

16



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE LA ORIENTACION DE DR1 EN LA FOTOCONDUCTIVIDAD DE PELICULAS MESOESTRUCTURADAS DE SiO₂

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

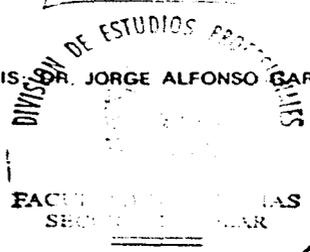
P R E S E N T A :

DANIEL CRUZ VAZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO



FACULTAD DE CIENCIAS MEXICO, D.F.
UNAM



TESIS CON FALLA DE SERVICIO



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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Efecto de la orientación de DR1 en la fotoconductividad de películas
mesoestructuradas de SiO₂"

realizado por Cruz Vázquez Daniel

con número de cuenta 9437936-1 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

JAM

Propietario

DR. AUGUSTO GARCIA VALENZUELA

Augusto García V.

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Alipio

Suplente

DRA. MARTHA ROSETE AGUILAR

Martha Rosete Aguilar

Suplente

DR. MARCELO DEL CASTILLO MUSSOT

Marcelo del Castillo Mussot

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache

DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura



PARA JAIME Y BEATRIZ, PADRES
... E HIJOS, POR SUPUESTO.

ÍNDICE

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	2
1.1 Marco teórico	4
1.1.1 El proceso sol-gel	4
1.1.2 Películas delgadas	6
1.1.2.1 El efecto fotorefractivo	9
1.1.2.2 Dopaje para aplicaciones de segundo orden	10
1.1.3 Absorción óptica	12
1.1.4 Procesos de conducción	15
1.1.4.1 El modelo de bandas	15
1.1.4.2 Conducción en sólidos amorfos y policristalinos	18
1.1.4.3 Fotoconductividad	20
Objetivos	23
Capítulo 2. Técnicas experimentales	24
2.1 Procedimiento	24
2.2 Preparación de las películas	24
2.3 Tratamiento de polarización	25
2.4 Absorción óptica	26
2.5 Fotoconductividad	27
Capítulo 3. Resultados y análisis	29
3.1 Resultados	29
3.2 Análisis	34
Capítulo 4. Conclusiones	41
Referencias	42

RESUMEN

Esta tesis es el resultado de una serie de experimentos realizados en películas mesoestructuradas dopadas con las moléculas orgánicas Disperse red 1 (DR1, un cromóforo ópticamente no lineal) y carbazol (molécula utilizada para favorecer el transporte de carga). Las películas fueron sintetizadas por la vía sol-gel, y preparadas sobre sustratos de vidrio a través de la técnica conocida como recubrimiento por inmersión (*dip coating*). Las moléculas dopantes proporcionan al material interesantes propiedades no-lineales, cuya optimización requiere que se las oriente en una dirección privilegiada dentro de la película. Esta orientación fue conseguida mediante efecto corona, aplicando un campo eléctrico en dirección perpendicular a la superficie de la película, usando una aguja metálica como electrodo. La orientación es difícil a temperatura ambiente, dado que la matriz sol-gel no permite el libre movimiento de las moléculas orgánicas incorporadas; por esta razón el tratamiento de polarización fue llevado a cabo a una temperatura de 120°C, a la cual la excitación térmica les confiere una mayor movilidad. El tratamiento, además, fue aplicado durante diferentes periodos de tiempo con la intención de obtener, después de cada tratamiento, distintos grados de orientación.

Tal orientación afecta de manera importante varias propiedades físicas de la película. Entre ellas se encuentra su espectro de absorción óptica, gracias a lo cual es posible determinar el estado de polarización de la muestra —el grado de orientación de las moléculas— al analizar el efecto del tratamiento sobre este espectro. Por ello, después de cada sesión de polarización se procedía a obtener el espectro de absorción de la película con ayuda de un espectrofotómetro.

El paso siguiente en el procedimiento experimental fue realizar mediciones de fotoconductividad como función del tiempo de tratamiento de polarización. Los experimentos consistieron en medir corriente eléctrica como función de un voltaje aplicado, en oscuridad y bajo la iluminación de un láser He-Ne, $\lambda=633\text{nm}$. Con los datos obtenidos por medio de estos experimentos pudieron calcularse los parámetros de transporte de carga ϕ_0 y ϕ_{eff} , que determinan las propiedades fotoconductoras del material en cuestión.

Se encontró que la aplicación del campo de polarización provoca un claro decremento en el coeficiente de absorción de la película, de manera que el parámetro de orden $\rho = 1 - \alpha' / \alpha$, (con α , el coeficiente de absorción antes del tratamiento y α' el coeficiente después del tratamiento) mostró un comportamiento de saturación como función del tiempo de tratamiento, siendo bien ajustado por una ecuación de Langevin. Este comportamiento pudo ser explicado en términos de la orientación gradual de las moléculas de DR1 presentes en el sistema. Asimismo se halló que el material exhibe una buena respuesta fotoconductoriva, presentando diferencias notorias entre las corrientes eléctricas en oscuridad y las corrientes bajo la iluminación del láser. Como es de esperarse, las corrientes bajo iluminación fueron mayores que las obtenidas en oscuridad en todos los casos. Por último se observó que la conductividad de la película (la pendiente de las rectas Campo Eléctrico vs Densidad de Corriente obtenidas en los experimentos de fotoconductividad) presenta un máximo para un tiempo de polarización de alrededor de 30 minutos. Es posible entender este inesperado comportamiento al suponer que el transporte de carga en la película ocurre por saltos de electrones (*electron hopping*) π entre las moléculas de DR1, fenómeno que encuentra una disposición óptima cuando las moléculas se encuentran orientadas en una dirección especial que hace mínima la distancia del salto.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de materiales novedosos, competitivos y de bajo costo para diversas aplicaciones en comunicación y procesamiento de información por vía óptica, ha llevado al descubrimiento y estudio de propiedades ópticas no lineales en diversos materiales. Durante los últimos veinte años, han sido los cristales inorgánicos los sistemas más estudiados en el ramo. Sin embargo, a sus buenas respuestas no lineales se oponen su alto costo y las dificultades que plantea su elaboración (altas temperaturas, procesos sofisticados, etcétera). El hecho ha llevado a explorar nuevas direcciones, y en la búsqueda los materiales orgánicos aparecen como fuertes candidatos. En este contexto, los materiales sol-gel dopados con moléculas orgánicas se han revelado como nuevos y prometedores sistemas, en los que efectos no lineales —entre los que se encuentran fenómenos como el efecto fotorefractivo— hacen factible su empleo en campos como la fabricación de artefactos de memoria óptica, tratamiento de aberraciones y holografía en tiempo real [1],[2]. Dichas aplicaciones hacen imperativo su estudio detallado y la caracterización de sus propiedades eléctricas y ópticas, siendo los experimentos de fotoconductividad —la detección de cambios en la conductividad eléctrica por causa de la absorción de radiación electromagnética— una técnica útil, que proporciona abundante información sobre los procesos microscópicos que tienen lugar en el sistema.

Se llama "materiales sol-gel" a aquellos que son sintetizados por la vía sol-gel. Esta no es sino un método mediante el cual, a partir de una solución (generalmente de silicatos), se obtiene un sólido inorgánico con propiedades físicas fácilmente controlables, como porosidad, dureza, mesoestructura, entre otras. Una de las características que dan al método gran interés es que puede efectuarse a temperatura ambiente, lo cual permite la inclusión de moléculas orgánicas en la solución; al transformarse ésta en un gel sólido, las moléculas quedan encapsuladas en su interior. Este hecho pone a los materiales sol-gel en ventaja sobre otros sistemas óxidos tradicionales, pues las altas temperaturas necesarias en su preparación imposibilitan la incorporación de cualquier compuesto orgánico se trata de temperaturas suficientemente altas para provocar su disociación.

La incorporación de moléculas orgánicas en una matriz sólida, posible así por el método sol-gel, conduce a la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico, que abren gran número de posibilidades en varios terrenos: su uso como colorantes laser (que en la actualidad existen en medios líquidos) es de gran interés, del mismo modo en que sus propiedades no lineales, proporcionadas principalmente por la parte orgánica, son estudiadas con detenimiento por numerosos grupos de investigación en todo el mundo. En particular, la observación del efecto fotorefractivo —clave en el procesamiento y almacenaje de información por vía óptica— en materiales sol-gel hace vislumbrar la pronta realización de pasos importantes en el desarrollo de nuevas tecnologías.

La optimización de las propiedades de segundo orden (no linealidades) en materiales de esta naturaleza requiere del rompimiento de la centrosimetría inicial del sistema, lo cual puede lograrse dotándolo de una dirección privilegiada. Un modo de conseguirlo es orientar las moléculas orgánicas en esa dirección preferencial. Cuando se trata de moléculas con un momento dipolar importante, la técnica más común consiste en poner el material en presencia de un campo eléctrico que tenga la dirección deseada, pues los momentos dipolares de las moléculas orgánicas tenderán a orientarse paralelamente a él. Ya existe información en la literatura [3],[4],[5] reportando los efectos de someter materiales poliméricos a dichos procesos de orientación. En general, se habla de resultados positivos para la realización de varias de las posibilidades mencionadas arriba, pero también de las

dificultades halladas, muchas veces de difícil solución. Por ejemplo, propiedades útiles para la observación de un fenómeno deseable acarrearán también, en gran parte de los casos, otros comportamientos que deterioran el desempeño de los sistemas bajo estudio.

De modo que la jornada está lejos de haber terminado. La mejor manera de continuar es proseguir con la caracterización de nuevos materiales, generando así nuevos conocimientos que ayuden a avanzar en la dirección adecuada. Este trabajo de tesis encuentra aquí su lugar, al versar sobre el efecto de la orientación de moléculas orgánicas en una dirección preferencial, efectuada por la aplicación de un campo eléctrico durante distintos periodos de tiempo, sobre la respuesta fotoconductiva de películas mesoestructuradas preparadas por el método sol-gel. Estas películas, amorfas por lo general, obtienen su mesoestructura al incluir un *surfactante* en su elaboración; al ser además dopadas con las moléculas DR1 (Disperse Red 1, caracterizada por su no linealidad) y carbazol (molécula utilizada para dotar a la película de propiedades fotoconductoras), obtienen propiedades que las posibilitan para exhibir comportamientos no lineales de segundo orden.

Las secciones siguientes presentan el marco teórico fundamental para comprender los fenómenos involucrados en este trabajo, así como para interpretar los resultados obtenidos. El capítulo 2 describe las técnicas, los dispositivos y los arreglos experimentales empleados para determinar el efecto de la orientación de la molécula de DR1 en la fotoconductividad de la película mesoestructurada.

En el capítulo 3 se encuentran los resultados obtenidos durante los experimentos realizados. Finalmente, el capítulo 4 contiene las conclusiones alcanzadas después de analizar los resultados experimentales.

Es importante resaltar que resultados de esta tesis han sido presentados en la VII International Conference On Advanced Materials ICAM 2001, efectuada en Cancún, Q.R., del 26 al 30 de agosto de 2001, y en el XLIV Congreso Nacional de Física, realizado en la Ciudad de Morelia, Mich., del 15 al 19 de octubre de 2001. Asimismo, han dado lugar al artículo "Photoconductivity of Mesoporous Continuous films", autores J. García M., D. Cruz, G. Valverde, J. I. Zink y R. Hernández. El artículo fue aceptado, en el año 2001, para su publicación en el Journal of Sol-Gel Science and Technology.

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 EL PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel es un método por medio del cual es posible la obtención de sólidos óxidos homogéneos inorgánicos, partiendo de alcóxidos metálicos de silicio. Se le había descubierto ya a finales del siglo XIX, pero no atrajo mayor interés sino hasta la década de 1970, cuando se logró sintetizar geles inorgánicos monolíticos y convertirlos en vidrios a temperatura ambiente [6]. El método permite la preparación de materiales con propiedades deseables como dureza, transparencia óptica, porosidad controlable y resistencia térmica, con la ventaja adicional de poder realizarse a bajas temperaturas, en contraste con las temperaturas de fusión necesarias en la producción de vidrios inorgánicos convencionales. Los materiales sol-gel tienen gran número de aplicaciones, en parte gracias a la variedad de formas que pueden adoptar: monolitos, fibras, polvos homogéneos y películas delgadas. Sus posibles usos incluyen materiales con respuesta óptica no lineal, películas protectoras, porosas, recubrimientos dieléctricos y electrónicos, superconductores de alta temperatura, fibras de refuerzo y materiales catalíticos [7].

Como su nombre indica, el proceso involucra la evolución de redes inorgánicas en una suspensión coloidal —un *sol*—, y la posterior *gelación* de este sol, lo cual lleva a la formación de una red sólida en una fase líquida continua [8]. La figura 1 muestra un esquema de las diferentes etapas del proceso.

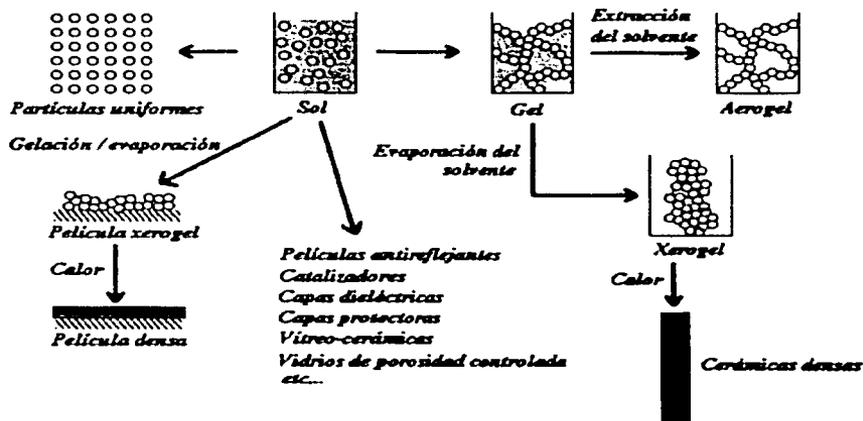
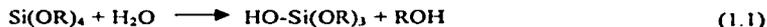


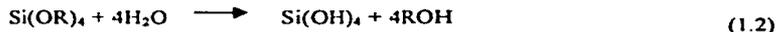
Figura 1. El proceso sol-gel

TESIS CC.
FALLA DE ORIGEN

Ahora bien. Un *coloide* es una suspensión en la cual la fase suspendida es lo suficientemente pequeña como para que la interacción gravitacional se vuelva despreciable, y el panorama se vea dominado por interacciones de corto alcance como la atracción de van der Waals. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. El proceso sol-gel comienza usualmente con la preparación de una solución de silicatos. Los precursores de sílice usados normalmente son el *tetraetil ortosilicato* (TEOS) y el *tetrametil ortosilicato* (TMOS). Ambos se caracterizan por reaccionar rápidamente con agua. Esta reacción es llamada hidrólisis, y es ilustrada por la siguiente ecuación:



donde R representa un grupo *metil* o *etil*. Las especies parcialmente hidrolizadas de esta manera pueden ser representadas como $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$. Cuando la cantidad de agua es suficiente, puede completarse la hidrolización de las especies Si(OH)_4 .



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, ejemplificada por las siguientes:



Es común utilizar etanol o metanol como solvente para los compuestos. Una cantidad propia de agua es añadida además para lograr la hidrólisis. La reacción es acelerada por la acción de catalizadores -bases o ácidos- como el ácido clorhídrico HCl.

La condensación puede formar moléculas cada vez más grandes a través del proceso de *polimerización*. Durante este, los enlaces siloxanos Si-O-Si comienzan a formarse en cantidades cada vez mayores, dando como resultado un polímero. Un polímero es una gran molécula formada por cientos o miles de unidades, llamadas monómeros, que puedan realizar al menos dos enlaces. En principio, no hay límite para el tamaño de un polímero. Si alcanza dimensiones macroscópicas, de manera que se extienda a través del sol, se dice que la sustancia se ha transformado en un *gel*. El punto de gelación es el momento en que esta molécula gigante es completada al formarse su último enlace. De este modo, un gel es una sustancia que consiste de un esqueleto sólido continuo (la red polimérica), que encierra una fase líquida (el agua y solvente restantes) también continua [6]. Eventualmente la fase líquida se evapora, al tiempo que reacciones de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros continúan en lo que se conoce como la etapa de *envejecimiento* del gel. Cuando la evaporación de la fase líquida se da bajo condiciones normales, la presión capilar causa un encogimiento de la red, originando un decremento importante en el volumen del material. El resultado es un gel seco conocido como *xerogel*, que suele tener un volumen reducido en un factor de 5 a 10 con respecto al gel húmedo original. Por el contrario, cuando el secado se lleva a cabo en condiciones supercríticas -de modo que no haya en ningún momento interfaz agua/vapor- el encogimiento es mínimo, obteniéndose un *aerogel*. Un aerogel es, efectivamente, aire en su mayor parte, con fracciones de volumen

sólido que llegan a ser tan pequeñas como el 1%.

Entre los atractivos de los materiales sol-gel se encuentra el que, al ser elaborados a temperatura ambiente, moléculas orgánicas tales como enzimas y proteínas puedan ser encapsuladas dentro de los poros del gel y más aún, que dichas moléculas mantengan sus características dentro del sistema. Tales materiales tienen aplicación como biosensores. Otras clases de especies orgánicas u organometálicas también pueden ser encapsuladas para producir materiales con las propiedades deseadas.

1.1.2 PELÍCULAS DELGADAS.

Uno de los aspectos tecnológicamente más importantes del proceso sol-gel es que, antes de la gelación, el sol es ideal para la preparación de películas delgadas a través de un número de métodos entre los que destacan los conocidos como recubrimiento por centrifugado (*spin coating*) y recubrimiento por inmersión (*dip coating*), mostrados en las figuras 2 y 3.

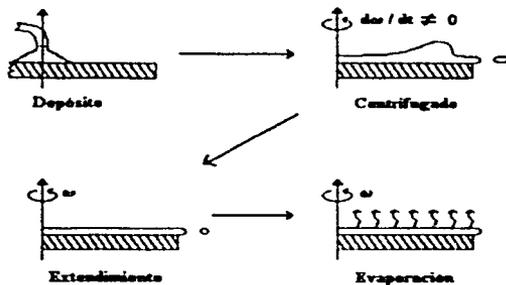


Figura 2. Preparación de películas delgadas por centrifugado (*spin coating*)

En el método de *spin coating*, el sol es depositado sobre un sustrato que acto seguido se somete a una operación de centrifugado, por medio de la cual el sol se extiende sobre el sustrato formando la película. El grosor de la misma puede ser controlado a voluntad al controlar la velocidad angular ω del centrifugado. Con el método de *dip coating*, por otra parte, la película se forma al sumergir el sustrato en un baño del sol precursor y al extraerla posteriormente con una velocidad controlada. Las películas utilizadas en este trabajo fueron preparadas por el último método.

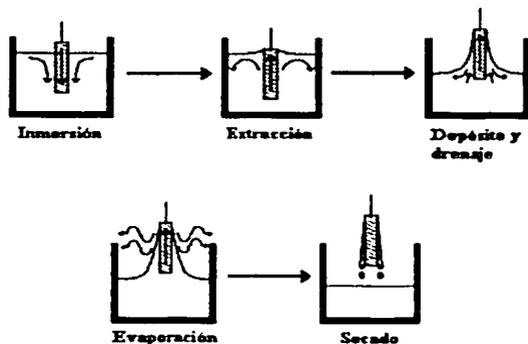


Figura 3. Preparación de películas por inmersión (*dip coating*)

Se ha dividido el proceso de dip coating en cinco fases, a saber: inmersión, extracción, depósito (acompañado usualmente de drenaje), drenaje y evaporación [9]. El grosor de una película delgada obtenida por dip coating depende de factores como la viscosidad del sol y la velocidad de extracción del sustrato. Del mismo modo, es posible controlar la microestructura de la película (porosidad, tamaño del poro, área superficial, etc.) al elegir precursores cuya ramificación, al formar redes poliméricas, sea de una cierta extensión y tamaño; las tasas relativas de evaporación y condensación del sol durante el depósito de la película interfieren también en estos parámetros.

Recientemente la utilización de tensoactivos en la preparación de películas delgadas ha abierto una nueva gama de posibilidades, al permitir la síntesis de películas mesoestructuradas con orden de largo alcance [10]. Un tensoactivo es una especie química que combina en una sola molécula un grupo hidrófobo con uno hidrófilo. También conocidos como surfactantes (por "agente activo de superficie", *SURFace ACTIVE Agent*), los tensoactivos tienden a congregarse en las interfases entre el medio acuoso y las otras fases de un sistema —que pueden ser aire, líquidos oleosos o partículas—. Gracias a la afinidad del grupo hidrófilo con la componente acuosa, un extremo de una molécula de surfactante se orienta hacia esta, mientras el otro, el extremo hidrófobo, lo hace alejándose de ella.

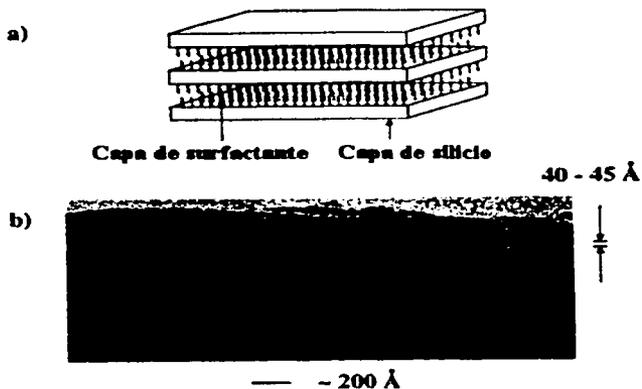


Figura 4. a) Estructura laminar de una película sol-gel templada con el tensoactivo SDS, consistente de capas alternantes de silicio y de surfactante. Los extremos hidrocarbonos hidrofóbicos se orientan alejándose de las capas de silicio b) Imagen TEM de una película templada con SDS, mostrando la ordenada estructura laminar. La distancia indicada representa la distancia entre capas orgánicas e inorgánicas. Se estima, de imágenes de este tipo, que la capa inorgánica tiene aproximadamente entre 5 y 10 Å de ancho

Este comportamiento da a los surfactantes propiedades como formación de burbujas, emulsificación y formación de partículas. Al utilizar estos tensoactivos en la preparación de películas delgadas, por otro lado, se obtienen películas mesoporosas continuas dotadas de mesoestructura: una nueva clase de materiales sintetizados por el método sol-gel, en la que el surfactante da a la matriz de silicio, originalmente amorfa, una estructura ordenada. Se ha reportado la observación de mesoestructuras que muestran patrones hexagonales, cúbicos y laminares [10]. Para la realización del presente trabajo se utilizó el tensoactivo Dodecilo Sulfato de Sodio (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$), que proporciona patrones laminares altamente ordenados. Estos son ilustrados en la figura 4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.2.1 EL EFECTO FOTOREFRACTIVO

Este tipo de películas mesoporosas mesoestructuradas posee un gran número de posibles aplicaciones, entre las que llaman la atención las relacionadas con el efecto fotorefractivo. El efecto fotorefractivo es un fenómeno no lineal, que consiste en una modulación espacial del índice de refracción de un material provocada por una iluminación no homogénea del mismo, y atribuida a una redistribución de carga posible gracias a propiedades ópticamente no lineales [11] al incidir dos ondas monocromáticas coherentes sobre un material fotorefractivo, se observa la formación de un patrón de interferencia en el mismo, consistente de zonas brillantes y zonas oscuras. Esto provoca que los portadores de carga se redistribuyan, moviéndose de las regiones brillantes a las oscuras, dando lugar a una densidad de carga local y a un campo eléctrico modulado espacialmente por el patrón de interferencia. El campo provoca a su vez que el índice de refracción cambie gracias al efecto electro-óptico (llamado efecto Pockels cuando tiene lugar en sólidos). El efecto fotorefractivo fue descubierto hacia 1966, cuando se encontró que ciertos cristales ferroeléctricos presentaban un cambio en el índice de refracción al ser iluminados con luz azul o roja. Los cambios permanecían durante periodos de tiempo variables (desde algunas horas hasta varios meses), y desaparecían si se iluminaba uniformemente el material. Aunque en un principio se le consideró un efecto indeseable para posibles aplicaciones acusto-ópticas y electro-ópticas [12], ha cobrado nueva importancia con el desarrollo de la óptica coherente, la holografía y el procesamiento de señales. Las aplicaciones potenciales incluyen la fabricación de memorias ópticas, reconocimiento de formas, tratamiento de aberraciones ópticas y holografía en tiempo real [1],[2]. Tales aplicaciones han sido de interés desde 1990, y se les investiga estudiando la respuesta fotorefractiva del material en cuestión. El efecto involucra propiedades como fotosensitividad (la observación de un cambio permanente en el índice de refracción del medio al ser expuesto a radiación óptica), fotoconductividad (cambios en la conductividad eléctrica debido a la iluminación con determinadas longitudes de onda) y el efecto electro-óptico (mencionado arriba, y que se manifiesta como la aparición de birefringencia en el material, inducida por la presencia de un campo eléctrico), de manera que la búsqueda de nuevos materiales se basa en la detección de estos fenómenos. En años recientes, han sido descubiertos materiales orgánicos que exhiben el efecto fotorefractivo y cuya preparación supone menos dificultades, además de ser de menor costo que sus contrapartes inorgánicas [13],[14].

1.1.2.2 DOPAJE PARA APLICACIONES DE SEGUNDO ORDEN.

Esta tesis reúne los resultados obtenidos después de una serie de experimentos realizados en películas mesoporosas mesoestructuradas elaboradas por la vía sol-gel, utilizando el método conocido como recubrimiento por inmersión (*dip coating*). Estas películas, además, fueron preparadas con el tensoactivo SDS y dopadas con el cromóforo de jalón-empuje (*push-pull*) de segundo orden Disperse Red 1 (DR1) y carbazol, una molécula utilizada como fuente de carga. Las estructuras de las dos últimas aparecen en la figura 5.

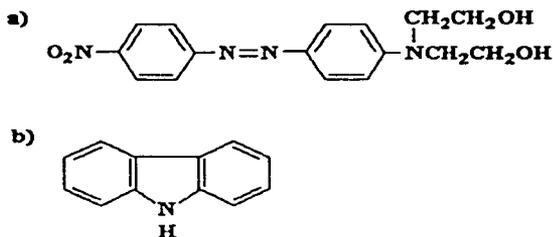


Figura 5. Las estructuras moleculares de a) el cromóforo de segundo orden Disperse Red 1 y b) la molécula para transporte de carga Carbazol.

Un cromóforo *push-pull* es por lo general una molécula dipolar que presenta un grupo donador y un grupo aceptor de electrones en sus extremos (de donde viene la denominación *jalón-empuje*: el extremo aceptor "jala" electrones circundantes hacia la molécula, mientras el extremo donador los "empuja"). Estos grupos están conectados a través de un puente transmisor de electrones. El puente suele estar constituido por enlaces π (de los cuales se hablará más adelante) [3]. Los cromóforos deben su denominación a su propiedad de agregar color a los compuestos en los que se les encuentra. El carbazol, por otro lado, es uno de los compuestos más frecuentemente utilizados como agentes fotoconductores. Perteneció a la familia de las moléculas fotoreductoras y, en una matriz sol-gel, tiene la función de transportar huecos -vacantes en los orbitales de los átomos producto de la ausencia de electrones-

Existen dos maneras en las cuales tales compuestos dopantes pueden ser introducidos en un material sol-gel. Una de ellas es la *funcionalización* de las moléculas, por medio de la cual estas quedan ligadas con enlaces covalentes a la red polimérica del material. Para lograrlo, se les dota de grupos alcoxi que les permiten, después de la hidrólisis, participar en la formación de la estructura del gel. La otra forma es simplemente insertar las moléculas en la matriz, obteniéndose lo que se conoce como un material huésped-anfitrión. Los dopantes son incorporados al gel como moléculas huésped, que habitan en los poros de la red y presentan sólo interacciones débiles -enlaces de Van der Waals, electrostáticos o de puentes de hidrógeno- con su estructura polimérica. Las películas utilizadas en el presente trabajo fueron dopadas de acuerdo a este último esquema.

La inclusión de DR1 en las películas aporta grupos moleculares ópticamente no lineales, elemento esencial para aplicaciones de segundo orden. Sin embargo hace falta más que sólo la presencia de tales grupos. En condiciones normales, el material es centrosimétrico, es decir, no existe en él una dirección privilegiada. Para lograr observar efectos no lineales es necesario romper esta simetría [4]. Un modo de conseguirlo es orientar los cromóforos en una dirección preferencial, lo cual suele llevarse a cabo a través de un tratamiento de polarización. Este consiste en aplicar un campo eléctrico en la dirección deseada, causando que los dipolos moleculares se orienten paralelamente a él. En el presente caso, las películas delgadas dopadas con DR1 fueron sometidas a un tratamiento de esta naturaleza, por medio del cual los cromóforos fueron orientados en dirección normal a la superficie de la película. Esta orientación se logró por efecto corona introduciendo el campo eléctrico en esa dirección, con una aguja metálica como electrodo. Existe, además de la técnica por efecto corona, otro método de polarización, en el cual se colocan (pintándolos o depositándolos por dip o spin coating) dos electrodos sobre la superficie de la muestra, dispuestos de modo que el campo eléctrico aplicado tenga la dirección deseada. Sin embargo se sabe que este método es menos eficiente que la técnica corona [10, 11], entre otras razones porque la utilización de una aguja como electrodo permite alcanzar valores más altos para el campo. El hecho de que el momento dipolar p y la hiperpolarizabilidad cuadrática β tengan valores altos en la mayoría de los cromóforos conocidos los hace candidatos ideales para esta clase de experimentos, pues p determina el grado de alineamiento del cromóforo en presencia del campo de polarización, mientras β es una medida de la no linealidad de la molécula. No es éste, por supuesto, el único criterio a tomar en cuenta: en materiales huésped-anfitrión los cromóforos pueden ser orientados con relativa facilidad –gracias a la débil interacción molécula-matriz –, pero la pobre estabilidad del sistema es un problema de importancia: después de un corto tiempo (de unas horas a unos días) la orientación conseguida por el tratamiento se ha perdido, precisamente por causa de la debilidad de las interacciones con la matriz. Los materiales dopados por medio de la funcionalización de las moléculas ofrecen mejores resultados en este sentido [15].

1.1.3 ABSORCIÓN ÓPTICA

La aplicación de un tratamiento de polarización en la búsqueda de posibles aplicaciones no lineales tiene efectos importantes en varias propiedades físicas del material bajo estudio, siendo una de ellas su absorción óptica. Este hecho permite determinar el estado de polarización de una muestra por el análisis de su espectro de absorción.

Cuando sobre la superficie de un material dado incide radiación electromagnética, una parte es reflejada, mientras otra atraviesa el material y otra más es absorbida por él. El espectro de absorción es la región del espectro electromagnético que resulta absorbida. Puede ser encontrado con ayuda de un espectrofotómetro, un aparato que mide la cantidad de luz absorbida por la sustancia en cuestión al ser iluminada con diferentes longitudes de onda. Un esquema del modo en que opera un espectrofotómetro aparece en la figura 6a

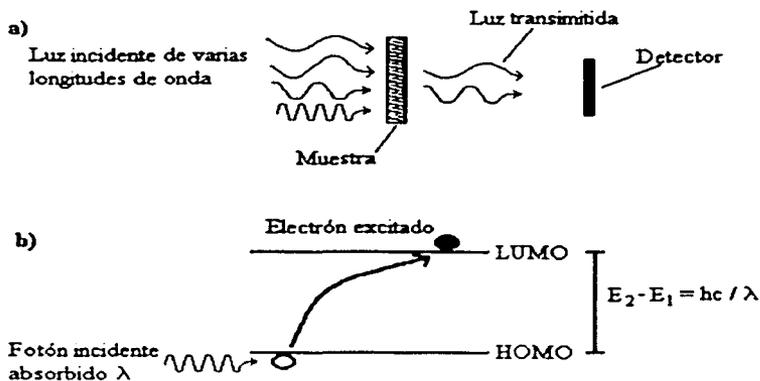


Figura 6. a) Un espectrofotómetro detecta la radiación electromagnética que atraviesa una muestra de un material determinado, infiriendo así las longitudes de onda que son absorbidas por él b) La incidencia de luz sobre un material orgánico puede excitar los electrones en sus moléculas, llevándolos del nivel HOMO al nivel LUMO si la longitud de onda es tal que $E_2 - E_1 = hc/\lambda$

El fenómeno de absorción puede ser explicado de forma simple si se toma en cuenta la visión cuántica de la estructura de un material los electrones en los átomos que lo constituyen pueden acceder a ciertos estados o niveles de energía discretos, determinados por la forma específica del átomo en cuestión. Al incidir sobre el sistema radiación electromagnética, los electrones que se encuentran en un estado energía E_1 pueden ser excitados al siguiente estado energético, E_2 , si los fotones incidentes tienen una longitud de onda tal que $E_2 - E_1 = hc/\lambda$ donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de estos fotones. Así, un fotón excita un electrón llevándolo al estado E_2 , siendo él mismo absorbido por el átomo para cumplir con la conservación de la energía. Cuando el modelo se extiende para describir el comportamiento de moléculas poliatómicas, las complicaciones necesarias hacen difícil un tratamiento tan simplificado.

Sin embargo, se habla aún de estados discretos, y en el caso de moléculas orgánicas se ha llamado HOMO al estado de mayor energía que se encuentre ocupado por los electrones (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO al estado de menor energía que se halle desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Como los electrones llenan los estados en orden ascendente sin dejar uno solo desocupado, HOMO se refiere al último estado que contiene electrones, y el LUMO no es sino el siguiente estado. Así es claro que el primero corresponde a una energía menor que el segundo. Entonces, la radiación electromagnética incidente excita electrones haciéndolos pasar del estado HOMO al estado LUMO, proceso que se muestra esquemáticamente en la figura 6b; los fotones involucrados son absorbidos.

Un espectro de absorción se presenta usualmente como una gráfica de *densidad óptica (O.D., también llamada absorbanza) vs longitud de onda de la iluminación*. La densidad óptica es un parámetro cuyo significado puede aclararse al considerar el siguiente modelo para la absorción: Supóngase que una muestra de cierto material es iluminada con luz que, en su superficie, tiene una intensidad I_0 . Parte de la luz es reflejada y parte transmitida a través de la muestra. La intensidad de cualquier onda electromagnética incidente en un medio sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer [13, 14], de acuerdo a la cual está dada por

$$I = I_1 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (15)$$

donde $I_1 = I_0(1-R^2)$ (con R el coeficiente de reflexión del material) es la intensidad de la luz que logra penetrar en la muestra, d es la distancia recorrida por la onda electromagnética dentro de ella y $\alpha(\lambda)$ es su *coeficiente de absorción óptica*. La razón entre la intensidad I_1 que penetra en el material y la intensidad I que se observa después de recorrida una distancia d es un parámetro que revela la cantidad de luz absorbida por el objeto iluminado. La *densidad óptica (O.D.)* es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala. Puede entonces verse fácilmente que la densidad óptica está dada por

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_1}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (16)$$

de manera si se conoce el espesor d de la muestra estudiada, y se cuenta con un espectro en el cual determinar la densidad óptica absorbida por ella, el coeficiente de absorción α se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación 16. Queda dado por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (17)$$

En la figura 7 aparece un espectro de absorción característico de una muestra de película dopada con DR1 y carbazol. Puesto que la película se halla sobre un sustrato de vidrio, el espectro muestra la absorbanza (O.D.) del sistema conjunto película-sustrato, y no puede obtenerse directamente el coeficiente de absorción de la película a partir de él

Por fortuna el problema no es de difícil solución. Mientras la línea sólida en la figura 7 representa el espectro del sistema película-sustrato, la línea punteada representa el espectro del sustrato de vidrio, en ausencia de película. Entonces, si se sustrae el segundo del primero, el resultado será la densidad óptica de la película. Una vez realizada esta operación puede aplicarse la ecuación (1.7), hallándose así el coeficiente de absorción α para la longitud de onda de interés.

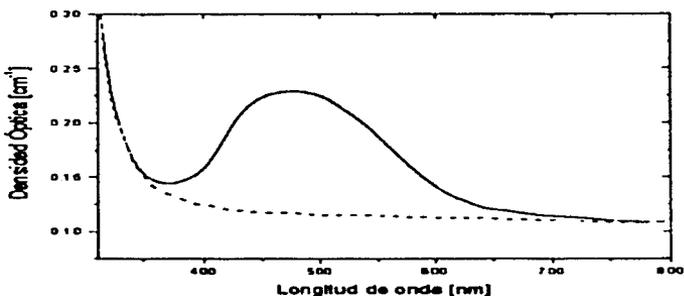


Figura 7. Espectro de absorción típico de una película delgada dopada con DR1 y carbazol sobre un sustrato de vidrio. La línea sólida es el espectro del sistema película-sustrato. La línea punteada, el del sustrato sin película.

1.1.4 PROCESOS DE CONDUCCIÓN

1.1.4.1 EL MODELO DE BANDAS

Para describir el transporte de carga en un sólido suele recurrirse al modelo de bandas de energía, según el cual las energías accesibles a los electrones en el sólido están restringidas a una estructura de bandas permitidas y bandas prohibidas. La versión más simplificada del modelo considera al sólido como un conjunto de átomos, enlazados unos a otros por fuerzas interatómicas, formando arreglos cristalinos. Cada átomo tiene asociado un número de electrones en movimiento perpetuo en la vecindad de su núcleo. Los electrones más energéticos –los más alejados del núcleo– pueden moverse de átomo en átomo a través del sólido, dando lugar a fenómenos de transporte eléctrico observables físicamente: la corriente eléctrica. Son estos electrones energéticos quienes determinan la forma en que el transporte de carga tiene lugar en un material particular, siendo por lo tanto de primera importancia conocer el comportamiento de un electrón en presencia de un campo periódico cristalino. Este comportamiento puede hallarse al resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para el potencial $V(x)$ debido a la distribución periódica de los átomos,

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0 \quad (1.7)$$

Donde ψ es una función utilizada para predecir el comportamiento del electrón, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , m_0 es la masa de un electrón libre y E es la energía total del electrón [18]. En sólidos reales la forma del campo $V(x)$ debido a los átomos puede ser extremadamente complicada, pero algunos de los resultados más importantes pueden obtenerse con un modelo simple conocido como el modelo de Kronig-Penney. En el modelo de Kronig-Penney la forma del potencial V se toma como una serie unidimensional de pozos cuadrados, tal y como aparece en la figura 8

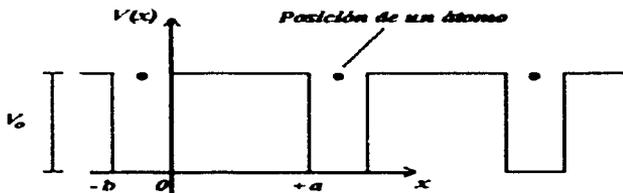


Figura 8. Potencial Kronig-Penney para la modelación de un sólido cristalino

La solución de la ecuación de Schroedinger para esta configuración, con la aplicación de las condiciones de frontera apropiadas llevan a la condición

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh \alpha a \sin \beta b + \cosh \alpha a \cos \beta b = \cos k(a+b) \quad (1.8)$$

con $\alpha = [2m_0(V_0 - E) / \hbar^2]^{1/2}$, $\beta = (2m_0E / \hbar^2)^{1/2}$ y k la magnitud del vector de onda de Bloch [19]. Al observar la ecuación 1.8 es claro que la magnitud del miembro izquierdo excede la unidad en varios intervalos de su argumento, mientras que el miembro derecho, una función coseno, es siempre menor o igual que 1. Se sigue que ciertos valores de los parámetros α y β están prohibidos si 1.8 ha de mantenerse válida. Dada la íntima relación entre la energía del electrón y estos parámetros, la conclusión es que existen intervalos o *bandas* de energía prohibidas, a las cuales un electrón en un arreglo potencial periódico no puede acceder. La figura 9 es una representación simplificada de esta estructura de bandas. Los electrones de un átomo ocupan las bandas llenándolas en orden ascendente. La última banda con electrones en ella recibe el nombre de *banda de valencia*; la siguiente, que en condiciones normales se encuentra vacía, es la *banda de conducción*.

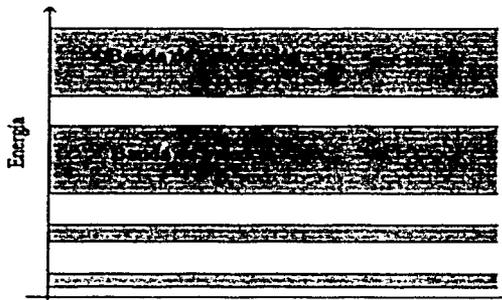


Figura 9. Representación de la estructura de bandas para la energía de un electrón en un arreglo cristalino de átomos. La banda de valencia es la última banda llena de electrones. La siguiente se conoce como banda de conducción.

Ahora, un electrón en la banda de valencia puede recibir energía extra de un campo eléctrico externo, por excitación térmica o de radiación electromagnética incidente sobre el material, entre otros procesos. Si la energía extra es suficiente para remontar la banda prohibida que media entre la de valencia y la de conducción, este electrón puede abandonar la primera y pasar a la segunda. Allí está libre para contribuir al transporte de carga en el material. Al

abandonar la banda de valencia, por otra parte, provoca en ella una deficiencia de carga, una *vacancia* en el lugar ocupado anteriormente por él. Esta *vacancia*, este *hueco*, se encuentra inmerso en un mar de carga negativa —el resto de electrones que continúan en la banda de valencia— y se comportará para efectos prácticos como una partícula idéntica al electrón que le dio lugar. Hay, evidentemente, una importante diferencia: su carga eléctrica tendrá signo contrario. Así, la conductividad eléctrica en la mayoría de los sólidos conocidos se explica en términos del transporte de carga por medio de estas dos clases de portadores, electrones y huecos, y se le expresa como

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.9)$$

donde e es la carga elemental, n y p son las densidades (número de partículas por unidad de volumen) de electrones y huecos respectivamente, y μ_p y μ_n son las movilidades, también respectivamente, de ambos portadores.

1.1.4.2 CONDUCCIÓN EN SÓLIDOS AMORFOS Y POLICRISTALINOS

El modelo anterior es perfectamente aplicable cuando se trata de sólidos cristalinos. Sin embargo, se ha encontrado que varios materiales amorfos y policristalinos parecen presentar también una estructura de bandas, y se han hecho numerosas suposiciones sobre la importancia de la periodicidad del campo en la aplicabilidad de la teoría [20]. Estas suposiciones atribuyen la presencia de bandas al desdoblamiento de los niveles de energía discretos de los átomos, sugiriendo así que su existencia se debe no a la cristalinidad del sólido sino a la propia naturaleza de los enlaces químicos interatómicos. Asumiendo de esta suerte la validez de la estructura de bandas para materiales amorfos o policristalinos, las investigaciones en películas delgadas hacen aparente la existencia de cinco mecanismos de conducción posibles en tales materiales [20]:

1. Conducción iónica. La conducción iónica ocurre gracias a la deriva de defectos del material bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. En películas delgadas se sabe de la abundancia de defectos que hacen que la conducción iónica sea un mecanismo importante, aunque también puede ocurrir a causa de humedad.
2. Flujo limitado por carga espacial. Se llama carga espacial a una distribución de carga en tres dimensiones, en oposición a la que ocurre en un material conductor, una distribución superficial. Este mecanismo puede dar lugar a efectos pronunciados en las propiedades eléctricas de materiales aislantes, pues estos usualmente tienen una densidad de portadores baja y es fácil producir un desequilibrio al aplicar un voltaje.
3. Tunelaje y emisión interna. Se han postulado varios procesos de tunelaje de portadores de carga y emisión interna para aislantes y semiconductores. Algunos son el tunelaje desde la banda de valencia hacia la de conducción, hacia la banda de conducción desde niveles de energía introducidos por la presencia de impurezas; desde el cátodo hacia la banda de conducción, y desde la banda de valencia hacia el ánodo, en el caso de un sandwich metal-aislante-metal
4. Emisión Schottky y el efecto Poole-Frenkel. Gracias a que en una película aislante pueden alcanzarse campos eléctricos de gran magnitud, es factible observar la emisión de electrones desde el contacto metálico que está a potencial negativo hacia la banda de conducción de la película. Este proceso es idéntico a la emisión Schottky en vacío. El efecto Poole-Frenkel, por otra parte, se basa en la reducción de la barrera de potencial de las trampas —estados localizados producto de la presencia de impurezas— que capturan electrones libres, reducción debida a la presencia de un campo eléctrico externo. La reducción de la barrera permite a los electrones capturados regresar a la banda de conducción, proceso equivalente a la activación térmica de portadores de carga.
5. Conducción de impurezas. Un electrón procedente de una impureza tiene una función de onda localizada alrededor de esta. Puesto que esta función de onda presentará un pequeño traslape con las de los electrones de otras impurezas, es posible que estos se trasladen de impureza en impureza sin necesidad de llegar a la banda de conducción. La condición necesaria para este modo de conducción es la existencia de impurezasceptoras y donadoras de electrones.

Dentro de este último mecanismo se encuentra el transporte por saltos de electrones, de importancia en moléculas conductoras orgánicas. En los conductores orgánicos las bandas de conducción están constituidas por orbitales moleculares π . Los orbitales π son producto de la técnica conocida como *hibridación*, que suele utilizarse para describir teóricamente los enlaces químicos en moléculas poliatómicas complejas. La técnica consiste en asignar a sus electrones funciones de onda que resultan de una combinación lineal, que se construye con

las que les serían asignadas en caso de encontrarse en sus átomos de origen sin formar parte de molécula alguna. El resultado son funciones de onda que representan los enlaces interatómicos que mantienen unida a la molécula. Uno de estos es el enlace π , que proviene del traslape lateral de dos funciones de onda p_z [21]. Los electrones involucrados en un enlace de esta naturaleza se caracterizan por no hallarse sujetos a permanecer en las cercanías de un solo átomo -se dice que son electrones *deslocalizados*-, estando únicamente restringidos a mantenerse dentro de la molécula. Así, pueden desplazarse a través de ella con relativa libertad. Semejantes electrones tienen la particularidad de poder pasar, por medio del efecto túnel, de un orbital a otro en una molécula vecina, con una cierta probabilidad. Esta transferencia de electrones por efecto túnel es el llamado transporte por saltos o *hopping*. Los orbitales π son direccionales y, como resultado, la integral que da la probabilidad de ocurrencia de hopping es altamente anisotrópica, siendo máxima cuando dos orbitales vecinos hacen buen contacto [16]. De esta manera la conducción por saltos depende en gran medida de la geometría particular de las moléculas involucradas, y se ha encontrado que parámetros como la orientación relativa de éstas dentro de un sistema determinado tiene efectos importantes en las propiedades de conducción del material [19].

1.1.4.3 FOTOCONDUCTIVIDAD

Se define a la fotoconductividad como el cambio en la conductividad eléctrica de un material como consecuencia de la absorción de fotones de radiación electromagnética [16]. El fenómeno es resultado de varios procesos, entre los cuales están la absorción de radiación, la fotogeneración de portadores de carga, la separación y transporte de estos portadores por efecto de un campo eléctrico aplicado, y la recolección de carga en electrodos para obtener una corriente. Los primeros estudios sobre el tema se enfocaron hacia sólidos covalentes como el germanio y el silicio. No fue sino hasta 1906 que Pochettino [22] reportó por primera vez fotoconductividad en un compuesto orgánico, el antraceno. Más recientemente el interés por la materia ha sido motivo para la publicación de varios libros y artículos [17, 23, 24, 25, 26].

En oscuridad la conductividad eléctrica está dada por la ecuación 1.9,

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.9)$$

como se hizo ver en la sección anterior. Cuando el material es iluminado, la radiación produce carga adicional Δn y Δp , dando una fotoconductividad σ_{ph} expresada como

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.10)$$

En materiales inorgánicos covalentes la fotoconductividad es descrita con el modelo de bandas, del que se ha hablado arriba. El modelo considera que existe fotogeneración de carga gracias a que la iluminación excita electrones de la banda de valencia a la de conducción. En materiales orgánicos, sin embargo, el proceso no suele ocurrir de manera

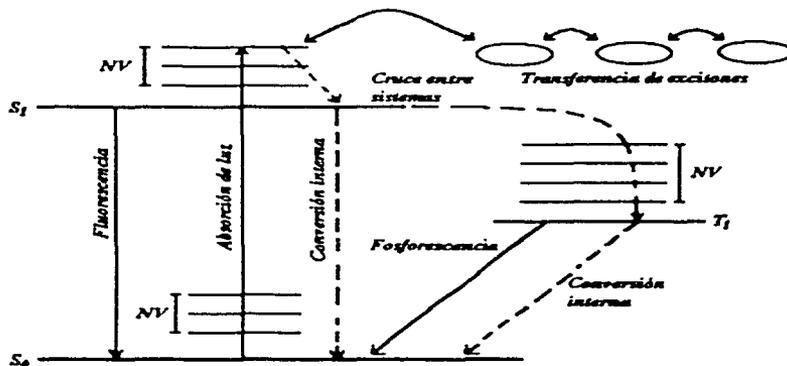


Figura 10. Diagrama de niveles de energía en el que se muestran las transiciones producidas por la absorción de luz y los distintos modos en que los estados excitados resultantes pueden ser desactivados. Aquí, S_0 es el estado base, S_1 el primer estado de singulete excitado, T_1 el primer estado de triplete excitado y NV indica los niveles vibracionales

directa, a causa de la mayor anchura de la banda prohibida entre la de valencia y la de conducción. En lugar de darse directamente, la fotogeneración de portadores tiene lugar después de que ocurren otros fenómenos: la absorción de luz provoca la formación de estados excitados (conocidos como *excitones*), sujetos a varios procesos fotofísicos tanto radiativos (esto es, que son acompañados de la emisión de radiación, como la fluorescencia y la fosforescencia) como no radiativos (entre los que se cuentan la conversión interna y el cruce entre sistemas). Se les encuentra representados en la figura 10.

Los excitones pueden también viajar no radiativamente por varias moléculas, antes de ser desactivados en alguna de ellas. La generación de portadores gracias a ellos puede ocurrir, por ejemplo, al observar el paso de un electrón de una molécula a otra vecina dando lugar a un estado excitado de transferencia de carga. Con un campo eléctrico externo presente, es entonces posible generar portadores si la atracción coulombiana entre el par electrón-hueco se vuelve más pequeña que la energía térmica kT .

Siendo, pues, la fotogeneración de portadores el resultado de varios procesos en competencia unos con otros, es conveniente definir la *eficiencia cuántica primaria de fotogeneración* (ϕ) como el número de portadores generados por cuanto de luz absorbido. Así la eficiencia cuántica puede escribirse como

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{ic} + k_q [Q]} \quad (1.11)$$

donde k_{ph} es la tasa de producción de portadores, k_n la de procesos de desactivación no radiativos, k_{ic} la de transiciones al estado triplete, k_q la razón de procesos de captura de portadores y Q la concentración de centros de captura. Se sabe que ϕ depende del coeficiente de absorción, de la temperatura y del campo eléctrico aplicado [16].

Tomando en cuenta estos conceptos, es posible describir el transporte de carga en materiales aislantes por la ecuación 1.12, que expresa la densidad de corriente observada bajo el efecto de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda λ . El primer término de 1.12 es el transporte por efecto fotovoltaico, el segundo es la conductividad en la oscuridad y el tercero es la fotoconductividad propiamente dicha [27].

$$J = \frac{q\phi I_0}{hv} \alpha l + \left(qn_0 \mu + \frac{q\phi \mu \tau}{hv} \alpha l \right) E \quad (1.12)$$

I es la intensidad de la iluminación (cuya energía es $h\nu = hc/\lambda$), ϕ es la eficiencia cuántica para excitar un portador libre, μ es la movilidad de los portadores, E es el campo eléctrico aplicado, α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda dada, τ el tiempo de vida media de los portadores excitados, n_0 la densidad de portadores que producen la conductividad en la oscuridad y l_0 es su camino libre medio. Con ayuda de esta ecuación pueden determinarse los parámetros ϕ_0 y $\phi\mu\tau$, midiendo únicamente la intensidad de la iluminación, la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad. En efecto: si se realizan experimentos de fotoconductividad en los cuales se obtengan rectas $EvsJ$ en oscuridad y bajo iluminación -iluminación de longitud de onda e intensidad conocidas-, un despeje directo de la ecuación 1.12 lleva a las siguientes expresiones para ϕ_0 y $\phi\mu\tau$:

$$\phi l_0 = (b_i - b_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I} \quad (1.13)$$

$$\phi\mu\tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I} \quad (1.14)$$

donde b_d y b_i son las ordenadas al origen de las rectas experimentales $E_{vs}I$ en oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, y m_d y m_i son las pendientes de tales rectas. Se vuelve claro el hecho de que ϕl_0 es proporcional a la diferencia entre la ordenada al origen en oscuridad y la ordenada bajo iluminación ($b_d - b_i$). $\phi\mu\tau l_0$ es a la diferencia entre la pendiente en oscuridad y la pendiente bajo iluminación ($m_d - m_i$). Se concluye que ϕl_0 guarda estrecha relación con el carácter fotovoltaico del material (una ordenada al origen bajo iluminación distinta de cero es la manifestación de un efecto fotovoltaico), mientras $\phi\mu\tau$ depende de sus propiedades fotoconductoras (una pendiente bajo iluminación mayor a la observada en oscuridad indica un aumento de la conductividad en presencia de luz). Así, la magnitud de ambos parámetros revela qué tan fotovoltaico / fotoconductor es el sistema bajo estudio.

Los parámetros ϕl_0 y $\phi\mu\tau$ proporcionan, además, información valiosa para aplicaciones fotorefractivas: la llamada sensibilidad fotorefractiva S , definida como el cambio en el índice de refracción por unidad de energía absorbida, está dada por [27]:

$$S = \frac{n_1^3 f_{33}}{2h\nu} \left[e\phi l_0 + e\phi\mu\tau E \left(1 + \frac{n_0}{n_p} \right) \right] \quad (1.15)$$

donde n_1 es el índice de refracción, $f_{33} \approx r_{33} / \epsilon_1 \epsilon_0$ es el coeficiente de polarización óptica (con r_{33} el coeficiente electro-óptico) y $n_p = q\tau\alpha I / h\nu$ es la densidad de portadores fotogenerados. S , que según lo expuesto es una medida de la cantidad de energía necesaria para lograr un cambio del índice de refracción, resulta así directamente proporcional a los parámetros ϕl_0 y $\phi\mu\tau$.

OBJETIVOS

Los objetivos perseguidos durante este trabajo fueron:

- Determinar el estado de polarización de las películas, es decir, el grado de alineamiento de sus grupos no-lineales resultante de la aplicación de un campo eléctrico de polarización, por la técnica de absorción óptica.
- Obtener los parámetros de transporte de carga ϕ_{H_0} y ϕ_{HT} (que aparecen en la ecuación para el transporte de carga en materiales aislantes y en la expresión para la sensibilidad fotorefractiva S) para distintos estados de polarización de las películas.
- Determinar el efecto de la aplicación del campo de polarización en la respuesta fotoconduccion del material.

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 PROCEDIMIENTO.

Se preparó, por la vía sol-gel, una serie de películas delgadas templadas con el tensoactivo SDS y dopadas con DR1 y carbazol.

Las películas fueron sometidas a un tratamiento de polarización con el objeto de orientar las moléculas de DR1 en una dirección preferencial, rompiendo así la centrosimetría intrínseca del material y haciéndolo apto para aplicaciones de segundo orden.

El tratamiento de polarización fue aplicado durante distintos tiempos. De este modo, distintos *grados* de polarización fueron alcanzándose. Se encontró que tal proceso de polarización gradual tiene un efecto importante en la absorción óptica de la película, efecto del que se tenía noticia con anterioridad [11]. Aprovechando este hecho, el estado de polarización de la muestra pudo ser caracterizado, y su evolución estudiada paso a paso, por el análisis de los espectros de absorción registrados después de cada tratamiento de polarización.

Se realizaron también experimentos de fotoconductividad. Estos proporcionan información sobre el transporte de carga y los procesos microscópicos involucrados. Además, de la misma manera en que se procedió con la absorción óptica, los experimentos fueron realizados como función del tiempo de tratamiento de polarización.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Se preparó un sol mezclando tetraetoxisilano (TEOS, utilizado como fuente de silicio), agua, etanol (que juega el papel de solvente común) y HCl (catalizador) con concentración molar relativa 0.14: 0.52: 0.13: 3×10^{-3} . A esta solución se agregaron el cromóforo de segundo orden Disperse Red 1 (DR1), el tensoactivo Dodecil Sulfato de Sodio (SDS), y carbazol (SiK), una molécula para el transporte de carga. La concentración molar de estos compuestos fue DR1: SDS: SiK = 1: 20: 20.

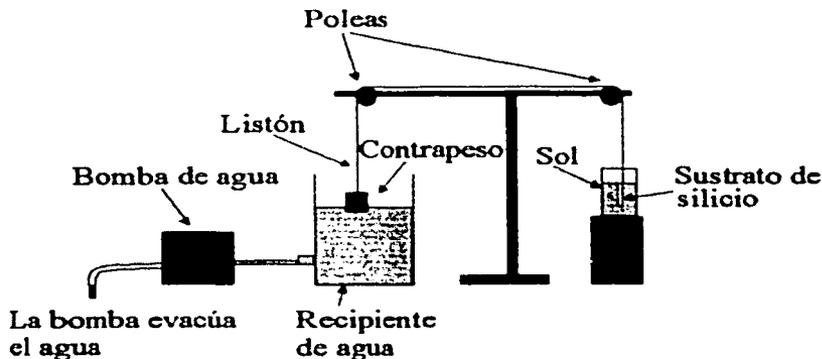


Figura 10. Dispositivo para la preparación de las películas.

La formación de las películas, por la técnica conocida como *dip coating*, fue el paso siguiente. En la figura 10 se muestra un esquema del dispositivo empleado para este propósito. Un portaobjetos de vidrio, que actuaría como el sustrato sobre el cual se depositaría la película, se sujetaba al extremo de un listón. Este listón pasaba por un arreglo de poleas y su otro extremo se hallaba fijo a un contrapeso que flotaba en agua en un recipiente aparte. El sustrato era entonces sumergido en el sol, previamente preparado como se describe arriba. Acto seguido se le extraía de su baño al evacuar el agua del recipiente mediante una bomba, causando así que el contrapeso bajara de nivel y arrastrara el sustrato de vidrio hacia arriba, a una velocidad de 5 centímetros por minuto. De esta manera la extracción del sustrato era realizada suavemente y libre de vibraciones indeseables, obteniéndose después de su secado –bajo ventilación en el interior de una campana– películas delgadas de gran calidad. Finalmente el portaobjetos era cortado para obtener de él una pieza pequeña de aproximadamente 0.5x0.6 cm, sobre la cual se realizarían los tratamientos y mediciones descritos en los siguientes apartados.

Es importante remarcar que la caracterización por difracción de rayos X ha demostrado que las películas delgadas preparadas con el tensoactivo SDS presentan una estructura laminar altamente ordenada.

2.3 TRATAMIENTO DE POLARIZACIÓN

Una vez lista, la película fue sometida a un campo eléctrico de polarización por efecto corona aplicado en la manera que se ilustra en la figura 11. Como se aprecia en esta figura, la muestra era colocada en una platina de cobre sobre la cual, sujeta por un vástago de teflón, pendía una aguja de acero conectada al positivo de una fuente de alto voltaje. Fija a la platina con cemento refractario se encontraba una resistencia eléctrica, que al calentarse por el paso de una corriente regulada por un controlador, alcanzaba los 120°C, llevando rápidamente al resto del metal a esa temperatura. Esta era medida con ayuda de un termopar, colocado en el interior de un pequeño orificio practicado sobre un costado de la platina. El propósito del calentamiento era excitar térmicamente los dipolos moleculares presentes en la película, otorgándoles así una mayor movilidad dentro de la matriz de silicio.

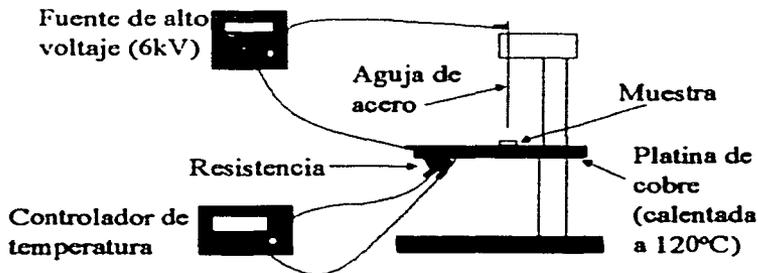


Figura 11. Dispositivo para el tratamiento de polarización.

Es importante considerar, al llegar a este punto, que la inclusión de moléculas orgánicas en la película impone un límite a la temperatura a la cual es posible llevar el sistema: un valor demasiado alto puede causar la disociación de los componentes orgánicos. En el caso del DR1 se sabe que la temperatura de disociación se aproxima a los 169 °C [3], muy por encima de la alcanzada por el sistema en los experimentos.

Ya con la platina de cobre a la temperatura indicada, la fuente de alto voltaje generaba una diferencia de potencial de 6kV entre la platina de cobre y la aguja de acero, introduciendo un campo eléctrico de polarización normal a la superficie de la muestra. Este campo de polarización tendía a orientar en su dirección a los dipolos moleculares, orientación alcanzada con mayor facilidad gracias a la excitación térmica previa. El campo y la alta temperatura eran mantenidos actuando juntos durante distintos tiempos, desde unos minutos hasta cerca de dos horas. Transcurrido el tiempo deseado la excitación térmica era retirada, y una vez alcanzada la temperatura ambiente se apagaba también la fuente de alto voltaje. El efecto de este tratamiento sobre la conductividad de las películas resultó importante en extremo, como se hace ver en los resultados y conclusiones.

2.4 ABSORCIÓN ÓPTICA

La aplicación del tratamiento de polarización durante distintos tiempos permitió a las películas transitar progresivamente por diferentes grados o estados de polarización. Este estado de polarización fue seguido por la técnica de absorción óptica, utilizando un espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array para obtener los espectros de absorción de las muestras. El Milton Roy cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, un conjunto de lámparas para iluminación en un amplio rango de longitudes de onda y un fotodetector para determinar las que logran pasar a través de una muestra del material de interés, colocada en uno de los portamuestras (ver figura 12).

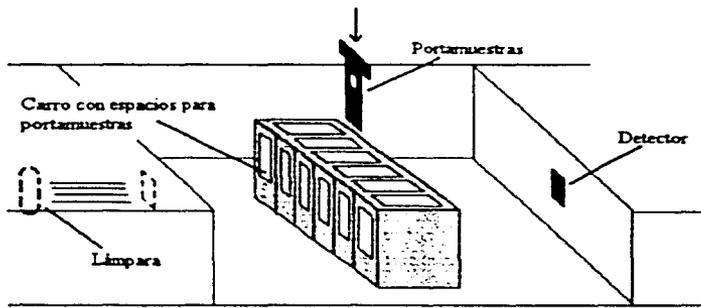


Figura 12. Esquema del espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array. La muestra es colocada en el portamuestras y este en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite luz en las longitudes de onda deseadas y el detector en el otro extremo registra la radiación que no ha sido absorbida.

Los portamuestras son pequeñas piezas de cartoncillo negro con un orificio en el centro. La muestra –en el presente caso, la película delgada– se fija sobre el cartoncillo de modo que cubra el orificio. El portamuestras es entonces colocado en su lugar en el carro y se procede a tomar el espectro de absorción. El software –*Spectronic 3000 Array*, de The Milton Roy company– que controla el aparato solicita se tome un espectro de referencia. Esta referencia se toma en uno de los espacios vacíos del carro y, una vez obtenida, se procede a obtener ya el espectro de absorción de la película. Las mediciones eran realizadas después de cada tratamiento de polarización, permitiendo así un seguimiento del estado de la muestra al analizar la evolución de su espectro de absorción. Los resultados proporcionan y confirman ideas sobre los procesos de conducción en este tipo de películas, así como sobre la naturaleza de las moléculas presentes en ellas.

2.5 FOTOCONDUCTIVIDAD

Después de someter la muestra al campo de polarización durante un tiempo determinado, y a la subsiguiente toma de su espectro de absorción, se procedía a realizar en ella mediciones de fotoconductividad. El dispositivo experimental aparece en la figura 13a.

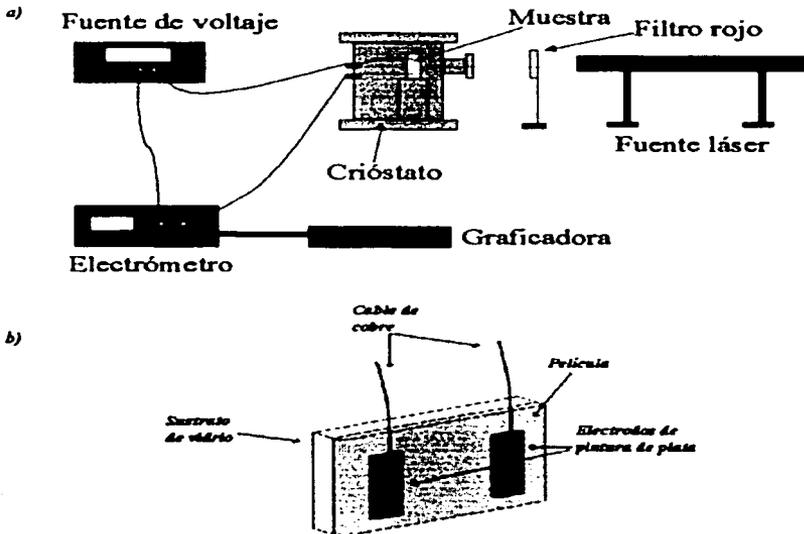


Figura 13 a) Arreglo para los experimentos de fotoconductividad. b) Detalle de la muestra de película sobre su sustrato de vidrio, con los electrodos de pintura de plata.

Se pintaban dos electrodos sobre la película usando pintura de plata, del modo en que presenta la figura 13b. A cada electrodo se fijaba un alambre de pequeño calibre, y la muestra era colocada en el interior de un criostato en el cual se producía un vacío de 10^{-5} Torr, alcanzado gracias al empleo conjunto de una bomba mecánica Welch 1376 y una bomba turbomolecular Pfeiffer-Balzers TSH10. Tal vacío resultó necesario dados los órdenes de magnitud de las corrientes eléctricas registradas, de aproximadamente 10^{-12} Amp: tan pequeñas que una corriente debida a cualquier clase de impurezas o humedad resultaría del mismo orden o incluso mayor. A continuación se aplicaba un voltaje DC de 100V a través de los electrodos de la muestra y se esperaba el tiempo necesario para que la lectura de corriente, medida con un electrómetro 642 Keithley conectado en serie con la fuente de voltaje, alcanzara un valor estable. Este tiempo solía rebasar los 20 minutos. Es decir, se esperaba a medir la corriente estacionaria. Ya logrado este valor de corriente estacionaria, se le registraba y se procedía a aumentar el voltaje aplicado para llegar a 200V, esperando nuevamente a que la corriente, que seguía un comportamiento de decaimiento exponencial con el tiempo, llegara a su valor estable. El mismo procedimiento se llevó a cabo para 300, 400 y 500V, obteniéndose al final una serie de parejas ordenadas (voltaje aplicado, corriente estacionaria detectada). Acto seguido se bajaba a 0V y la muestra era iluminada, a través de la ventana del criostato, con un láser He-Ne Oriel 79309 de 10mW de potencia ($\lambda=633\text{nm}$, rojo). Después de 15 minutos el experimento era repetido con la muestra bajo iluminación, y una vez finalizado se procedía al siguiente tratamiento de polarización, toma de espectro de absorción y nuevas mediciones de fotoconductividad. Así fue posible determinar el efecto de la polarización en las propiedades fotoconductoras del material, además de obtener los datos necesarios para el cálculo de los parámetros de transporte de carga en la película. Con la finalidad de hacer los datos experimentales así obtenidos independientes de la geometría de la muestra, se les transformó a densidad de corriente y campo eléctrico. Esta transformación es directa, al dividir el voltaje entre la distancia que hay entre los electrodos de la muestra, y la corriente entre el área de la sección transversal por la cual ocurre el transporte de carga.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 RESULTADOS

Los distintos experimentos y mediciones realizados proporcionaron la serie de resultados presentados a continuación.

El análisis de los espectros de absorción óptica —registrados por el espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array como gráficas de Densidad Óptica vs Longitud de Onda, después de cada tratamiento de polarización— revela que ocurre un decremento pronunciado en el pico de la absorción al aumentar el tiempo de polarización, lo cual puede observarse claramente en la figura 15. La figura presenta los espectros hallados para tres de los tiempos de polarización manejados durante este trabajo.

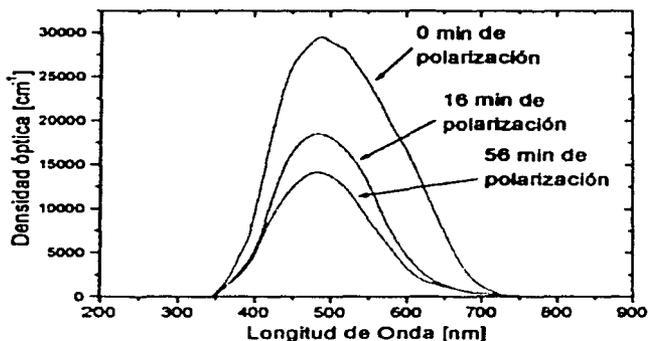


Figura 15 Espectros de absorción de películas mesoestructuradas dopadas con DR1 y carbazol, para tres tiempos de polarización. A estos ya se ha sustraído el espectro de absorción del sustrato de vidrio.

En la sección 1.1.3 se explica que las gráficas obtenidas con el Milton Roy proporcionan la absorción óptica del sistema película-sustrato, lo cual impide conocer directamente la absorción de la película. Pero se expone también cómo puede inferirse esta información partiendo de dichas gráficas: sólo es necesario sustraerles el espectro del sustrato puro. Las curvas ilustradas en la figura 15 son el resultado de esta operación, de modo que efectivamente representan la absorción óptica de la película.

Con ayuda de estos espectros se encontró la *absorbancia* de la película. La absorbancia es la altura, en unidades de Densidad Óptica (O.D.), del pico de los espectros en la figura 15. Entonces, midiendo esta altura directamente en las gráficas Densidad Óptica vs Longitud de Onda (a las que previamente, según lo expuesto, se había sustraído el espectro del sustrato de vidrio), se hallaron las absorbancias para cada tiempo de polarización. Con los valores encontrados, se calcularon los coeficientes de absorción óptica α para cada tiempo de tratamiento, que de acuerdo a la ecuación 1.7 están dados por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.7)$$

Una vez conocidos los coeficientes de absorción óptica, se encontró el llamado parámetro de orden ρ , definido por $\rho = 1 - (\alpha_f / \alpha_o)$, con α_o el coeficiente de absorción inicial de la película y α_f el coeficiente después del tratamiento de polarización. Por su definición, ρ se aproxima a la unidad si $\alpha_f \ll \alpha_o$, lo cual es señal de que el tratamiento de polarización ha tenido un efecto importante, dado lo observado en la figura 15. Igualmente, ρ permanece cercano a cero si $\alpha_f \approx \alpha_o$, indicando que el tratamiento no ha afectado significativamente al material.

Con los valores calculados, el parámetro de orden fue graficado como función el tiempo de polarización; el resultado aparece en la figura 16, donde puede observarse que ρ exhibe un comportamiento de saturación que es bien ajustado por una ecuación de Langevin. Es notorio el hecho de que ρ alcanza un valor de saturación cercano al 60%, indicando una eficiencia alta en el proceso de polarización.

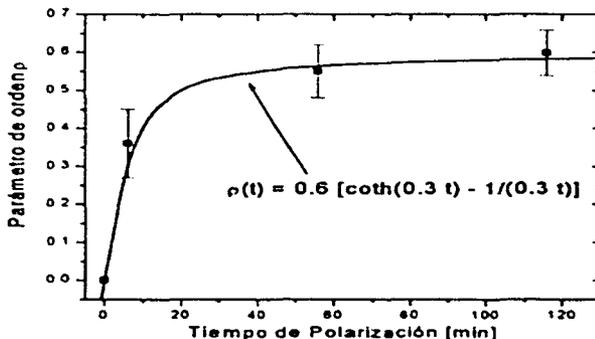


Figura 16. Parámetro de orden como función del tiempo de polarización. Los puntos son los datos experimentales, la línea sólida es el ajuste por una ecuación de Langevin.

Los experimentos de fotoconductividad, descritos en la sección 2.5, tuvieron el fin de proporcionar valores experimentales de corriente eléctrica estacionaria como función de un voltaje aplicado, así como observar la respuesta fotoconductiva —los cambios en la conductividad— de la muestra al iluminarla con un láser de He-Ne ($\lambda=633\text{nm}$); además, los experimentos eran llevados a cabo después de cada tratamiento de polarización, buscando detectar cualquier efecto del tratamiento sobre el transporte de carga en la película. Se observó en todos los casos una respuesta óhmica del material, es decir, las gráficas de Corriente vs Voltaje resultaron ser siempre líneas rectas. Con la intención de que los datos experimentales fueran independientes de la geometría de la muestra utilizada, se les transformó a Densidad de Corriente vs Campo Eléctrico. Como se mencionó en la sección 2.5, la transformación fue directa, al dividir la corriente eléctrica entre el área transversal de la película (por la cual ocurre el transporte de carga), y el voltaje entre la distancia que separaba los electrodos de plata pintados sobre la muestra. En la figura 17 se presentan algunas de las rectas Densidad de Corriente vs Campo Eléctrico así obtenidas, en oscuridad y bajo la iluminación del láser.

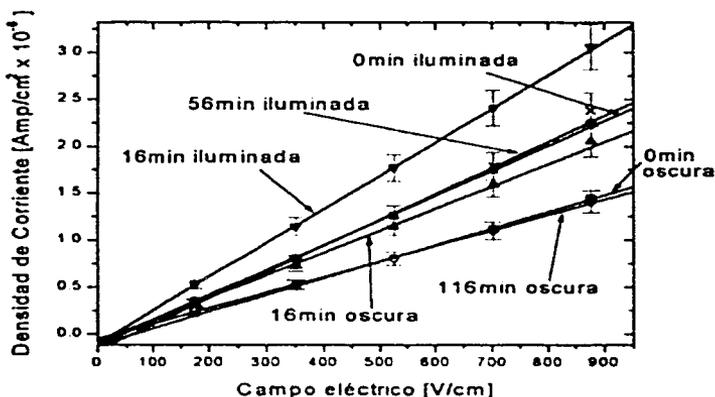


Figura 17. Algunas de las rectas Campo eléctrico vs Densidad de Corriente obtenidas para distintos tiempos de polarización. Los puntos son los valores experimentales, las líneas sólidas son los ajustes por mínimos cuadrados.

Concentrando la atención primero en las corrientes en oscuridad, es interesante notar que la recta correspondiente a cero minutos de polarización va muy por debajo de la recta para 16 minutos, pero que la recta para 116 minutos regresa y es prácticamente la misma que la primera. El mismo comportamiento es observado en las corrientes obtenidas bajo iluminación del láser de He-Ne, las cuales además, como es de esperarse, van por sobre las corrientes oscuras. Este resultado lleva a pensar que existe un tiempo óptimo de polarización, para el cual las corrientes eléctricas en este sistema son máximas. Utilizando el método de mínimos cuadrados, pueden calcularse las pendientes de las rectas anteriores. Es importante recordar que de la definición de σ , la conductividad eléctrica,

$$J = \sigma E \quad (3.1)$$

por lo que es claro que la pendiente de una recta $EvsJ$ es igual a σ . De este modo las pendientes de las rectas en la figura 17 dan la conductividad eléctrica de la película para los distintos tiempos de polarización, y ya en esa gráfica se pone de manifiesto que las pendientes varían de manera importante con el tiempo de polarización. La mejor manera de visualizar esta evolución es graficarlas como función del tiempo de tratamiento. La gráfica se presenta en la figura 18, en la cual los puntos triangulares son las pendientes obtenidas en oscuridad y los círculos las encontradas bajo la iluminación del láser. Nótese cómo la conductividad eléctrica es, en todos los casos, mayor bajo iluminación que en oscuridad, clara señal del carácter fotoconductor de la película dopada con DR1 y carbazol.

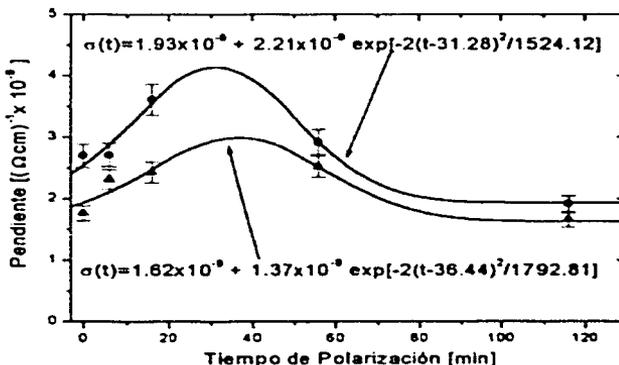


Figura 18. Pendientes de las rectas $EvsJ$ como función del tiempo de polarización. Los puntos son los valores experimentales, con los triángulos representando los valores obtenidos en oscuridad y los círculos los hallados bajo la iluminación de un láser He-Ne, $\lambda=633\text{nm}$. Las líneas sólidas son ajustes gaussianos a los datos experimentales.

La figura 18 confirma inmediatamente que hay un tiempo óptimo para el cual la conductividad en la película es máxima. Las curvas sólidas son ajustes gaussianos de los datos experimentales, y predicen que el tiempo óptimo se encuentra alrededor de los 30 minutos. Es deseable verificar esta predicción mediante nuevos experimentos, lo cual se propone hacer en un futuro próximo.

Los parámetros de transporte de carga, ϕI_0 y $\phi \mu \tau$, fueron calculados con ayuda de las ecuaciones

$$\phi I_0 = (b_i - b_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda l} \quad (1.13)$$

$$\phi \mu \tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda l} \quad (1.14)$$

donde b_d y b_i son las ordenadas al origen de las rectas experimentales $EvsI$ en oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, y m_d , m_i son las pendientes de tales rectas; λ es la longitud de onda de la iluminación, I su intensidad (calculada mediante la identidad $I = P/A$ con P la potencia del láser y A el área iluminada), α el coeficiente de absorción absorbancia de la película, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y e la carga elemental. Los valores calculados se presentan en la tabla I, para los distintos tiempos de polarización a los que la película fue sometida. A la derecha se encuentran los parámetros reportados para el cristal fotorefractivo niobato de potasio [27].

t (min)	DR1 con carbazol		KnbO ₃ , Fe	
	ϕI_0 (cm x 10 ⁻¹¹)	$\phi \mu \tau$ (cm ² /V x 10 ⁻¹¹)	ϕI_0 (cm x 10 ⁻¹¹)	$\phi \mu \tau$ (cm ² /V x 10 ⁻¹¹)
0	6.627 ± 0.961	0.230 ± 0.032	850	23.38
6	8.288 ± 1.202	0.151 ± 0.021	-	-
16	3.870 ± 0.561	0.457 ± 0.064	-	-
56	20.970 ± 2.985	0.218 ± 0.030	-	-
116	19.540 ± 2.735	0.157 ± 0.022	-	-

Tabla I. Parámetros de transporte de carga.

Puede verse que el cálculo arroja valores cien veces menores para la película sol-gel para el KnbO₃, Fe, siendo este último un cristal y el primero un material mesoestructurado preparado por el método sol-gel.

3.2 ANÁLISIS

El análisis de los resultados encontrados durante la realización de este trabajo reafirma un número de ideas sobre los mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas dopadas con carbazol y DR1, al tiempo que proporciona nuevos factores a tomar en cuenta en el modelaje de este tipo de sistemas.

En primer lugar, y como ya se hizo mención, se encontró un decremento en el coeficiente de absorción de la muestra con el tiempo de polarización. El decremento puede entenderse en los siguientes términos: en su estado inicial, los dipolos de las moléculas de DR1 tienen orientaciones azarosas sobre el plano de la película. Pero en presencia del campo de polarización, tales dipolos tienden a orientarse en dirección del campo, el cual es normal a la superficie de la película. El resultado es que el campo electromagnético de un haz de luz que alcance la muestra durante las mediciones de absorción "verá" menos dipolos transversales al orientarse estos. De este modo, la absorción disminuye conforme aumenta el tiempo de polarización. Otra manera de visualizar la situación es considerar que cada molécula ofrece una sección transversal menor al orientarse, de modo que cada vez menos fotones son absorbidos por ellas.

El comportamiento de saturación exhibido por el parámetro de orden ρ resulta en extremo similar al proceso de polarización descrito por el modelo de Langevin-Debye, en el cual se supone un conjunto de moléculas circulares que interaccionan de forma muy débil entre ellas. Se supone a las moléculas dotadas de un momento dipolar permanente p_0 (pues por causa de su geometría los centros de carga positiva y negativa no coinciden) y libres de orientarse en cualquier dirección. En presencia de un campo eléctrico externo E , un material dieléctrico tiende a reacomodar sus moléculas de manera que generen un campo que se oponga al primero. Así, la polarización se define como la densidad de momentos dipolares. Cuando estos se hallan orientados al azar, la polarización es nula; este no es el caso, sin embargo, cuando el campo eléctrico externo es distinto de cero, situación en la cual ejerce una torca sobre los dipolos tratando de orientarlos en su dirección. Si el campo alcanza una magnitud suficiente, todos los dipolos presentes en el sistema se orientarán y la polarización llegará a un valor de saturación

Por definición, la polarización está dada por [28]

$$P = Np_m \quad (3.2)$$

donde N es el número total de moléculas presentes y p_m es el momento dipolar molecular promedio. Si el sistema se encuentra a una temperatura T , argumentos sencillos de física estadística [29] hacen ver que siendo $-p_0 E \cos \theta$ la energía potencial de los dipolos en presencia del campo eléctrico externo, el momento dipolar promedio efectivo a lo largo de E resulta ser

$$p_0 \cos \theta = \frac{\int p_0 \cos \theta e^{p_0 E \cos \theta / kT} d\Omega}{\int e^{p_0 E \cos \theta / kT} d\Omega} \quad (3.3)$$

donde k es la constante de Boltzmann y kT es la energía térmica del sistema. La integración sobre el ángulo sólido Ω es resultado de considerar todas las posibles orientaciones de los dipolos.

Si en 3.3 se toma $x = p_o E / kT$, las integrales dan una ecuación de Langevin:

$$\langle p_o \cos \theta \rangle = p_o \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad (3.4)$$

cuya gráfica aparece en la figura 19 [30]. Puede observarse que el momento dipolar promedio a lo largo de E , de acuerdo a la ecuación 3.2.3, alcanza un valor de saturación al incrementarse la magnitud del campo. Este valor es el correspondiente a encontrar todos los dipolos orientados en la dirección de E .

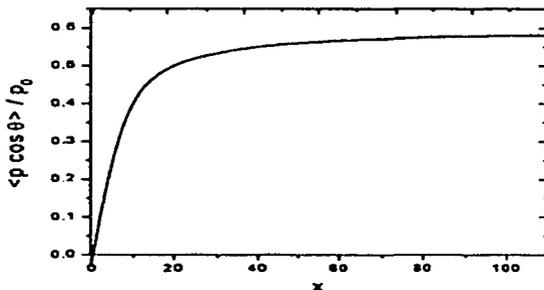


Figura 19. Gráfica de la ecuación de Langevin. $x = p_o E / kT$.

El modelo de Langevin y Debye describe así el comportamiento de un sistema de moléculas dipolares bajo la presencia de un campo eléctrico de polarización externo. Sin embargo, una extensión a una descripción de la *evolución* en el tiempo de un sistema tal no es, desafortunadamente, tarea fácil. Se trata de la representación de una situación física fuera de equilibrio, y un tratamiento detallado se encuentra más allá de los objetivos de esta tesis. Aún así, llama la atención que una ecuación de la forma Langevin dé un ajuste tan bueno para los datos experimentales de la gráfica parámetro de orden vs tiempo de polarización (figura 16). Esto indicaría que, además de presentarse conforme aumenta la intensidad del campo de polarización, el proceso de saturación ocurre también al aplicar dicho campo durante un tiempo suficientemente largo, incluso si su magnitud se mantiene constante. Puede entonces afirmarse que los dipolos moleculares presentes en la película delgada responden a la presencia del campo eléctrico orientándose no inmediata, sino paulatinamente, y que al cabo de cierto tiempo llegan a una configuración -un valor de la polarización total- estable, que es lo observado en la figura 16. Dicha configuración sería la indicada por el modelo de Langevin-Debye para un valor determinado del campo. Es razonable suponer, además, que este *tiempo de respuesta* se vea afectado en gran medida por la naturaleza de la matriz en que se hallan las moléculas y por la forma de las interacciones molécula-molécula y molécula-matriz.

Por su definición el parámetro de orden es una medida de la eficiencia del proceso de polarización: valores cercanos a cero indican una eficiencia pobre, valores cercanos a uno son señal de un proceso más eficiente. Los experimentos llevados a cabo dan un valor de saturación para ρ de 0.6, el más alto que, hasta el momento, se tenga noticia que se halle reportado en la literatura. Este valor es casi el doble del calculado con datos obtenidos para películas delgadas amorfas elaboradas en la École Polytechnique de Francia. Esas películas, preparadas por la técnica de centrifugado o *spin coating* sin utilizar ningún surfactante que las dote de mesoestructura ordenada, arrojan un valor de saturación $\rho = 0.38$, indicando una eficiencia de polarización mucho menor. Se concluye que la mesoestructura laminar de las películas templadas con SDS proporciona una configuración que favorece en extremo el proceso de polarización.

Si se supone que el transporte de carga en estas películas ocurre principalmente a través de saltos de electrones de molécula a molécula -mecanismo conocido en la literatura como saltos de electrones *oelctron hopping* [16]-, el aumento en la conductividad eléctrica con el tiempo de polarización puede explicarse en los mismos términos que el decremento de su absorción óptica: la orientación gradual de dipolos moleculares. Para comprender esto, considérese que el vector momento dipolar del DR1 define un eje, el cual se halla dentro del mismo plano que la molécula (figura 20). Pero el DR1 presenta también enlaces π , que aparecen como resultado de la hibridación de las funciones de onda correspondientes a los electrones de los átomos que constituyen la molécula.

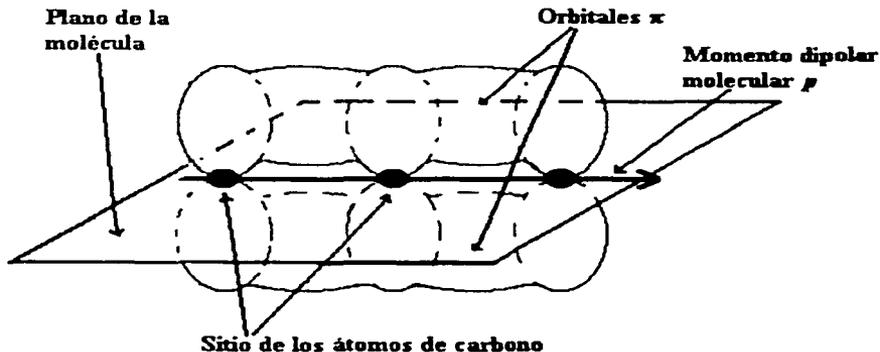


Figura 20 Representación, muy simplificada, de la molécula de DR1, mostrando los orbitales π -producto del traslape de las funciones de onda p_z - fuera del plano definido por el momento dipolar ρ de la molécula.

Como ya se ha discutido, los electrones de un enlace π son electrones deslocalizados y pueden moverse con facilidad dentro de la molécula a la que pertenecen. Otro factor de importancia es que la nube electrónica de estos enlaces se halla fuera del plano que contiene al momento dipolar del DR1, como se hace ver en la figura 20. De esta forma, cuando los dipolos se orientan perpendicularmente al plano de la película por efecto del campo de polarización, las nubes electrónicas π de dos moléculas de DR1 adyacentes quedan más cerca una de la otra que en cualquier otra configuración. El resultado es un mayor traslape de las funciones de onda de los electrones π en ambas moléculas; un mayor traslape facilita los saltos de electrones de una molécula a otra, lo que trae un aumento en la densidad de corriente registrada para un campo eléctrico dado: la conductividad eléctrica del material se ve incrementada a la par que los dipolos se orientan. Debe mantenerse en mente que la orientación se da gradualmente, encontrándose a los dipolos mejor orientados cuando aumenta el tiempo de aplicación del campo de polarización, de acuerdo a lo explicado en la interpretación de la figura 16.

La visión del fenómeno expuesta en los párrafos anteriores esclarece la elevación en la conductividad de las películas dopadas con DR1 y carbazol con el tiempo de polarización, pero la presencia de un máximo en la figura 18 no es aún explicada. Sin embargo, si se vuelve la atención sobre los argumentos precedentes y se entra en mayor detalle, la existencia de un tiempo óptimo de polarización para el cual la conductividad eléctrica es máxima puede ser aclarada. Considérese la representación, en extremo simplificada, de la molécula de DR1 en la figura 21a. El momento dipolar p define un eje, y las nubes electrónicas de los enlaces π son perpendiculares a él. Para fines de esta representación, supóngase que las nubes electrónicas π son simétricas alrededor de un eje normal al momento dipolar, un "eje π ", de manera que la molécula se asemeja a una cruz, formada por el vector momento dipolar y dicho "eje π ". Imagine ahora a dos de estas moléculas dentro de una película sol-gel mesoestructurada. En la figura 21b se representa un corte transversal de la película, mostrando dos moléculas de DR1. Por simplicidad y sin perder generalidad, puede restringirse el problema a dos dimensiones, suponiendo que ambas moléculas se encuentran en el plano de la página. Inicialmente sus momentos dipolares tienen orientaciones arbitrarias, haciendo ángulos θ_0 y θ_1 con la horizontal, y el salto de electrones π de una a otra ocurre con cierta probabilidad, proporcional a la distancia d entre los extremos de sus respectivos ejes π . Recuérdese que se ha supuesto que el transporte de carga ocurre principalmente por *hopping*. Así, inicialmente la conductividad eléctrica tiene un valor determinado por esta probabilidad. La introducción de un campo eléctrico de polarización en la dirección vertical tendrá el efecto de orientar en esa dirección ambos dipolos. Antes de continuar, reflexiónese sobre el siguiente hecho: si la coordenada y de las dos moléculas fuera la misma, es decir, si ambas se encontraran sobre la misma línea horizontal en la figura 21b, la configuración óptima para la ocurrencia de *hopping* sería aquella en la que el par se orienta verticalmente, esto es, $\theta_0 = \theta_1 = 0$ (pues en tal caso las nubes electrónicas π se encontrarían más cerca que en cualquier otra configuración). Pero en el caso general la situación es diferente. Las moléculas no necesariamente comparten la coordenada x , pero pueden, como en la figura 21b, encontrarse en posiciones (x_0, y_0) , (x_1, y_1) arbitrarias. También sin perder generalidad, puede tomarse $(x_0, y_0) = (0, 0)$. Cuando este es el caso, la configuración óptima para la ocurrencia de *hopping* no es la orientación vertical de los dipolos. En cambio, existen ángulos ϕ_0 y ϕ_1 (figura 21c), dependientes de las posiciones relativas de ambas moléculas, para los cuales las nubes π se hallan más cerca una de otra

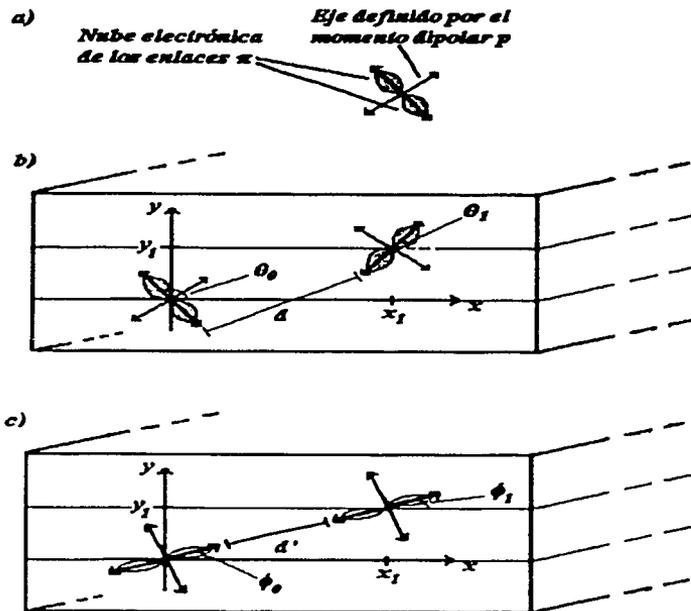


Figura 21. a) Representación, sumamente simplificada, de una molécula de DR1. El momento dipolar p es normal a la nube electrónica π . b) Corte transversal de la película sol-gel dopada con DR1, mostrando dos moléculas del compuesto. Sus momentos dipolares tienen orientaciones arbitrarias, y hay una distancia d entre sus nubes π . c) El campo de polarización orienta las moléculas en una dirección preferencial. Durante el proceso de orientación, la separación entre las nubes π cambia y puede llegar a un valor mínimo d' .

Observando la figura 21c), es fácil convencerse de que la distancia entre los extremos de los ejes π será mínima cuando ϕ_0 y ϕ_1 estén dados por

$$\phi_0 = \phi_1 = \arctan\left(\frac{x_1}{y_1}\right) \quad (3.5)$$

pues para esos ángulos los ejes π se encontrarán a lo largo de una línea recta: la menor trayectoria posible entre dos puntos, los extremos de los ejes π en este caso (si bien es cierto que la forma de las nubes π no es simétrica alrededor de un eje normal al momento dipolar, como en la figura 21, el resultado cualitativo es el mismo). Es ahora claro que, cuando el tiempo de polarización es el necesario para llegar a esta configuración, se alcanza un máximo en la probabilidad de observar el salto de un electrón entre moléculas vecinas. Consecuentemente la conductividad eléctrica llegará también a un valor máximo. Cuando el tiempo de polarización aumente, los dipolos continuarán su proceso de orientación paulatina hasta alinearse en la dirección vertical. Esta no es una configuración óptima para los saltos de electrones, y se observará una disminución en la conductividad.

Aunque la exposición anterior considera un arreglo de únicamente dos moléculas, la generalización a un número mayor debería, en principio, mantener el resultado fundamental: la existencia de una configuración óptima —que podría incluso no ser única— que hace máxima la conductividad eléctrica de la película delgada. No se trata de la única simplificación presente en el modelo se han pasado por alto las interacciones entre moléculas y las existentes entre ellas y la matriz de silicio que forma la película. Además, se ha supuesto que es el salto de electrones el proceso dominante en el transporte de carga, entre un número grande de posibles mecanismos discutidos anteriormente. Se requeriría de nuevos diseños experimentales para clarificar este punto.

Los parámetros de transporte de carga calculados para las películas, tabla I,

t (min)	DR1 con carbazol		KnbO ₃ Fe	
	ϕl_0 (cm x 10 ⁻¹¹)	$\phi \mu \tau$ (cm ² /V x 10 ⁻¹¹)	ϕl_0 (cm x 10 ⁻¹¹)	$\phi \mu \tau$ (cm ² /V x 10 ⁻¹¹)
0	6.627 ± 0.961	0.230 ± 0.032	850	23.38
6	8.288 ± 1.202	0.151 ± 0.021	-	-
16	3.870 ± 0.561	0.457 ± 0.064	-	-
56	20.970 ± 2.985	0.218 ± 0.030	-	-
116	19.540 ± 2.735	0.157 ± 0.022	-	-

Tabla I. Parámetros de transporte de carga

resultaron tener órdenes de magnitud cien veces menores a los encontrados en otros materiales fotorefractivos, como el cristal KnbO₃ Fe. Aún así, los valores encontrados indican que las películas sol-gel mesoestructuradas, dopadas con DR1 y carbazol, presentan propiedades fotovoltaicas y de fotoconducción significativas como ya se ha expuesto, ϕ_0 es directamente proporcional a $(b_1 - b_0)$, la diferencia entre las ordenadas al origen de las rectas EvsJ en la oscuridad y bajo iluminación. La ordenada al origen de una recta EvsJ es la densidad de corriente detectada a cero campo eléctrico aplicado. En presencia de luz, es el efecto fotovoltaico (la generación de una diferencia de potencial como consecuencia de la

absorción de radiación) el responsable de cualquier aumento en la corriente eléctrica. Así, ϕ_{10} es una medida de que tan fotovoltáico es el material. Análogamente, $\phi_{\mu r}$ es directamente proporcional a $(m_i - m_d)$, la diferencia entre las pendientes de las rectas $EvsJ$ en oscuridad y bajo iluminación. La pendiente de una recta $EvsJ$ es igual a la conductividad eléctrica de la sustancia con la que se obtuvo la recta. Un aumento en la conductividad en presencia de luz no es sino la observación de fotoconductividad en esa sustancia. De esta forma, $\phi_{\mu r}$ es una medida de la fotoconductividad del material. El que los dos parámetros resulten comparables (téngase presente que se estudiaron películas, mientras los cristales de $\text{KnbO}_3:\text{Fe}$ son volumétricos) a los encontrados en otros sistemas fotorefractivos es un resultado notable, que confirma claramente que los materiales sol-gel son fuertes candidatos para numerosas aplicaciones en óptica no-lineal, aplicaciones que requieren de una respuesta fotorefractiva importante.

Los resultados encontrados permiten avanzar en la comprensión de los procesos involucrados en el transporte de carga en películas mesoestructuradas dopadas con DRI y carbazol. Igualmente, hacen ver que se requiere todavía de nuevos estudios y experimentos. Para encontrar con precisión el valor del tiempo óptimo de polarización, por ejemplo, sería necesario realizar mediciones de fotoconductividad como función del tiempo de tratamiento para un número mayor de puntos. En particular, sería de mayor interés realizar estos experimentos para tiempos de polarización de entre 20 y 60 minutos, que de acuerdo a la figura 18, es el intervalo dentro del cual se encuentra el tiempo óptimo. De igual forma, podría probarse el efecto de otros arreglos para el dispositivo de polarización por efecto corona. Un ejemplo es el uso de dos agujas, una sobre la muestra y una debajo de ella, en lugar de una sola como en este trabajo. Una configuración así permitiría alcanzar valores mucho mayores para el campo eléctrico. Los experimentos, por otro lado, se llevaron a cabo únicamente para una concentración molar relativa de los compuestos, la cual fue DRI: SDS: SiK = 1: 20: 20. Variar este parámetro en estudios posteriores arrojaría mayor información sobre el papel de cada uno de los dopantes en la respuesta del sistema. El estudio de las propiedades ópticas no lineales de las películas como función del tiempo de polarización sería otro tema en el cual habría de esperarse resultados prometedores.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos conducen a las siguientes conclusiones:

- La técnica de absorción óptica es un método efectivo para caracterizar el estado de polarización de películas delgadas mesoporosas mesoestructuradas, dopadas con carbazol y DRI.
- El parámetro de orden, medida del cambio relativo en la absorción del material con el tiempo de polarización, es ajustado satisfactoriamente con una ecuación de Langevin, lo cual refleja el comportamiento de las moléculas dipolares en presencia de un campo externo de polarización. La eficiencia de la polarización obtenida es del 60%, el valor más alto del que se tenga conocimiento.
- Los parámetros de transporte obtenidos, ϕ_0 y $\phi_{\mu\tau}$, son comparables a los hallados para cristales fotorefractivos, como el niobato de potasio.
- La fotoconductividad en estas películas se ve claramente afectada por el tratamiento de polarización. El incremento en la conductividad puede explicarse al considerar el modelo de *hopping* (saltos de electrones) como el principal responsable del transporte de carga en el material, y al tomar en cuenta que los saltos de electrones π de una molécula a otra aumentan cuando estas se orientan perpendicularmente al plano de la película.
- Hay un tiempo óptimo de polarización, cuyo origen está relacionado con la polarización a la cual la distancia entre las nubes de carga π de moléculas vecinas es mínima.

REFERENCIAS

- [1] J. García M., J.L. Maldonado. "Los Polimeros Fotorefractivos, Física y Aplicaciones Fotónicas de Estos Nuevos Materiales". *Revista Mexicana de Física*, 47 (6) pp. 582-601, 2001.
- [2] P. Günter, "Holography, Coherent Light Amplification and Optical Phase Conjugation with Photorefractive Materials". *Phys. Rep.* 93, pp. 199-299. 1982.
- [3] R.D. Miller, "Poled polymers for $\chi^{(2)}$ applications" en *Organic Thin Films For Waveguiding Nonlinear Optics*, Advances in Nonlinear Optics vol. 3. Editado por F. Kajzar y J.D. Swalen. Gordon And Breach Publishers, Holanda, 1996.
- [4] K.D. Singer, "Orientational order, poling, and relaxation in second-order nonlinear optical polymers", en *Organic Thin Films For Waveguiding Nonlinear Optics*, Advances in Nonlinear Optics vol. 3. Editado por F. Kajzar y J.D. Swalen. Gordon And Breach Publishers, Holanda, 1996.
- [5] A. Takimoto, H. Wakemoto, H. Ogawa, "Molecular orientation and anisotropic photoconduction of evaporated oligo-p-phenylene sulfide films" *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 pp. 971-978, 1993.
- [6] C.J. Brinker y G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- [7] K.D. Keefer, en *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J.M. Zeigler y F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) pp 227-240.
- [8] Lev, O. et al. *Analytical Chemistry*. 1995, 67, 22A-30A.
- [9] L.E. Scriven, en *Better Ceramics through Chemistry III* eds. C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988), pp. 717-729.
- [10] M. H. Huang, B. S. Dunn, y J. I. Zink. "In Situ Luminescence Probing of the Chemical and Structural Changes during Formation of Dip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol-Gel Thin Films". *J. Am. Chem. Soc.*, 122, pp. 3739-3745. 2000.
- [11] F. Chaput, D. Riehl, J.P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy y A. Brun. "New Nonlinear Sol-Gel Films Exhibiting Photorefractivity" *Chem. Mater.* 8, pp. 312-314, 1996.
- [12] A. Ashkin, G D Boyd, J.M. Dziedzic, R G. Smith, A A Ballman, J. Levinstein and K. Nassau. *Appl. Phys. Lett.* 9, 72 (1966)
- [13] K. Sutter, P.J Günter, "Photorefractive gratings in the organic cristal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane". *Opt. Soc. Am.* V7, 12, pp 2274-2278, 1990
- [14] W E. Moerner, S M Silence. "Polymeric photorefractive materials", *Chem. Rev.*, 94, pp 127-55, 1994
- [15] Reyes Esqueda Jorge Alejandro, "Estudio de las propiedades ópticas no lineales de materiales sol-gel La importancia de las interacciones intermoleculares en el coeficiente electro-óptico y en la fotoconducción" Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física). Instituto de Física UNAM 2001
- [16] Farges, J P *Organic Conductors*, Marcel Dekker Inc E.U 1994.
- [17] H. Meier, *Organic Semiconductors: Dark and Photoconductivity of Organic Solids*, Verlag Chemie International, Weinheim, Alemania, 1974
- [18] B.R. Nag, *Theory Of Electrical Transport In Semiconductors*, Pergamon Press 1972.
- [19] F. Bloch, *Z. Physik* 52, 555-600 (1928)
- [20] D.R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen And Co. Ltd., Gran Bretaña 1967.

- [21] Chang, Raymond. *Química*, McGraw-Hill Interamericana, México 1991.
- [22] A. Pochettino, *Atti Accad. Naz. Lincei Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 15; 355 (1906)
- [23] F. Guttman y L. Lyons, *Organic semiconductors*, Wiley, New York, 1967.
- [24] J. Mort y D.M. Pai, *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, New York, 1976.
- [25] K.C. Kao y W. Huang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Elmsford, N.Y., 1981.
- [26] M. Pope y C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [27] J. Garcia M., M. A. Mondragón, J.M. Hernández A., J.L. Maldonado R.; "Photocurrent determination of charge transport parameters in $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ ". *Optical Materials* 3, pp. 61-64, 1994.
- [28] Reitz & Milford, *Foundations of Electromagnetic Theory*, Addison Wesley 1960, E.E.U.U.A., 1ª edición.
- [29] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill E. U. 1965.
- [30] Franco Pérez Alfredo, "Fotoconductividad en geles de $\text{SiO}_2:\text{Rh6G}$ ". Tesis para obtener el título de físico. Facultad de Ciencias UNAM. 2001.