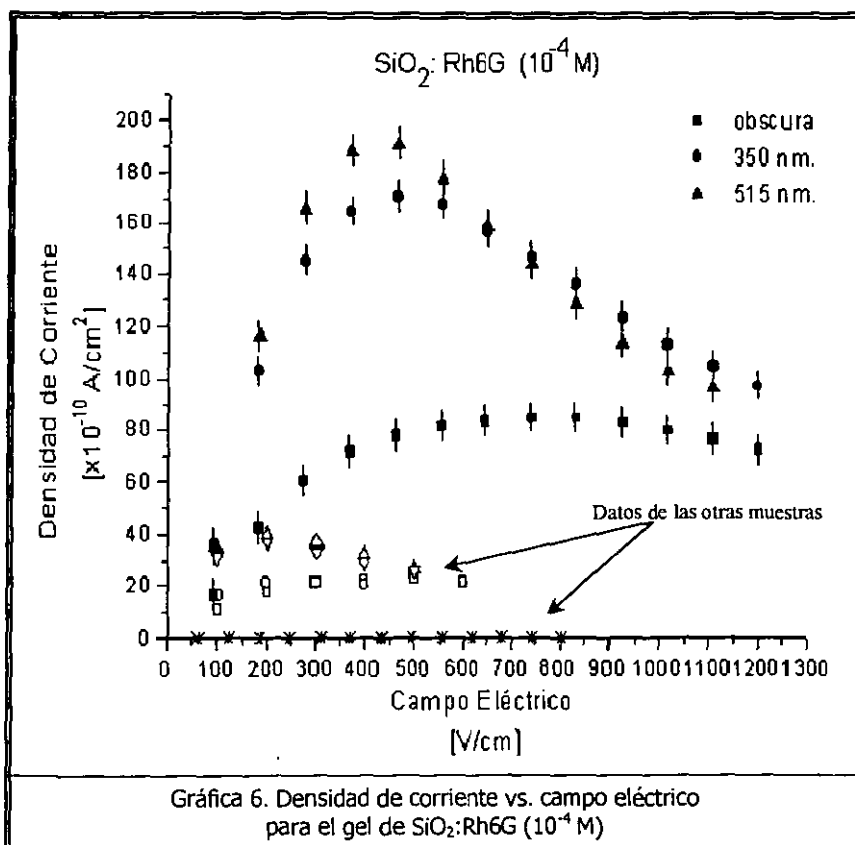
V (volts)	I_{obs} (nA)	$I_{633 \text{ nm.}}$ (nA)	$I_{515 \text{ nm.}}$ (nA)	$I_{350 \text{ nm.}}$ (nA)
50	0.09978	0.14967	0.30931	0.27938
100	0.15964	0.18958	0.35920	0.32927
150	0.18958	0.18958	0.32927	0.29933
200	0.19956	0.17960	0.38936	0.25942
250	0.19956	-	0.23947	0.22949
300	0.18958	-	-	-



Nótese que para el gel de $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ (10^{-5} M) las densidades de corriente son de un orden mayor que las densidades calculadas para la muestra pura, mientras que para el gel de $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ (10^{-4} M) la diferencia con los datos de la muestra pura es de dos órdenes de magnitud.

Tabla IV. Valores experimentales del SiO₂:Rh6G (10⁻⁴ M)

V (volts)	I _{obs} (nA)	I _{515 nm.} (nA)	I _{350 nm.} (nA)
50	0.24686	0.52312	0.54075
100	0.62892	1.73981	1.54585
150	0.90517	2.49216	2.17476
200	1.08150	2.82132	2.46865
250	1.17558	2.86246	2.55682
300	1.22257	2.66262	2.50980
350	1.25784	2.38049	2.35110
400	1.27547	2.15713	2.19240
450	1.26959	1.92790	2.03958
500	1.25196	1.70454	1.85149
550	1.20494	1.53997	1.69867
600	1.15204	1.44592	1.56348
650	1.09326	-	1.45768



Gráfica 6. Densidad de corriente vs. campo eléctrico para el gel de SiO₂:Rh6G (10⁻⁴ M)

En las gráficas anteriores aparecen los datos experimentales como puntos aislados en el plano, sin línea de tendencia que los provea de un comportamiento cualitativo, dado que posteriormente se construye un modelo fenomenológico que consigue relacionar los datos experimentales de manera tal que el comportamiento que muestran es reproducido por una ecuación con pleno significado físico. Tal modelo es parte esencial del trabajo desarrollado en la presente tesis, y por ello las gráficas de ajuste a los datos experimentales se reportan aparte.

3. Ajuste de datos por regiones.

A los valores experimentales fue posible ajustarles una curva de densidad corriente como función del campo eléctrico aplicado, considerando que existen tres regiones en las gráficas 4, 5 y 6, a saber: una lineal para los campos iniciales, otra de saturación para campos medios y una de decaimiento para los campos más altos de las gráficas. Los ajustes que abarcan la región lineal y la de saturación se pueden ver en las gráficas 7, 8 y 9, y básicamente consisten en una función exponencial saturable, cuyo comportamiento a campos eléctricos bajos da la respuesta lineal de los materiales.

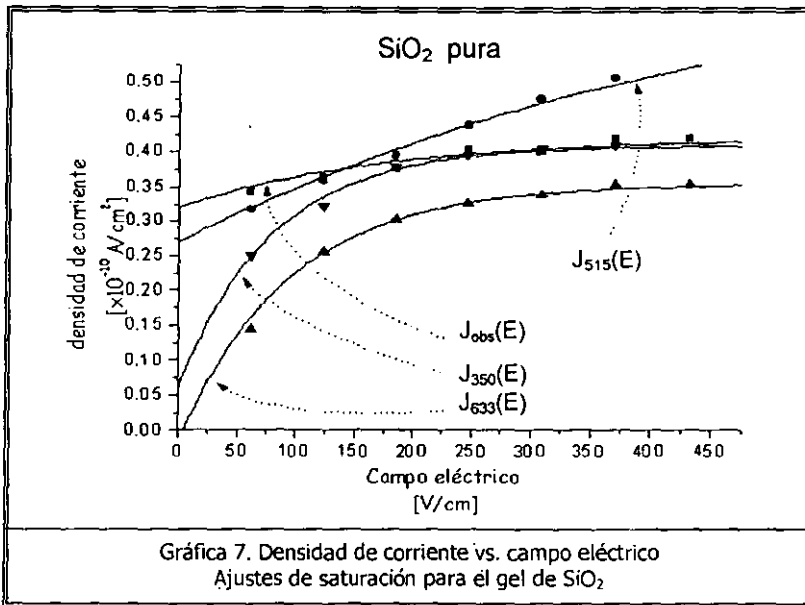
En la gráfica 7 aparecen los datos experimentales de la muestra de SiO₂ pura, ajustados por curvas que tienen asociadas las siguientes ecuaciones para cada longitud de onda de iluminación:

$$J_{obscura}(E) = 0.420 \left(1 - e^{-0.0060(E+239)} \right),$$

$$J_{633nm}(E) = 0.355 \left(1 - e^{-0.0106(E-5)} \right),$$

$$J_{515nm}(E) = 0.705 \left(1 - e^{-0.0020(E+241)} \right),$$

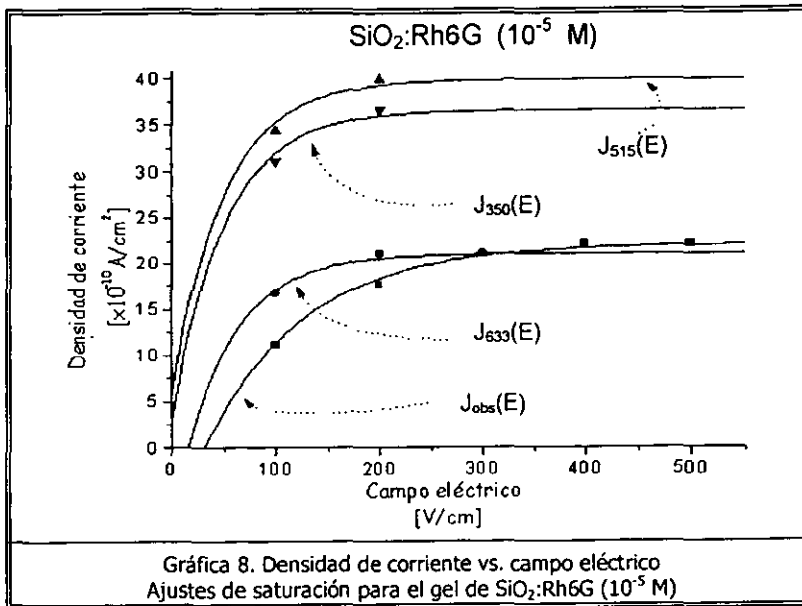
$$J_{350nm}(E) = 0.409 \left(1 - e^{-0.0127(E+12)} \right).$$



* Para mayor claridad en las gráficas de ajustes no aparecen las líneas de error experimental.

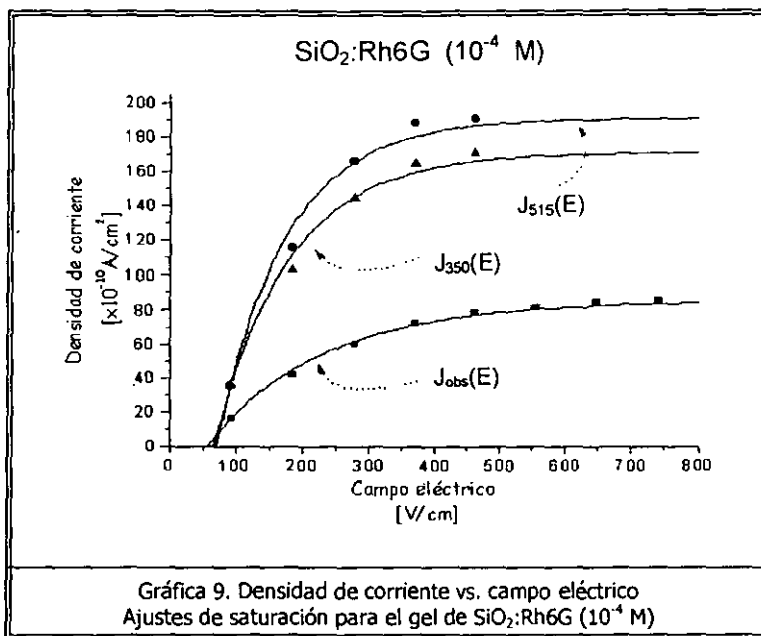
Los ajustes hasta saturación de los datos experimentales de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$ (10^{-5} M) aparecen en la gráfica 8, donde las curvas de ajuste para cada longitud de onda de iluminación son:

$$\begin{aligned}
 J_{\text{obscura}}(E) &= 22.17 \left(1 - e^{-0.0105(E-32)}\right), \\
 J_{633\text{nm}}(E) &= 21.06 \left(1 - e^{-0.0200(E-16)}\right), \\
 J_{515\text{nm}}(E) &= 39.91 \left(1 - e^{-0.0200(E+8)}\right), \\
 J_{350\text{nm}}(E) &= 36.58 \left(1 - e^{-0.0200(E+4)}\right).
 \end{aligned}$$



En la gráfica 9 aparecen los ajustes hasta saturación de los datos experimentales de la muestra de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$ (10^{-4} M), las curvas de ajuste para cada longitud de onda están descritas por:

$$\begin{aligned}
 J_{\text{obscura}}(E) &= 85.09 \left(1 - e^{-0.0059(E-58)}\right), \\
 J_{515\text{nm}}(E) &= 190.83 \left(1 - e^{-0.0098(E-71)}\right), \\
 J_{350\text{nm}}(E) &= 171.02 \left(1 - e^{-0.0090(E-67)}\right).
 \end{aligned}$$



A pesar de que para un par de ajustes de la gráfica 11 sólo se cuenta con dos valores experimentales, en la gráfica 11 se ajustó una exponencial saturable como se hizo en las gráficas 10 y 11, debido a que se espera un comportamiento de saturación similar.

La "ausencia" de algunos valores experimentales, no sólo en la gráfica 11 sino también en las tablas I, II, III y IV, se debe a que conforme se realizaron los experimentos se fue decidiendo el número de mediciones experimentales a realizar. Primero se recabó una cantidad pequeña de datos experimentales y después se incrementó el número de mediciones experimentales para conocer con mayor detalle el comportamiento de las muestras.

Ahora bien, para campos eléctricos de baja intensidad puede considerarse sólo la parte lineal de los ajustes de saturación (expandiendo al ajuste como una serie de Taylor), teniendo así una descripción óhmica del material en la región de campos eléctricos de baja intensidad.

La importancia de llegar a una expresión lineal a partir de los ajustes de los datos experimentales, radica en el hecho de que la ley de Ohm es lineal.

Ya con la descripción en la región lineal de los datos experimentales, puede conocerse la conductividad inicial del material y pueden obtenerse los parámetros de transporte ϕ_0 y $\phi\mu$.

La parte lineal de los ajustes para la muestra de SiO₂ pura está dada por las siguientes ecuaciones, para cada longitud de onda de iluminación:

$$\begin{aligned} J_{\text{obscura}}(E) &= 0.00060E + 0.3199 , \\ J_{633\text{nm}}(E) &= 0.00397E - 0.0193 , \\ J_{515\text{nm}}(E) &= 0.00087E + 0.2696 , \\ J_{350\text{nm}}(E) &= 0.00446E + 0.0578 . \end{aligned}$$

En el caso de la muestra de SiO₂:Rh6G (10⁻⁵ M) los ajustes de la región lineal, para cada longitud de onda, resultan estar dados por:

$$\begin{aligned} J_{\text{obscura}}(E) &= 0.32574E - 8.8533 , \\ J_{633\text{nm}}(E) &= 0.58005E - 7.9423 , \\ J_{515\text{nm}}(E) &= 0.68018E + 5.9009 , \\ J_{350\text{nm}}(E) &= 0.67535E + 2.8124 . \end{aligned}$$

Para la muestra de SiO₂:Rh6G (10⁻⁴ M) la parte lineal del ajuste a sus datos experimentales, en cada longitud de onda de iluminación es:

$$\begin{aligned} J_{\text{obscura}}(E) &= 0.70688E - 34.7203 , \\ J_{515\text{nm}}(E) &= 3.75020E + 191.8438 , \\ J_{350\text{nm}}(E) &= 2.81299E + 141.5350 . \end{aligned}$$

La pendiente de cada uno de los ajustes lineales es la conductividad del material, expresada en la ecuación (II.5) para la ley de Ohm. De la conductividad es posible deducir el valor del parámetro de transporte $\phi\mu\tau$, con el auxilio de la ecuación (II.26).

La ordenada al origen indica una corriente eléctrica en el material, para cuando no existe campo eléctrico aplicado. Esto puede deberse a un efecto fotovoltaico (descrito por el parámetro de transporte ϕ_0) o bien, a que el ajuste considera tan sólo una conductividad constante, y no toma en cuenta la aparición de portadores de carga de las moléculas contaminantes conforme se incrementa el campo eléctrico aplicado, dando como resultado una ordenada al origen que no coincide con el sistema físico (ver figura 8 del marco teórico).

Así que, el ajuste de saturación empleado recupera la información óhmica del material, lo cual quiere decir que tal ajuste contiene más información física que la dada por la ley de Ohm para los materiales empleados en las mediciones. Sin embargo, el ajuste de saturación no describe a la región de decaimiento que aparece en las gráficas 4, 5 y 6, por lo que es necesario completar el ajuste, de manera tal que describa a todos los puntos experimentales y contenga la información de la física involucrada.

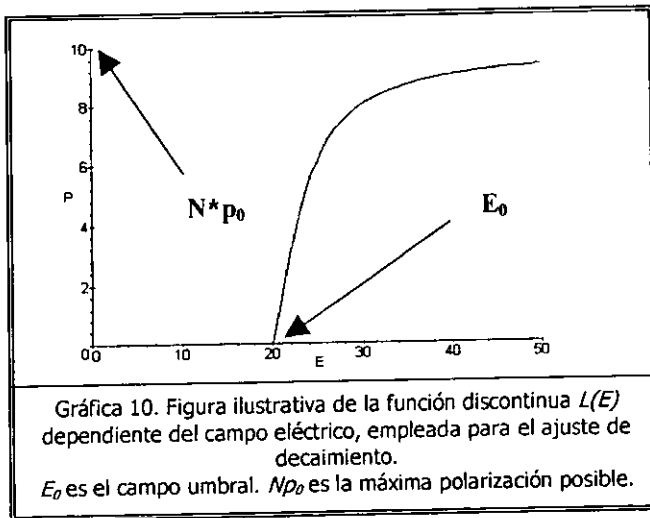
La región en que se presenta decaimiento se ajusta mediante la composición de la función exponencial saturable con una función discontinua ($L(E)$), que vale cero para campos eléctricos bajos y toma la forma de una función de Langevin para campos intensos. Es decir que se considera, para ajustar todos los datos experimentales en su conjunto, una función como la siguiente:

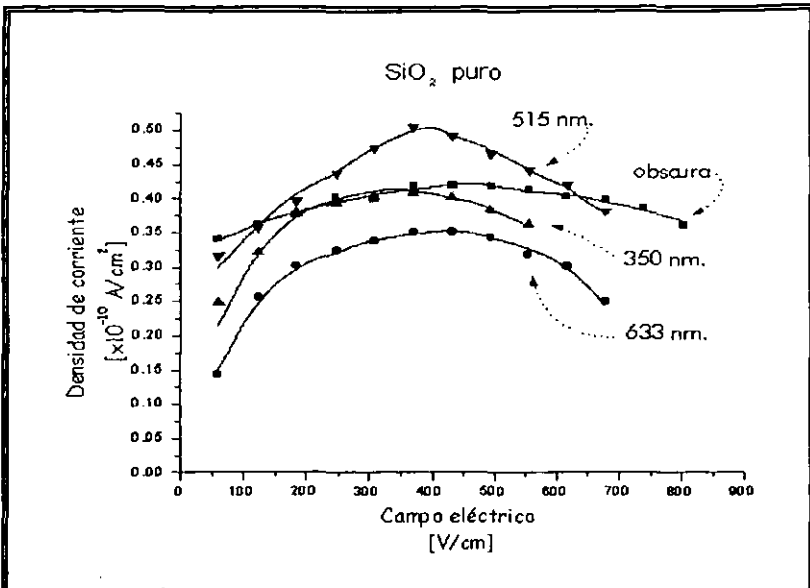
$$j(E) = j_0 \left(1 - e^{-k(E-L(E)+\beta)} \right), \quad (IV.1)$$

$$L(E) = \left. \begin{array}{l} L(E) = 0, \quad E < E_0 \\ \frac{Np_0}{\varepsilon(\lambda)} \left(\coth \left(\frac{p_0(E-E_0)}{kT} \right) - \left(\frac{kT}{p_0(E-E_0)} \right) \right), \quad E > E_0 \end{array} \right\} \quad (IV.2)$$

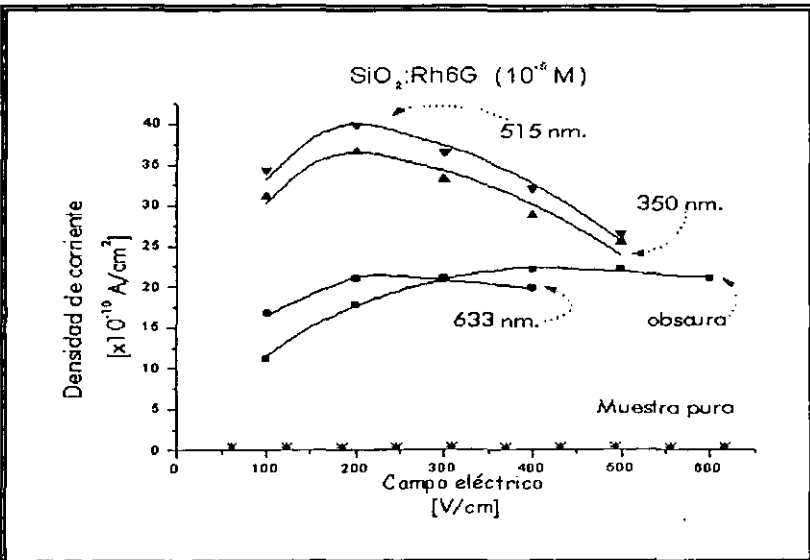
La gráfica 10 muestra una gráfica con el comportamiento típico de la función $\varepsilon(\lambda)L(E)$, para distintos valores del campo eléctrico.

El ajuste logrado para los datos experimentales en su conjunto se expone en las gráficas 11, 12 y 13, sin embargo, los valores obtenidos para cada uno de los parámetros del ajuste son dados en la siguiente sección.

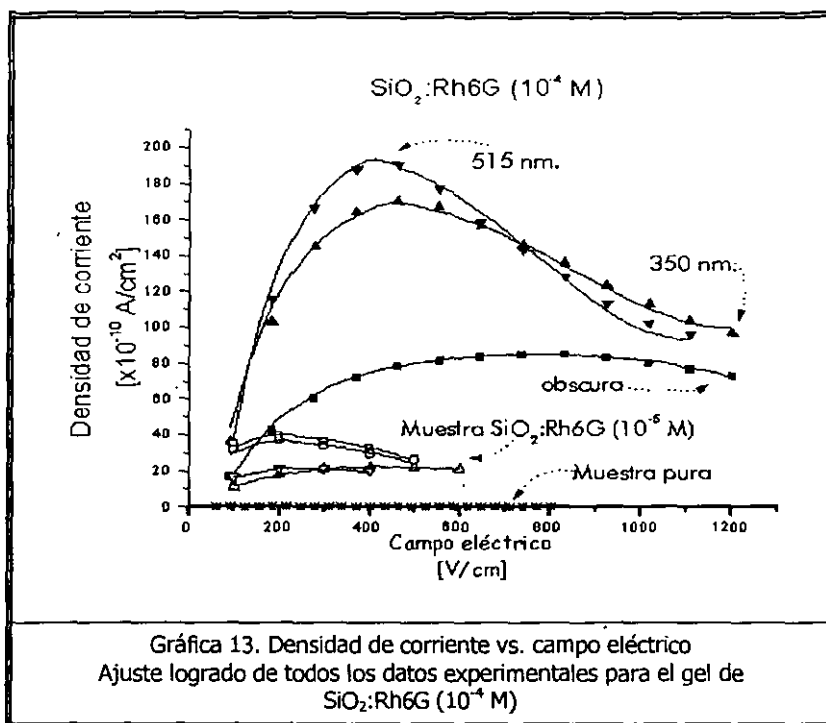




Gráfica 11. Densidad de corriente vs. campo eléctrico
Ajuste logrado de todos los datos experimentales para el gel de SiO₂



Gráfica 12. Densidad de corriente vs. campo eléctrico
Ajuste logrado de todos los datos experimentales para el gel de
SiO₂:Rh6G (10⁻⁵ M)



Nótese que en todas las gráficas aparecen los datos experimentales correspondientes a la muestra pura, aunque no se aprecien con claridad, con la finalidad de destacar los cambios tan drásticos que ocurren en el gel al incorporarle Rodamina 6G.

4. Parámetros calculados.

De los ajustes lineales pueden calcularse los parámetros de transporte ϕI_0 y $\phi \mu \tau$, a partir del ajuste lineal para corriente oscura y del ajuste lineal para corriente bajo iluminación en la ecuación (II.26):

$$J = \frac{q \phi I_0}{h\nu} \alpha I + \left(q n_0 \mu + \frac{q \phi \mu \tau}{h\nu} \alpha I \right) E .$$

Los valores para los parámetros de transporte se obtienen empleando esta ecuación con sus valores correspondientes de absorbancia, longitud de onda e intensidad de iluminación, y considerando que la conductividad de los ajustes lineales de las gráficas de iluminación tiene dos contribuciones: una conductividad independiente y otra dependiente de la iluminación.

$$\phi \mu \tau = \frac{hc}{q \alpha I \lambda} (m - \sigma_{oscuridad}) , \quad (IV.3)$$

$$\phi I_0 = \frac{hc}{q \alpha I \lambda} (b - b_{oscuridad}) , \quad (IV.4)$$

donde m es la pendiente del ajuste bajo iluminación, y b indica la ordenada al origen del ajuste.

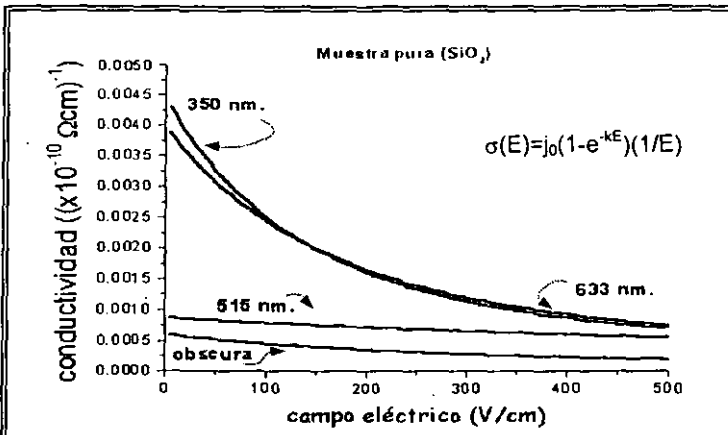
Cabe señalar que el término fotovoltaico se calculó considerando además la ordenada al origen que los ajustes proporcionan para la conducción en la oscuridad, cuyo origen físico no es determinado en este trabajo, dado que todo el desarrollo experimental estuvo enfocado a determinar cambios en la conductividad de las muestras.

La tabla V expone los valores obtenidos para los parámetros en cada una de las muestras.

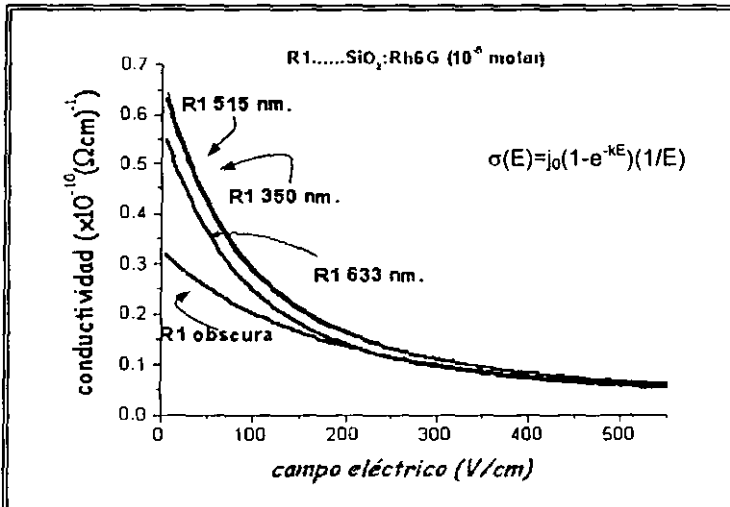
Tabla V. Parámetros de transporte calculados para muestras de SiO₂, SiO₂:Rh6G (10⁻⁵M) y SiO₂:Rh6G (10⁻⁴M).

λ (nm.)	SiO ₂		SiO ₂ :Rh6G (10 ⁻⁵ M)		SiO ₂ :Rh6G (10 ⁻⁴ M)	
	ϕI_0 (x10 ⁻⁸ cm)	$\phi \mu \tau$ (x10 ⁻¹¹ cm ² /V)	ϕI_0 (x10 ⁻⁸ cm)	$\phi \mu \tau$ (x10 ⁻¹¹ cm ² /V)	ϕI_0 (x10 ⁻⁸ cm)	$\phi \mu \tau$ (x10 ⁻¹¹ cm ² /V)
350	-661801.6	974.65	219819.8	658.78	-1972482.4	3889.23
515	-10675.9	5.73	6867.3	16.50	-72401.5	140.23
633	-48038.0	47.73	64508.6	1800.79	-----	-----

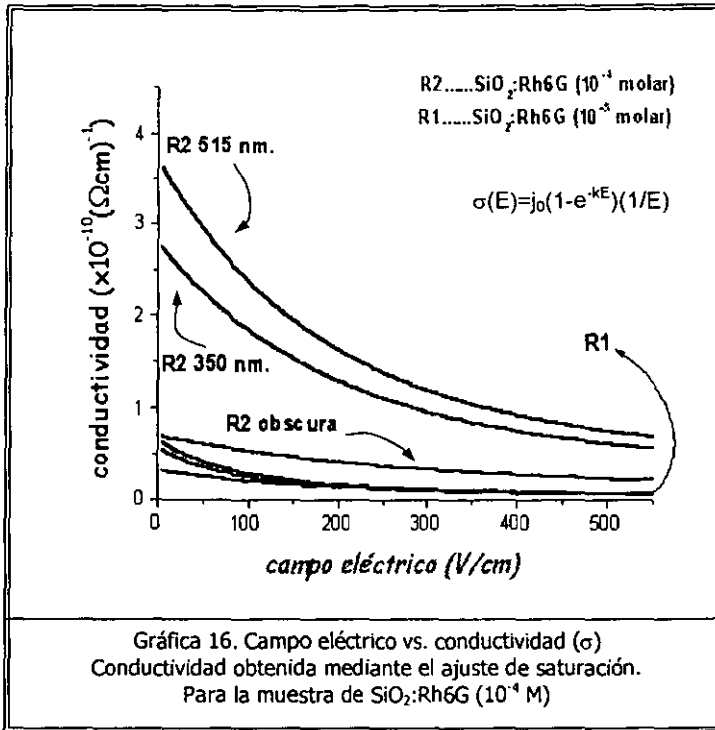
A partir de los ajustes de saturación realizados a los datos experimentales es posible calcular la conductividad para cada valor de campo eléctrico aplicado, obteniéndose las gráficas que a continuación se muestran.



Gráfica 14. Campo eléctrico vs. conductividad (σ)
 Conductividad obtenida mediante el ajuste de saturación.
 Para la muestra de SiO_2



Gráfica 15. Campo eléctrico vs. conductividad (σ)
 Conductividad obtenida mediante el ajuste de saturación.
 Para la muestra de SiO_2 :Rh6G (10^{-5} M)



Es de destacarse que la conductividad de la muestra pura llega a ser incluso hasta del 0.15 % de la conductividad total de una muestra dopada.

En la tabla que a continuación se muestra se dan los parámetros empleados para lograr los ajustes en la región de polarización (ver gráficas 11, 12 y 13). La relación existente entre dichos parámetros está dada por las ecuaciones (II.15) y (II.17); mientras que su empleo en los ajustes de los datos experimentales está determinado por las ecuaciones (IV.1) y (IV.2).

Tabla VI. Parámetros considerados para el ajuste de polarización.

	λ	E_0 (V/cm)	$N_{p0}/\epsilon(\lambda)$ (N/C, V/cm)	ρ_0/kT ($\times 10^3$ cm/V)
SiO_2	<i>Obscura</i>	410	2600000	1.98×10^{-3}
	350 nm.	320	2400000	1.98×10^{-3}
	515 nm.	375	2500000	1.97×10^{-3}
	633 nm.	370	2600000	1.98×10^{-3}
$SiO_2:Rh6G$ (10^3 M)	<i>Obscura</i>	410	1900000	1.99×10^{-3}
	350 nm.	185	1620	2.75
	515 nm.	165	1800	2.30
	633 nm.	250	1550	2.90
$SiO_2:Rh6G$ (10^4 M)	<i>Obscura</i>	760	2700000	1.98×10^{-3}
	350 nm.	460	2000	2.30
	515 nm.	420	2135	2.46
	633 nm.	-----	-----	-----

V. Análisis.

A partir de los resultados obtenidos se realiza un análisis global del comportamiento de las muestras, llegando a un modelo fenomenológico, no reportado antes en la literatura, que describe físicamente lo que ocurre en las muestras durante el experimento.

El análisis de los datos experimentales se realiza destacando, primero, que no es obvio que las muestras, en el experimento realizado, den comportamientos tan regulares como los mostrados en la sección anterior; y posteriormente se analizan cada una de las tres regiones que se aprecian en las gráficas de densidad de corriente contra campo eléctrico aplicado, mostradas en la sección de resultados; es decir, se analizan por separado la región lineal, la región de saturación y la región de decaimiento.

Al final se reconocen los aspectos que no pueden determinarse a partir de los datos experimentales obtenidos para este trabajo, con lo cual se indica que el estudio de fotoconductividad en materiales sol-gel contaminados con colorantes orgánicos no está, para nada, terminado, sino por el contrario, existe una vasta cantidad de trabajo interesante por realizar.

Como se mencionó en el marco teórico, la técnica de fotoconductividad estacionaria brinda información general de la muestra, más no ofrece información detallada de los procesos microscópicos del material, para ello sería conveniente complementarla con técnicas de fotoconductividad transitoria.

Ahora bien, sobre los geles estudiados no se tiene un control de la cantidad y el tipo de compuestos que no se han evaporado al momento de realizar el experimento (ver marco teórico). Por lo que *a priori* no se esperaría que la técnica de fotoconductividad estacionaria aplicada al estudio de geles contaminados con colorantes orgánicos diera resultados con claro sentido físico. Sin embargo, las incertidumbres asociadas a los datos experimentales indican el nivel de reproducibilidad del experimento, marcando una clara diferencia entre el comportamiento de un gel puro y un gel contaminado, así como una clara diferencia entre un gel contaminado que se ilumina con una longitud de onda para la que presenta una alta absorción óptica y un gel contaminado que no se ilumina o que se ilumina en una longitud de onda a la que prácticamente no absorbe. Así que de este tipo de experimentos es posible extraer mucha información física de los resultados experimentales.

Analizando los datos experimentales, se encuentra que a pesar de que en la literatura se existen reportados comportamientos no óhmicos semejantes a los obtenidos en el presente trabajo, no existe una idea clara de los posibles procesos físicos que los originan, teniéndose así una gran diversidad de explicaciones y modelos que tratan de describirlos para materiales que no son preparados mediante el proceso sol-gel [5, 12, 13, 15, 17-19, 23]. Es por ello importante recalcar que en esta tesis se propone un modelo fenomenológico alternativo, no antes publicado y pleno de contenido físico que describe bastante bien el comportamiento eléctrico de un material sol-gel contaminado con un colorante orgánico.

Si bien, el comportamiento eléctrico más conocido en los materiales es el óhmico o lineal, el cual se observa en campos eléctricos de baja magnitud.

En este trabajo el ajuste lineal que describe a los puntos experimentales no se realizó considerando a los primeros datos como pertenecientes a una recta, sino que más bien se realizó el ajuste de los primeros datos experimentales con una curva saturable (ver gráficas 7, 8 y 9), recuperándose a campos bajos un comportamiento lineal. Esto debido a que desde el tercer punto experimental la muestra evidencia un comportamiento no óhmico (ver gráficas 4, 5 y 6).

A partir de la parte lineal de la curva que describe al comportamiento de saturación se obtuvieron las conductividades y los parámetros de transporte eléctrico ϕ_0 y $\phi_{\mu\tau}$ para cada caso (ver tabla V). De los ajustes lineales se nota que conforme aumenta la cantidad de moléculas orgánicas en el gel la conductividad se vuelve notoriamente superior, lo cual según la identificación de la conductividad con el producto de la carga eléctrica, la densidad de portadores y la movilidad, indica que la presencia de moléculas orgánicas provee de portadores al material, y posiblemente incremente su movilidad; aunque siendo tan pequeña la cantidad de moléculas orgánicas en el material, es de esperarse que la movilidad no cambie en mucho y sea más bien gobernada por la matriz inorgánica.

De los ajustes lineales, de las gráficas 1, 2 y 3, de la figura 2 y de la tabla I se puede ver que mientras mayor es la absorción en una longitud de onda mayor es la conductividad que tiene el material, lo cual indica que las moléculas orgánicas al ser iluminadas modifican la conductividad del material drásticamente, puesto que cuando se ilumina al gel puro los cambios en la conductividad son mucho menores. De nuevo, es de esperarse que la luz provoque un incremento de los portadores de carga en el material, mediante la excitación de algunos electrones, seguramente π , de las moléculas orgánicas (se incrementa k_{ph} en la ecuación II.18), y es de suponerse que la movilidad no sufra grandes cambios ya que, si es gobernada por la matriz inorgánica, la iluminación no debe modificarla notoriamente.

Cabe señalar que los espectros de las gráficas 1, 2 y 3, en la escala adecuada para apreciar las densidades ópticas de los geles contaminados, muestran una densidad óptica prácticamente constante para longitudes mayores a 600 nm.; si se modificara la escala sería notorio que no es constante, pero en comparación a la densidad óptica debida a la Rodamina 6G se considera prácticamente constante. Por ello es posible afirmar que los portadores de carga fotogenerados se deben exclusivamente a la molécula orgánica, y que la interacción de la luz con la matriz inorgánica puede ser que dé lugar a otro tipo de comportamiento que no esté directamente relacionado con la generación de portadores de carga, por lo que sólo se esperan incrementos en la densidad de corriente cuando se iluminan muestras contaminadas (cualquier otro comportamiento escapa a los alcances de la técnica de fotoconductividad estacionaria).

No está de más mencionar que la conductividad del gel puro es ligeramente superior a la conductividad que existe reportada para cristales fotorrefractivos de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ en 150 ppm. (ver marco teórico).

En cuanto a los parámetros de transporte fotoconductorivo se puede distinguir, de la tabla V, que para la longitud de onda con mayor absorción por parte de los materiales contaminados (515 nm.) existe un incremento del valor de $\phi\mu\tau$ conforme aumenta la concentración de moléculas orgánicas, lo cual indica que bajo iluminación con esa longitud de onda aumenta el producto de la generación de portadores de carga y el tiempo de vida de los portadores, es decir, aumenta la densidad de portadores (II.21, II.22).

Es de destacarse el hecho de que los valores obtenidos para el producto $\phi\mu\tau$ es del orden de los que existen reportados para cristales fotorrefractivos de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$, en los cuales existe un fuerte comportamiento fotoconductorivo (ver marco teórico y tabla V).

Para el producto ϕI_0 los valores obtenidos son mucho mayores que los reportados para los cristales de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$, lo cual hace pensar que se tiene además un fuerte comportamiento fotovoltaico en el gel contaminado. Sin embargo, según la figura 8, la existencia de una conducción extrínseca, a campos eléctricos bajos, puede hacer que el ajuste cerca del campo eléctrico nulo sea fallido, ya que la mayor parte de los portadores provenientes de las moléculas orgánicas se obtienen a campos bajos, manteniéndose constante la conductividad a campos más altos. Pero debido a la falta de datos experimentales en dicha región no se puede decir mucho al respecto, sólo puede decirse que no sólo es cuestión de la conducción extrínseca, sino que también ha de intervenir alguno de los compuestos inherentes al proceso sol-gel, que se haya quedado atrapado en la matriz, puesto que el gel puro también presenta valores bastante más grandes que

los de los cristales $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ (aunque estos cristales no presentan un fuerte comportamiento fotovoltaico [20]).

Ahora bien, al considerar el comportamiento hasta la saturación se aprecia, tras ver los ajustes de las gráficas 7, 8 y 9, una corriente de saturación mayor conforme mayor es la concentración de moléculas de Rodamina 6G. Además, conforme mayor es la absorción también mayor es la corriente de saturación. También ha de notarse que la rapidez (dada por el término exponencial) con que cada uno de los ajustes alcanza la saturación es muy similar entre todos, lo que hace pensar que la matriz inorgánica es la responsable de este comportamiento, es decir, que la movilidad y la posible presencia de trampas en la matriz dan lugar al comportamiento eléctrico de saturación.

De las gráficas 14, 15 y 16 puede notarse que la conductividad alcanza valores cercanos a cero para prácticamente los mismos valores de campo eléctrico, en todos los casos. Aunque a campos bajos la diferencia de conductividades entre las muestras es notoria. A pesar de que se tenga conductividad prácticamente cero en todas las muestras a partir de cierto valor de campo eléctrico aplicado, el valor de la corriente que mantienen (corriente de saturación) es bien distinto para cada muestra, alcanzando el mayor valor la muestra con mayor cantidad de moléculas orgánicas e iluminada con una longitud de onda de 515 nm. (para ubicar el valor de la conductividad de las muestras empleadas respecto de otros materiales, puede recurrirse a la figura 7).

La función matemática del ajuste hasta saturación es una "exponencial saturable", la cual es solución de una ecuación diferencial del siguiente tipo:

$$B \frac{dj(E)}{dE} = C - Aj(E), \quad (\text{V.1})$$

en donde A , B y C son constantes.

La solución general a tal ecuación es del tipo:

$$J(E) = j_0 (1 - e^{kE}) + \beta = j_0 e^{-k\zeta} (1 - e^{-k(E-\zeta)}) \quad (\text{V.2})$$

en donde j_0 es la densidad de corriente de saturación, k indica la rapidez de saturación, β da la ordenada al origen y ζ es un campo eléctrico en el interior de la muestra, que satisface la relación $\beta = j_0(e^{-k\zeta} - 1)$.

En las ecuaciones anteriores se satisfacen las relaciones siguientes (con σ la conductividad del material):

$$k = \frac{A}{B}, \quad j_0 = \frac{C}{A}, \quad \sigma = \frac{C}{B}. \quad (\text{V.3})$$

Nótese que la ecuación diferencial, en realidad indica que la conductividad diferencial está dada por el cambio de la densidad de corriente respecto a los cambios en el campo eléctrico aplicado, y es igual a una constante (región lineal) menos un término de difusión (así lo llamo por la similitud que presenta la ecuación V.1 con una

ecuación de difusión en una dimensión) proporcional a la misma densidad de corriente, que provoca la saturación. El término de difusión, que se opone al incremento de la corriente eléctrica, bien puede deberse al incremento de trampas en el material conforme aumenta el campo o al incremento de choques de los portadores de carga con la matriz, llegando así a una velocidad de deriva terminal.

Así, la constante de difusión A y la constante de conducción B determinan qué tan rápido se llega a la saturación; análogamente la constante A y el término independiente C se combinan para determinar la máxima densidad de corriente posible en el material; y tanto C como B son los que marcan la conductividad constante inicial del material (conductividad óhmica).

En otros términos, los coeficientes de la ecuación diferencial pueden reescribirse siguiendo las siguientes relaciones, que conservan el sentido físico del sistema:

$$A = t, \quad B = \frac{1}{\mu n_i}, \quad C = qn_A, \quad (V.4)$$

donde t es el tiempo que demora un portador de pasar de una posición a otra en el material, μ es su movilidad, q es la carga de los portadores, n_A es la densidad de portadores por unidad de área (con el área en la misma dirección que los electrodos) y n_i es la densidad de los portadores por unidad de longitud (la longitud considerada de electrodo a electrodo).

Entonces puede reescribirse la solución a la ecuación diferencial en los siguientes términos:

$$j(E) = \left(\frac{qn_A}{t} \right) \left(1 - e^{-\mu n_i t E} \right) + \beta. \quad (V.5)$$

O más detalladamente, incorporando los parámetros de transporte fotoconductivos:

$$j(E) = \frac{q \left(n_{A_{obs}} + \frac{\phi \tau}{h\nu} \alpha l \right)}{t} \left(1 - e^{-\mu \left(n_{i_{obs}} + \left(\frac{\phi \tau}{h\nu} \alpha l \right) \right) E} \right). \quad (V.6)$$

Nótese que la rapidez de saturación sí tiene que ver con la movilidad y por ende con la matriz inorgánica primordialmente, aunque de la ecuación anterior puede observarse que no es el único parámetro que interviene, por lo que es normal que no sea exactamente la misma rapidez para todos los casos, pero sí es notable que experimentalmente se haya encontrado que los cambios de una rapidez a otra son mínimos.

Así que este ajuste indica hasta qué corriente es capaz de conducir el material, a qué voltaje alcanza su saturación y la conductividad del material para todo campo, recuperando incluso los resultados óhmicos.

Cabe destacar que existen reportados diversos mecanismos para llegar a una saturación eléctrica en cristales y algunos materiales amorfos, que consideran el tipo de contactos [12,15], o la estructura del material [13], o las trampas en el material [1, 14, 15], o corrientes espúreas [22], o longitud de camino recorrido por los portadores [18], o incluso indican que no se sabe con certeza cuál es el proceso de saturación [5, 17], pero no existe modelo alguno semejante al presentado en este trabajo, del cual tampoco podemos asegurar sea más válido que los otros, pero sí describe bastante bien los resultados experimentales y recupera el comportamiento lineal ampliamente conocido.

De los datos experimentales obtenidos se encontró un decaimiento de la densidad de corriente ante incrementos del campo eléctrico. Como ya se mencionó en la sección *ajuste de datos por regiones* (IV.2) el ajuste a los datos experimentales se logró considerando que a partir de cierto campo eléctrico umbral se vuelve importante un proceso de polarización en el material, descrito por el modelo de Langevin-Debye, debido a la presencia de las moléculas orgánicas.

El modelo empleado considera que las moléculas son esféricamente simétricas y son libres de moverse, lo cual, hasta cierto punto, es cierto en este tipo de materiales, puesto que las moléculas quedan atrapadas en los poros de la matriz, pero sin llegar a formar parte de ésta (ver marco teórico).

El que se presente un proceso de polarización no es de extrañar, puesto que muchas moléculas orgánicas generalmente presentan momentos dipolares, los cuales no son sencillos de determinar debido a que dependen del medio que les rodea, por ejemplo, del solvente que se usó en la preparación del material y de la cantidad que queda remanente en este [11]. Incluso llega a ser importante la interacción electrostática entre las moléculas, por lo que existen materiales sol-gel a los que se les ha incorporado algún compuesto o se les ha dado algún tipo de tratamiento para inhibir tal interacción [5, 23].

A pesar de lo anterior, y a semejanza del proceso de saturación, existen reportados resultados experimentales, para otros materiales, que marcan un decaimiento como el que aquí se presenta, pero su ajuste se lo adjudican a diversas causas, como son la estructura del material [13], resonancia por efecto túnel [1,15], tipo de contactos [15] e incluso se reporta que no se sabe con certeza cuál es el proceso [5, 12, 13], y en ningún caso se provee una descripción semejante a la aquí tratada (aunque sí hay experimentos relacionados al transporte eléctrico en el que se considera una polarización importante de materiales contaminados, pero no mediante fotoconducción estacionaria [19]).

Mediante la consideración de este modelo de polarización se ha obtenido un muy buen ajuste de nuestros datos experimentales, considerando a partir de cierto campo umbral un campo eléctrico efectivo dentro del material, distinto al aplicado externamente, como se ve en las gráficas 11, 12 y 13.

Los parámetros considerados para ajustar los datos a través de la polarización toman valores tales que cuando hay menos moléculas orgánicas el campo umbral es menor que cuando se tiene una mayor concentración. Y el campo umbral es mucho mayor cuando la muestra no está iluminada (ver tabla VI). (La muestra pura también presenta un campo umbral pero los cambios con la iluminación son menores, y no es tan conflictivo su ajuste con otro tipo de curvas debido a que su decaimiento es muy pobre, por lo que seguramente debe haber algún otro proceso, como los ya mencionados, que

influye el comportamiento de las muestras, pero sumamente pequeño en comparación al proceso de polarización de las moléculas orgánicas).

El que en las muestras contaminadas el campo umbral sea mayor cuando hay mayor concentración tiene razón de ser en cuanto a que deben estar más cercanas entre sí y por lo tanto deben tener una mayor interacción electrostática que les impida su libre movimiento. Bajo iluminación cambia el campo umbral porque seguramente al excitar a algunos electrones de las moléculas se les modifica su momento dipolar.

El parámetro $Np_0/\epsilon(\lambda)$ tiene que ver con la máxima polarización que se puede lograr, debido al número de momentos dipolares presentes, y depende de la función dieléctrica, que a su vez depende de la longitud de onda de iluminación, por lo que deben presentarse cambios en este parámetro cuando se iluminan las muestras respecto de cuando no se iluminan, como se muestra en la tabla VI, en la que destaca una mayor polarización para luz de 515 nm. en las muestras contaminadas.

El parámetro p_0/kT indica por su parte, qué tan grande es la energía eléctrica en los momentos dipolares respecto a la energía térmica presente en el material, y de la tabla VI se nota que este cociente es mucho mayor en las muestras contaminadas que en la pura, exclusivamente cuando están iluminadas. En la obscuridad las muestras contaminadas presentan valores semejantes a los de la muestra pura, lo cual indica que la energía térmica es lo suficientemente grande en el material como para inhibir el proceso de polarización por medio del campo externo aplicado. En cambio, es más fácil polarizar las muestras contaminadas cuando se encuentran bajo iluminación; aunque el parámetro $Np_0/\epsilon(\lambda)$ indica una menor cantidad de dipolos, el parámetro p_0/kT permite una polarización sin gran oposición por agitación térmica.

Es de notarse que para obscuridad los parámetros de las muestras contaminadas se parecen a los de la muestra pura, por lo que seguramente hay otro proceso de decaimiento involucrado en nuestro experimento (y que no tiene que ver con iluminación), pero que es tan grande el de polarización (bajo iluminación) que lo opaca. De hecho, en las gráficas 11, 12 y 13, pareciera que conforme se incrementa el campo eléctrico, la densidad de corriente bajo iluminación va tendiendo al valor de la densidad de corriente en la oscuridad, esto implica una independencia de la densidad de corriente con respecto a la iluminación de las muestras; y aún más, una anulación de la contribución de los portadores de carga fotoexcitados a la densidad de corriente.

Así que realizar y analizar un experimento de fotoconductividad en geles contaminados con colorantes láser requiere de controlar muy bien todos los parámetros involucrados, dada la complejidad del material y la cantidad de procesos involucrados ante la aplicación de campos eléctricos constantes e iluminación.

Pero puesto que este trabajo ha permitido comprender un poco mejor lo que ocurre en estos materiales la realización de experimentos posteriores enfocados a variar alguno de los parámetros calculados y mantener controlados a los demás, proporcionará información sumamente valiosa respecto de los procesos de transporte fotoelectrónicos en geles contaminados con colorantes láser y motivará a la realización de experimentos complementarios que otorguen información física de cuestiones como el comportamiento fotovoltaico, el comportamiento de muestras contaminadas con otros colorantes a distintas concentraciones, el comportamiento ante campos eléctricos de baja intensidad, el comportamiento a detalle de la muestra pura, la tendencia asintótica

de la densidad de corriente en las muestras contaminadas con iluminación hacia la densidad de corriente de la misma muestra sin iluminación y la separación de los términos de los parámetros de transporte ϕ_0 y $\phi_{\mu\tau}$.

VI. Conclusiones.

Tras medir corrientes eléctricas estacionarias en muestras de SiO_2 contaminadas con el colorante láser Rodamina 6G y sin contaminar, como función del voltaje eléctrico directo aplicado, la longitud de onda de iluminación y la concentración del colorante se llegó a las siguientes conclusiones:

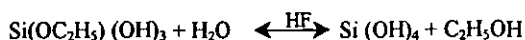
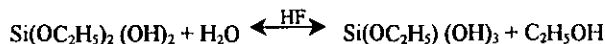
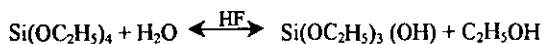
- Se obtiene mayor densidad de corriente cuando la muestra es iluminada con una longitud de onda correspondiente a su máximo de absorción.
- Se obtiene mayor densidad de corriente para mayores concentraciones de Rh6G.
- Existen tres comportamientos distintos en las gráficas de campo eléctrico vs. densidad de corriente, a saber: lineal, saturación y decaimiento.
- A mayor concentración de Rh6G hay mayor conductividad.
- A mayor absorción de luz por parte de las moléculas orgánicas hay una mayor fotoconductividad.
- La conductividad del gel de SiO_2 puro es mayor que la reportada para los cristales de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ (150 ppm).
- Los valores obtenidos en las muestras para el parámetro $\phi\mu\tau$ indican una fotoconductividad del orden de la de los cristales de $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ (150 ppm).
- La matriz inorgánica interviene de manera importante en la movilidad de los portadores de carga, y determina al campo eléctrico en el que se llega a la corriente de saturación.
- El comportamiento de decaimiento es ajustable por el modelo de polarización de Langevin-Debye.
- El campo umbral a partir del cual se considera notable el fenómeno de polarización es dependiente de la concentración de Rh6G y de la iluminación.

VII. Apéndices.

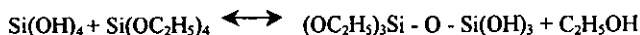
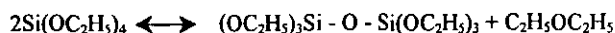
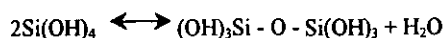
1. Reacciones químicas para obtener un gel de SiO₂.

En el marco teórico se mencionan las reacciones químicas generales que ocurren durante el proceso sol-gel. En este apéndice se muestran las reacciones químicas que tienen lugar en la obtención de un gel de SiO₂.

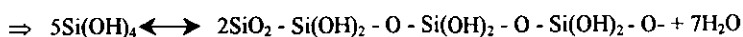
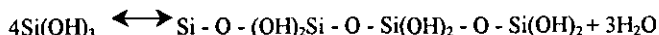
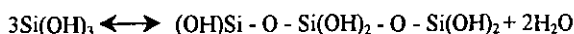
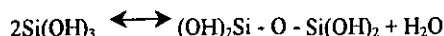
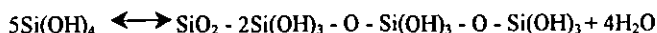
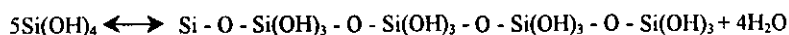
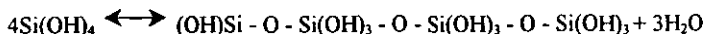
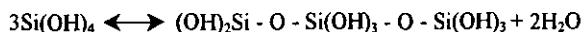
Empleando TEOS $Si(OC_2H_5)_4$ como precursor organometálico y HF como catalizador, las reacciones de hidrólisis son:

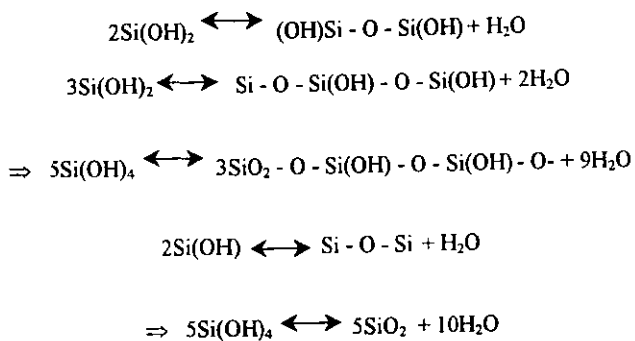


Durante la condensación se dan las reacciones siguientes:



En la polimerización las reacciones básicas ocurren como a continuación:





Con lo que se obtiene un polímero de dióxido de silicio.

El agua y demás componentes que no constituyen a la matriz inorgánica se evaporan, en su mayoría, tras dejar secar la muestra de gel.

2. Estados energéticos moleculares [24].

Si una molécula que absorbe radiación con una longitud de onda perteneciente a la región visible del espectro electromagnético almacenara térmicamente (en niveles vibracionales) la energía proporcionada por la luz, la molécula alcanzaría temperaturas cercanas a los 1 500 °C. A tales temperaturas la molécula se disociaría. Si la molécula no se disocia significa que la energía de excitación electrónica es disipada rápidamente a sus alrededores, lo cual puede ocurrir mediante los diversos procesos fotofísicos mencionados en el capítulo II.4.

Los procesos fotofísicos descritos en la figura 10 requieren de la comprensión de los estados energéticos de una molécula, ya que es la transición electrónica entre los distintos estados la que da lugar a cada uno de los procesos.

En la mayoría de las moléculas en el estado básico de energía, los electrones que ocupan el mismo orbital tienen espines antiparalelos. El espín total S es cero. Y su multiplicidad $2S + 1$ es igual a uno. A este estado se le conoce como singulete S_0 . Si la transición a un estado excitado conlleva un cambio en la orientación de uno de los espines, el espín total es uno y su multiplicidad es tres. A este estado se le conoce como triplete T_1 . Si la absorción de un fotón no da lugar a cambio alguno en la multiplicidad, el estado es denominado como singulete S_1 .

Una molécula en un estado excitado puede perder la energía absorbida mediante:

- a) Transiciones no radiativas: Son aquellas que se hacen evidentes por el incremento en la temperatura, y son la conversión interna y el cruce entre sistemas. Ambos procesos no se dan espontáneamente, sino que requieren de que se realice trabajo sobre la molécula.
- b) Emisión de radiación: Son aquellas que se hacen evidentes por la emisión espontánea de luz, y son la fluorescencia y la fosforescencia. Fluorescencia y fosforescencia difieren entre sí por el tiempo que dura el proceso, para la primera el tiempo es menor o del orden de nanosegundos, para la segunda el tiempo es mucho mayor que el de la fluorescencia.
- c) Reacciones fotoquímicas.

3. Enlaces σ y π [12,25].

Para describir teóricamente moléculas poliatómicas suele recurrirse a una técnica conocida como *hibridización*. Esta técnica consiste en asignarle a los electrones de cada átomo que forman a las moléculas, funciones de onda resultado de una combinación lineal de las funciones de onda electrónicas que se tendrían para cada átomo por separado.

En el caso de moléculas orgánicas se realiza la hibridización para los electrones del carbono. La hibridización de las funciones de onda de estos electrones consiste en una combinación lineal de las funciones de onda s , p_x , p_y y p_z .

Para describir, por ejemplo, a moléculas como el etano se busca una combinación lineal de las funciones de onda s , p_x , p_y y p_z . A esta hibridización se le denomina sp^3 . Quedan, entonces, los átomos de carbono unidos por el traslape de dos funciones de onda híbridas sp^3 . A este enlace se le conoce como enlace σ .

En el caso de moléculas como el acetileno $\text{HC}\equiv\text{CH}$, uno de los enlaces entre los átomos de carbono, el enlace σ , se debe al traslape de las funciones de onda híbridas sp (resultado de combinar funciones s con funciones p_z), mientras que el otro par de enlaces son resultado del traslape lateral de las funciones de onda p_x y p_y (enlaces π).

A los electrones que participan en enlaces σ se les conoce como electrones σ , mientras que los electrones involucrados en enlaces π son conocidos como electrones π .

Para moléculas con enlaces dobles, como el etileno $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, se considera una hibridización sp^2 , es decir, combinaciones lineales de funciones de onda s , p_x y p_y . De las combinaciones lineales se producen tres funciones de onda independientes, ubicadas todas en un mismo plano, con sus máximos en direcciones tales que forman ángulos de 120° entre sí, y con un nodo en el núcleo de un átomo de carbono. Explícitamente estas funciones de onda híbridas son:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x), \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right), \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right).\end{aligned}$$

El cuarto electrón de un átomo de carbono tiene una función de onda p_z , la cual presenta un nodo en el núcleo de un átomo de carbono y dos máximos, con sentidos opuestos, perpendiculares al plano subtendido por el traslape entre funciones híbridas. Entonces, el enlace doble es debido al traslape de una función de onda híbrida sp^2 de cada átomo de carbono a lo largo de la línea que los une (enlace σ), y al traslape lateral de funciones de onda p_z (enlace π). Los átomos de hidrógeno se ligan a las restantes funciones de onda híbridas.

El enlace doble $\sigma\pi$ le brinda rigidez a la molécula y mantiene a los electrones σ en un mismo plano, mientras que a los electrones π los ubica fuera del plano.

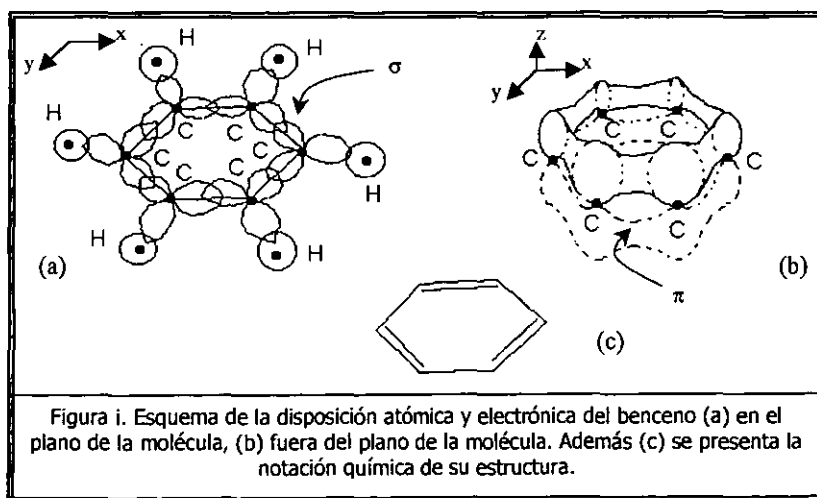
Los electrones de los enlaces π contribuyen menos a la energía de unión de los átomos, lo cual les permite tener una distribución de probabilidad definida en gran parte de una molécula con enlaces dobles conjugados, como ocurre en la molécula de butadieno C_4H_6 . Tal distribución de probabilidad les brinda a los electrones π la propiedad de no estar bien localizados en sólo una región de la molécula, dando lugar a una mayor movilidad de los electrones y a una mayor polarizabilidad de la molécula.

A modo de resumen puede analizarse a la molécula de benceno. En esta molécula cada átomo de carbono presenta tres funciones de onda híbridas sp^2 con ángulos de 120° entre sí y en un mismo plano. El cuarto electrón de cada átomo de carbono tiene una función de onda p_z con eje de simetría perpendicular al plano de las funciones híbridas.

Con una función de onda híbrida cada átomo de carbono se enlaza a un átomo de hidrógeno, mientras que cada una de las otras funciones híbridas se enlazan a sendos átomos de carbono, formándose un hexágono (mediante enlaces σ). La función de onda p_z de cada átomo de carbono se superpone con la función de onda p_z del átomo de carbono contiguo, formándose una nube electrónica en forma de anillo simétrico tanto "arriba" como "abajo" del plano de la molécula (mediante enlaces π).

Los electrones σ se concentran simétricamente a lo largo del eje que une a los núcleos de la molécula, mientras que los electrones π se distribuyen alrededor de todos los átomos de carbono, y se convierten en los responsables de las corrientes eléctricas que haya a través de la molécula.

En la figura i aparecen esquemas ilustrativos de la molécula de benceno, en donde se ilustra (a) la disposición de los átomos y los enlaces σ en un plano, (b) los enlaces π fuera del plano XY, y (c) la fórmula química del benceno, en la que se distinguen enlaces dobles conjugados.



4. Incertidumbres asociadas.

En las tablas II, III y IV de la sección de resultados aparecen reportados los valores de las corrientes eléctricas medidas para cada una de las muestras, sin embargo el número de cifras significativas proporcionadas no indica correctamente la incertidumbre asociada a las mediciones del experimento en general, ya que para distintas repeticiones del experimento los valores medidos cambian en una cantidad bastante mayor que la resolución del electrómetro empleado.

Así que las incertidumbres que se consideraron para las corrientes eléctricas no se propagaron directamente de los límites de resolución del electrómetro, sino que, dadas las características del experimento, se prefirió considerar como datos experimentales a los más representativos de una serie de mediciones, y a su incertidumbre asociada como la mitad de la diferencia entre los valores extremos obtenidos, de un conjunto de repeticiones del experimento, para un mismo voltaje aplicado.

Respecto a los demás datos experimentales, su incertidumbre sí se consideró en términos del límite de resolución de los aparatos de medición. Así que todos los demás valores experimentales están reportados de manera tal, que su número de cifras significativas indica la precisión de la medición.

La tabla A expone las incertidumbres asociadas a la medición en la muestra de SiO₂ pura, la tabla B expone las incertidumbres para la muestra de SiO₂:Rh6G (10⁻⁵ M), mientras que la tabla C corresponde a las incertidumbres de la muestra de SiO₂:Rh6G (10⁻⁴ M).

Tabla A.

Incertidumbres asociadas a los valores de corriente eléctrica expuestos en la tabla II de la sección de resultados.

V (volts)	δ_{obs} (nA)	$\delta_{\text{633 nm}}$ (nA)	$\delta_{\text{515 nm}}$ (nA)	$\delta_{\text{350 nm}}$ (nA)
50	0.0011	0.0014	0.0014	0.0014
100	0.0011	0.0014	0.0013	0.0015
150	0.0012	0.0013	0.0011	0.0014
200	0.0012	0.0012	0.0011	0.0014
250	0.0013	0.0012	0.0012	0.0013
300	0.0013	0.0011	0.0011	0.0013
350	0.0013	0.0010	0.0010	0.0013
400	0.0011	0.0010	0.0009	0.0011
450	0.0010	0.0011	0.0010	0.0012
500	0.0010	0.0012	0.0009	-
550	0.0010	0.0010	0.0010	-
600	0.0010	-	-	-
650	0.0010	-	-	-

Tabla B.

Incertidumbres asociadas a los valores de corriente eléctrica expuestos en la tabla III de la sección de resultados.

V (volts)	δI_{obs} (nA)	$\delta I_{633 \text{ nm.}}$ (nA)	$\delta I_{515 \text{ nm.}}$ (nA)	$\delta I_{350 \text{ nm.}}$ (nA)
50	0.0172	0.0168	0.0194	0.0188
100	0.0183	0.0175	0.0185	0.0173
150	0.0174	0.0186	0.0167	0.0184
200	0.0161	0.0171	0.0164	0.0179
250	0.0178	-	0.0164	0.0166
300	0.0169	-	-	-

Tabla C.

Incertidumbres asociadas a los valores de corriente eléctrica expuestos en la tabla IV de la sección de resultados.

V (volts)	δI_{obs} (nA)	$\delta I_{515 \text{ nm.}}$ (nA)	$\delta I_{350 \text{ nm.}}$ (nA)
50	0.0751	0.0749	0.0745
100	0.0763	0.0750	0.0749
150	0.0762	0.0748	0.0748
200	0.0756	0.0743	0.0746
250	0.0751	0.0745	0.0743
300	0.0749	0.0744	0.0741
350	0.0748	0.0749	0.0740
400	0.0752	0.0746	0.0745
450	0.0758	0.0750	0.0752
500	0.0760	0.0751	0.0760
550	0.0754	0.0753	0.0763
600	0.0750	0.0756	0.0767
650	0.0751	-	0.0762

VIII. Referencias.

- [1] Elliot S. R., Physics of Amorphous Materials; Longman, 1989, Gran Bretaña, 1ª edición.
- [2] Dubois A., Canva M., Brun A., Chaput F., Boilot J.P.; *Photostability of dye molecules trapped in solid matrices*. Applied Optics. Vol.35. No. 18 (1996).
- [3] Holzer W., Gratz H., Schmitt T., Penzkofer A., Costela A., García-Moreno I., Sastre R., Duarte F.J.; *Photo-physical characterization of rhodamine 6G in a 2-hydroxyethyl-methacrylate methyl-methacrylate copolymer*. Chemical Physics 256 (2000).
- [4] Maldonado R. J. L., García M. J. A.; *Efecto fotorrefractivo. Nuevos materiales*. Ciencia y Desarrollo 146 (1999).
- [5] Farges J.P., Organic Conductors, Dekker, 1994, E.E.U.U.A., 1ª edición.
- [6] Voss D., *Cheap and cheerful circuits*; Nature. Vol. 407 (2000).
- [7] D'lorio M.; *Molecular materials for microelectronics*. Can. J. Phys. 78 (2000).
- [8] *Conductive Polymers*. Information about the Nobel Prize in Chemistry, 2000. Information Department. Royal Swedish Academy of Sciences. www.nobelprizes.com, www.kva.se
- [9] Cable M., Parker J.M., High Performance Glasses, Blackie, 1992, Gran Bretaña, 1ª edición.
- [10] Brinker J., Scherer G., Sol-Gel Science; Academic Press, 1990, E.E.U.U.A., 1ª edición.
- [11] Schäfer F.P., Dye Lasers, *Topics in Applied Physics*, vol. 1; Springer-Verlag, 1990, Alemania, 3ª edición.
- [12] Kao K.C., Hwang, W., Electrical Transport in Solids, Pergamon Press, 1981, Gran Bretaña, 1ª edición.
- [13] Nag B. R., Theory of Electrical Transport in Semiconductors; Pergamon, 1972, Hungría, 1ª edición.
- [14] Pantelidos S., The Physics of SiO₂ and its interfaces; Pergamon Press, 1978, E.E.U.U.A., 1ª edición.
- [15] Lamb D. R., Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films, Methuen and Co. LTD, 1967, Gran Bretaña, 1ª edición.
- [16] Mokrushina V. E., Bryushinin A. M., Kulikov V. V., Petrov A.A., Sokolov A. I.; *Photoconductive properties of photorefractive sillenites grown in an oxygen-free atmosphere*. J. Opt. Soc. Am. B. Vol. 16. No. 1 (1999).
- [17] Zhou Y., Yoshimura N.; *Short-Time DC breakdown phenomena in BaTiO₃-based multilayer ceramic capacitors*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999).
- [18] Barth S., Bässler H.; *Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in a conjugated polymer*. Physical Review B. Vol. 56. No. 7 (1997).
- [19] Bucci C., Fieschi R., Guidi G.; *Ionic thermocurrents in dielectrics*. Physical Review. Vol. 148. No. 2 (1966).
- [20] García M., Mondragón, Hernández A., Maldonado R.; *Photocurrent determination of charge transport parameters in K₂Fe₃O₇:Fe³⁺*. Optical Materials 3 (1994).
- [21] Reitz & Milford, Foundations of Electromagnetic Theory, Addison-Wesley, 1960, E.E.U.U.A., 1ª edición.

[22] Hughes & DuBridge, Photoelectric Phenomena, McGraw-Hill, 1932, E.E.U.A., 1ª edición.

[23] Kanemitsu Y., Sugimoto Y.; *Microscopic nature of charge transport in molecularly doped polymers: Effect of the charge distribution in dopant molecules on the hole drift mobility*. Physical Review B. Vol. 46. No. 21 (1992).

[24] González G. Federico, Efecto sobre las propiedades ópticas de geles de SiO₂ contaminados con Rojo de Metilo; Azul de Bromofenol; Azul de Timol y Eosina expuestos a radiación ionizante. Tesis para obtener el título de Físico. Facultad de Ciencias U.N.A.M. 1996.

[25] Alonso - Finn, Física, Addison-Wesley, 1986, México.