

00382  
9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas UNAM a difundir en formato electrónico e impresa el contenido de mi trabajo recepción.  
NOMBRE: Maria Guadalupe Valverde Aguilar  
FECHA: 19/ Marzo / 2003  
FIRMA: [Firma]

**"Estudio Espectroscópico de Ormosiles y Películas Mesoestructuradas"**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA) PRESENTA LA M. EN. C. MARIA GUADALUPE VALVERDE AGUILAR

ASESOR: DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO  
COMITE TUTORAL: DR. EUGENIO LEY KOO  
DR. JOSE REYES GASGA



posgrado en ciencias físicas unam

MEXICO, D. F.

MAYO, 2003

1

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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.

# **PAGINACIÓN DISCONTINUA**

**TESIS  
CON  
FALLA DE  
ORIGEN**

# ÍNDICE

	Página
<i>Resumen</i>	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	x
<i>Capítulo 1. Teoría sobre ormosiles, películas delgadas mesoestructuradas con surfactantes, polímeros conductores, coloides metálicos y espectroscopía Raman (SERS)</i>	1
1.1 Estructuras, propiedades y aplicaciones de los ormosiles (Organically Modified Silicates)	1
1.1.1 Introducción	1
1.1.2 Propiedades ópticas	5
1.1.3 Aplicaciones	7
1.1.4 Fotoborrado (Photobleaching) de colorantes láser orgánicos en matrices sólidas	9
1.2 Películas delgadas mesoestructuradas. Surfactantes iónicos y neutrales (Copolímeros en bloque)	10
1.2.1 Introducción	10
1.2.2 Surfactantes iónicos	14
1.2.3 Películas delgadas mesoestructuradas preparadas con SDS y CTAB.	23
1.2.4 Copolímeros en bloque	24
1.3 Monitoreo de la formación de la micela en películas mesoporosas delgadas, utilizando moléculas de prueba	31
1.4 Polímeros conductores	34
1.5 Coloides metálicos	37
1.6 Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)	39
1.6.1 Espectroscopía Raman	39
1.6.2. Dispersión Raman aumentada por interacción con superficies (Surface Enhanced Raman Scattering = SERS)	42
<i>Capítulo 2. Ormosiles. Absorción óptica, Luminiscencia, Fotoconductividad. Preparación de muestras y Resultados</i>	44
2.1 Fotoestabilidad de colorantes láser atrapados en ormosiles	44
2.2 Ormosiles contaminados con Rodamina 6G	44
2.2.1 Preparación de las muestras	44
2.2.2 Absorción óptica y Luminiscencia: Emisión y excitación	45
2.2.3 Fotoconductividad	48
2.3 Ormosiles contaminados con Azul Nilo	51

2.3.1 Preparación de las muestras	51
2.3.2 Absorción Óptica y Luminiscencia: Emisión y excitación	51
2.4 Análisis	57
2.5 Conclusiones	58
<i>Capítulo 3. Películas Mesoestructuradas. Fotoconductividad, Rayos X. Preparación de muestras y Resultados</i>	59
3.1 Películas mesoestructuradas con surfactantes iónicos (SDS, CTAB)	59
3.1.1 Películas delgadas usando P255 con fase lamelar (SDS) y con fase hexagonal (CTAB)	60
a) Preparación de las muestras	60
b) Caracterización de la estructura	61
c) Resultados de Fotoconductividad	62
d) Análisis	66
e) Conclusiones	67
3.1.2 Películas delgadas usando carbazol, Disperse Red 1 (DR1) con fase lamelar (SDS)	67
a) Preparación de las muestras	68
b) Caracterización de la estructura	69
c) Resultados de Fotoconductividad	69
d) Análisis	73
e) Conclusiones	79
3.1.3 Películas delgadas usando carbazol, Disperse Red 1 (DR1) con fase hexagonal (CTAB)	79
a) Solventes que modifican la estructura en películas delgadas mesoestructuradas Preparación de las muestras Resultados	79 80 81
b) Aditivos orgánicos que modifican la estructura en películas delgadas mesoestructuradas Preparación de las muestras Resultados Análisis Conclusiones	82 82 84 88 92
3.2 Películas mesoestructuradas con surfactantes neutrales (Copolímeros en bloque)	92
3.2.1 Formación de las micelas en Brij58 y Pluronic F127	93
a) Preparación de las soluciones	93
b) Luminiscencia de la pirina	93
c) Análisis	96
3.2.2 Películas con Brij56 y Brij58	99
a) Preparación de las muestras	99
b) Caracterización de la estructura	99
3.2.3 Películas con Pluronic F127	101
a) Preparación de las muestras	101
b) Caracterización de la estructura	101

c) Análisis	103
d) Conclusiones	104
<i>Capítulo 4. Espectroscopía Raman</i>	105
4.1 Preparación de Películas delgadas con Brij58 y nanopartículas de plata	105
4.2 Absorción Óptica y Caracterización de la estructura	105
4.3 Producción de coloides de plata	107
4.4 Técnica de Espectroscopía Raman	110
4.5 Análisis	118
Conclusiones	119
<i>Conclusiones Globales</i>	120
1. Ormosiles	120
2. Películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes iónicos	120
a) Películas con PPV y los surfactantes SDS y CTAB	120
b) Películas delgadas con DR1:SDS:carbazol= 1:20:20 (fase lamelar)	120
c) Películas preparadas con DR1, CTAB y carbazol	121
3. Películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes neutrales	121
4. Espectroscopía Raman (SERS) realizada en películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes neutrales y nanopartículas de Plata (Ag)	121
Perspectivas	121
<i>Bibliografía</i>	123
<i>Apéndices</i>	128
A. Proceso sol-gel	128
B. Absorción Óptica	130
C. Técnica de luminiscencia	135
D. Modelo teórico de fotoborrado	137
E. Técnica de fotoconductividad	140
F. Cálculo de los parámetros $\phi_0$ y $\phi_{\mu t}$	142
G. Tratamiento de polarización: Efecto Corona	143
H. Técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating)	144
I. Técnica de difracción de rayos X	147
J. Ley de Bragg	149
K. Parámetro de empaquetamiento P	150
<i>Currículum vitae</i>	151
<i>Reprints</i>	

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor, el Dr. Jorge García Macedo el apoyo incondicional y la fe que tuvo en mí al iniciar este proyecto. Agradezco su paciencia, sus consejos que me brindó para ir superando las situaciones adversas que viví, así como sus enseñanzas. Gracias por brindarme la oportunidad de tener otras experiencias al enviarme al extranjero, las cuales me han hecho madurar como ser humano y profesional. Espero seguir contando con su apoyo y confianza.

Agradezco a mis compañeros de cubículo, Alfredo, Federico, Jorge y Víctor quienes en uno u otro momento me brindaron ayuda, y han hecho amena mi estancia en el Instituto. Espero seguir contando con su apoyo, y que sigamos siendo un grupo unido.

Agradezco al Profesor Jeffrey I. Zink por todo el apoyo que me brindó durante mi estancia en su laboratorio, sus enseñanzas y consejos. También agradezco la oportunidad que me dio al integrarme a su grupo de investigación integrado por Raquel, Dan, Jenny, Dorothy, Johny, Susan, Payam y Michael, quienes me ayudaron enormemente, y con quienes establecí una amistad muy valiosa.

Agradezco a mi Comité Tutorial, integrado por el Dr. Eugenio Ley Koo y el Dr. José Reyes Gasga por vigilar mi crecimiento como investigador y por sus consejos. Además agradezco su gran paciencia a ellos, al Dr. Gerardo Vázquez, al Dr. José Luis Maldonado Rivera, al Dr. Alipio Calles Martínez, al Dr. Alfonso Huanosta, y nuevamente al Dr. García por todos sus comentarios realizados sobre mi tesis doctoral, los cuales enriquecieron enormemente este trabajo.

Quiero agradecer a mis profesores todas sus enseñanzas, las cuales me dieron las bases de la formación que ahora tengo, y espero que los conocimientos adquiridos sirvan para lograr avances positivos en la investigación que estoy desarrollando. Agradezco al Dr. Alfredo Gómez y al Dr. José Reyes Gasga el apoyo que me brindaron en momentos muy difíciles que viví...mil gracias.

Agradezco a nuestra máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, todo lo que me ha brindado a través de sus profesores, de sus foros, aulas e instalaciones, de sus programas de apoyo, con lo cual he podido forjar una carrera sólida.

Agradezco al Instituto de Física, del cual formo parte como estudiante asociado desde 1998, toda la ayuda que me ha brindado a través de sus investigadores, secretarías, de su personal administrativo, de sus bibliotecarios (as), etc., y sus instalaciones.

Agradezco a la Coordinadora del Posgrado, la Dra. Rocío Jáuregui, al Dr. Jorge Flores (anterior coordinador), a Yanalté Herrero, a Fabián, quienes han tenido o tuvieron la tarea titánica de estar al tanto y apoyarme durante todo el historial de mi carrera como estudiante del Posgrado en Ciencias Físicas.

Agradezco el apoyo económico otorgado por dos importantes instituciones, el CONACYT y la Dirección General Estudios Profesionales (DGEP) de la UNAM durante estos 5 años, lo cual fue parte fundamental para lograr esta meta.

Asimismo, deseo agradecer a Intercambio Académico (UNAM) y al Programa UCMEXUS que a través de sus convocatorias pude realizar estancias de investigación en la Universidad de California, Los Ángeles por año y medio.



## Resumen

Esta tesis tiene el siguiente orden: En el primer capítulo se explican las propiedades de los ormosiles, las características de los surfactantes iónicos y neutrales que son agentes estructurales en películas delgadas, así como la formación de la estructura en películas mesoestructuradas; se describen los polímeros conductores, los coloides metálicos y la técnica Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). En el capítulo 2 se revisa la preparación de las muestras, y los resultados obtenidos en muestras de ormosiles contaminados con colorantes láser Azul nilo y Rodamina 6G. En el capítulo 3 se revisa la preparación de las películas delgadas mesoestructuradas usando surfactantes iónicos y neutrales y los resultados obtenidos en las mismas. El capítulo 4 contiene los resultados obtenidos en películas mesoestructuradas contaminadas con nanopartículas de plata, las cuales fueron estudiadas por SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). El capítulo 5 contiene las conclusiones globales de este trabajo.

En la sección de apéndices se incluyeron las técnicas ya conocidas como el proceso sol-gel, las técnicas de absorción, luminiscencia, fotoconductividad, efecto corona, la técnica de dip-coating, difracción de rayos X, la Ley de Bragg, el Parámetro de empaquetamiento y un modelo teórico de fotoborrado en ormosiles.

### Resumen de resultados

#### *a) Fotoestabilidad de ormosiles*

Estudí la fotoestabilidad de los ormosiles (Organically Modified Silicates) como materiales híbridos cuyas propiedades son una mezcla de materiales orgánico e inorgánico, para compararlas con las de geles comunes preparados via sol-gel. Preparé ormosiles contaminados con rodamina 6G y azul nilo por la vía sol-gel. Por luminiscencia, grafiqué el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, detectando un incremento de la absorción al incrementarse el tiempo de irradiación al que fue expuesto el ormosil.

Grafiqué la energía depositada en la muestra de ormosil para cada tiempo de irradiación, observando un valor máximo para un tiempo intermedio. Ajusté los datos experimentales mediante curvas exponenciales (ajuste tipo Boltzmann), las cuales denotan dos procesos químicos, oxidación y activación de las moléculas. Registré la recuperación de estos materiales irradiados, los cuales fueron mantenidos en la oscuridad a diferentes intervalos de tiempo, incrementándose gradualmente. En el caso de los ormosiles con rodamina 6G grafiqué la emisión en función de la energía depositada en el ormosil para distintos tiempos, mostrando un evidente descenso en la recuperación de este material. En cambio, los ormosiles contaminados con azul nilo irradiados por 6 horas, exhiben una activación después de un tiempo de recuperación de 12 hrs. Comparé estos resultados con los reportados por Dubois et al., con los obtenidos en la emisión de los ormosiles con rodamina 6G. Encontré que estos materiales presentaron el fenómeno conocido como fotoborrado, logrando el encapsulamiento de estos colorantes láser en matrices sólidas de alta calidad óptica. Calculé la pendiente de las curvas de un ormosil contaminado con Azul Nilo, y de un gel de sílica con R6G utilizando una gráfica de emisión en función de la energía depositada, y encontré que los ormosiles exhiben una estabilidad mucho mayor que el gel de sílica. Por último, realicé estudios de fotoconductividad en los ormosiles

contaminados con rodamina 6G, los cuales mostraron una mayor conductividad comparada con la de los geles contaminados con el mismo colorante.

*b) Fotoconductividad en películas mesoestructuradas con PPV*

Preparé películas delgadas mesoestructuradas por recubrimiento por inmersión (dip-coating) contaminadas con el polímero conductor PPV, utilizando surfactantes de tipo iónico (SDS y CTAB) a diferentes concentraciones. Caractericé su estructura por difracción de rayos X a ángulo bajo y alto. Obtuve mediciones de fotoconductividad como función del tiempo de tratamiento de polarización. Con los datos obtenidos por medio de estos experimentos calculé los parámetros de transporte de carga  $\phi I_0$  y  $\phi \mu \tau$ , que determinan las propiedades fotoconductoras del material en cuestión. Encontré que la concentración del polímero PPV afecta la respuesta de conducción, así como el tipo de surfactante. Las películas con estructura lamelar poseen una mejor conducción que las películas con estructura hexagonal. Esto se explica, debido a que el polímero PPV tiene cadenas muy largas por lo que en los tubos se pueden entrecruzar restringiendo la conducción en ellos.

*c) Fotoconductividad en películas mesoestructuradas con Disperse Red 1 (DR1), carbazol y el surfactante SDS*

Preparé películas delgadas mesoestructuradas con DR1 y carbazol, con fase lamelar empleando el surfactante iónico dodecil sulfato de sodio (SDS) y comparé su respuesta con aquellas películas amorfas (sin estructura).

La aplicación del campo de polarización provocó un claro decremento en el coeficiente de absorción de la película, de manera que el parámetro de orden  $\rho = 1 - \alpha_f / \alpha_i$  (con  $\alpha_i$  el coeficiente de absorción antes del tratamiento y  $\alpha_f$  el coeficiente después del tratamiento) mostró un comportamiento de saturación como función del tiempo de tratamiento, el cual ajusté 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. 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  $\pi$  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. Las películas con estructura lamelar tienen una eficiencia mayor del 55% y una mejor conducción que las películas amorfas. Esto se debe a la alineación de las moléculas al proporcionar una estructura definida a nuestras películas.

*d) Películas delgadas mesoestructuradas con DR1, carbazol y CTAB*

Preparé películas delgadas con DR1, carbazol y CTAB para obtener la estructura hexagonal. Sorpresivamente la estructura fue modificada a lamelar. Estudié extensamente esta

transformación, y además encontré que el solvente tetrahydrofuran (THF) utilizado en la preparación de las películas también modificaba la fase hexagonal. El solvente THF modificó por sí solo la estructura hexagonal a una fase mixta, entre lamelar y hexagonal, pero nunca se obtuvo la fase lamelar pura. Al añadir el aditivo orgánico carbazol en pequeñas cantidades (0.05-0.17 g) en la solución y agregando el 3.5 wt% de CTAB, las películas poseen una estructura hexagonal. Pero, al incrementar la cantidad de carbazol (0.18-0.5 g) las películas poseen una estructura de tipo lamelar de alto orden. Encontré una segunda molécula similar en estructura química al carbazol, difenilamina, que produce un efecto similar al carbazol. Ambos aditivos orgánicos tienen el mismo enlace -NH, mientras que otras moléculas parecidas al carbazol pero con el enlace -CH no producen esta transformación.

#### *e) Formación de las micelas utilizando surfactantes neutros*

Preparé películas delgadas mesoestructuradas con estructura cúbica y hexagonal utilizando los surfactantes neutros, conocidos como copolímeros en bloque Brij56, Brij58 y Pluronic F127. Caractericé espacialmente la composición química del solvente durante la extracción del sustrato utilizando el proceso de recubrimiento por inmersión (dip-coating) mediante un estudio de luminiscencia combinando la técnica de interferometría y espectroscopia láser utilizando la pirina como molécula de prueba.

La formación de micelas se obtuvo con el surfactante Brij58, pero no con el Pluronic F127. Procedí a preparar películas mesoestructuradas con Brij56, Brij58 y Pluronic F127. En el caso de los dos primeros copolímeros, obtuve una estructura cúbica, pero pobre. Las películas preparadas con Brij58 son mejores que las preparadas con Brij56, esto se explica por que la longitud del copolímero Brij58 es más grande que la del Brij56.

En el caso de las películas delgadas preparadas con Pluronic F127, obtuve una estructura cúbica excelente. Al aumentar la velocidad de extracción del sustrato, la estructura disminuía su calidad a la mitad. Otras películas con PF127 que no mostraban ningún tipo de estructura fueron calcinadas, y sorpresivamente mostraron una estructura de tipo cúbica de alto ordenamiento.

#### *f) Obtención de señales Raman superficiales incrementadas*

Obtuve la señal SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) en película delgada mesoestructurada contaminada con nanopartículas (coloides) de plata. La estructura fue lograda al usar el surfactante Brij58, obteniendo una fase hexagonal. La producción de coloides de plata se logró por el método de reducción fotoquímica UV. Las películas fueron expuestas a luz UV por largos tiempos, provocando un cambio de coloración, lo cual representa la producción de coloides. Los coloides metálicos tienen aplicaciones potenciales en la generación de SERS, ya que los materiales que los contienen presentan un espectro vibracional altamente aumentado de la señal Raman. La producción de los coloides de plata fue registrada por absorción óptica y difracción de rayos X, después de ser expuesta la película a la irradiación de luz UV a diferentes intervalos de tiempo. Los experimentos Raman fueron realizados en diversas muestras: películas con el copolímero Brij58 (surfactante neutral), en películas con nitrato de plata y Brij58. Se utilizaron tres longitudes de onda: 514.5 nm, 530.9, 476.2 nm para comparar la repuesta en cada espectro y verificar que se produce un aumento en la señal Raman. Finalmente se logró detectar la señal SERS en nuestras películas mesoestructuradas con plata.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1. Teoría sobre ormosiles, películas delgadas mesoestructuradas con surfactantes, polímeros conductores, coloides metálicos y espectroscopia Raman (SERS)

Figura 1.1. Diagrama esquemático del proceso sol-gel .	2
Figura 1.2. Diagrama de la estructura de un ormosil.	4
Figura 1.3. Estructuras de compuestos híbridos de SiO <sub>2</sub> -PDMS.	5
Figura 1.4. (a) Regiones de una película mesoestructurada cuando el agente estructural es un surfactante iónico. (b) Regiones de una película mesoestructurada cuando el agente estructural es un copolímero en bloque neutro.	11
Figura 1.5. Esquema del proceso de formación de la micela.	13
Figura 1.6. Representación esquemática de los agregados de surfactante en solución acuosa diluida.	14
Figura 1.7. Diagrama de los tipos de estructura detectadas en las mesofases de sílica-surfactante.	15
Figura 1.8. Esquematización la estructura molecular del Sulfato Dodecil de Sodio (SDS).	15
Figura 1.9. (a) Estructura de la fase lamelar de una película sol-gel mesoestructurada con SDS. (b) Imagen de TEM de una película sol-gel mesoestructurada con 2.0 wt% de SDS.	16
Figura 1.10. Patrón de difracción de rayos X de polvos SDS muy finos.	17
Figura 1.11. (a) Sección transversal de la región ordenada de una película sol-gel mesoestructurada con CTAB, representando las regiones interfaciales del ordenamiento líquido cristalino. (b) Sección transversal de la imagen TEM de una película sol-gel con fase hexagonal (CTAB) calcinada. (c) Sección transversal de las capas del nanocompuesto PDM//sílica que muestra el arreglo de surfactante- monómero.	18
Figura 1.12. Diagrama esquemático que ilustra las etapas y posiciones de las fases del surfactante para formar una estructura hexagonal.	20
Figura 1.13. Diagrama de fases del surfactante CTAB en agua.	21
Figura 1.14. Espectro de difracción de rayos X del CTAB en forma de polvo.	22
Figura 1.15. Espectro de difracción de rayos X a ángulo bajo de una película delgada con 1.5% wt de SDS sin calcinar.	23
Figura 1.16. (a) Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con 3.5% wt de CTAB antes de la calcinación. (b) Para la misma muestra después de la calcinación.	24
Figura 1.17. Diagramas de fase de los sistemas de los copolímeros en bloque.	27
Figura 1.18. Fases bicontinuas cúbica inversa en sistemas aceite-agua: la superficie media de la capa de aceite es una superficie periódica triple. Las dos superficies paralelas son	

las superficies neutros de las monocapas del lípido.	29
Figura 1.19. Esquematización de las estructuras tipo P.	30
Figura 1.20. Estructura molecular de la molécula prueba pirina, que reside en la superficie interna de la capa hidrofílica.	31
Figura 1.21. Espectro de emisión de la molécula pirina diluida en el solvente de dietiléter.	32
Figura 1.22. Dependencia de las intensidades correspondientes a las bandas vibrónicas del monómero de la pirina para diferentes solventes. C: 2 $\mu$ M; $\lambda_{exc}$ =310 nm.	33
Figura 1.23. Estructura del polímero polyphenylenevinylene (PPV).	37
Figure 1.24. Diagrama de los coloides metálicos.	38
Figura 1.25. (a) Dispersión Raman de estado vibracional ( $\omega$ ) de un fotón entre el estado base y el excitado. (b) Existe un aumento de la energía transferida del fotón incidente $h\nu_0$ a la molécula, la cual es elevada al estado excitado vibracional ( $\omega$ ).	40
Figura 1.26. La excitación en un experimento Raman debe ser monocromática.	41
Figura 1.27. Representación esquemática del origen molecular de la dispersión Raman	43

## CAPÍTULO 2. Ormosiles

### Absorción Óptica, Luminiscencia, Fotoconductividad. Preparación de muestras y resultados.

Figura 2.1. Dispositivo experimental de luminiscencia.	45
Figura 2.2 Evolución de la absorción de una muestra de ormosil contaminado con Rodamina 6G.	46
Figura 2.3. Curva de emisión en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil dopado con rodamina 6G, con $\lambda_{exc}$ =350 nm.	47
Figura 2.4. Curva de excitación en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil contaminado con rodamina 6G.	47
Figura 2.5. Evolución de la recuperación después de ser irradiada una muestra de ormosil contaminado con rodamina 6G, mantenida en la oscuridad.	48
Figura 2.6. (a) Diagrama de bloques del dispositivo de fotoconductividad. (b) Detalle del criostato.	49
Figura 2.7. Gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a una muestra de ormosil contaminado con rodamina 6G.	50
Figura 2.8. Espectro de absorción en función de la longitud de onda de un ormosil contaminado con Azul Nilo.	51
Figura 2.9. Evolución de la emisión de una muestra de ormosil dopado con Azul Nilo en función de la longitud de onda.	52
Figura 2.10. Curva de emisión en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil contaminado con Azul Nilo.	53
Figura 2.11. Curva de excitación en función de la energía depositada	

en la muestra para un ormosil contaminado con Azul Nilo	53
Figura 2.12. Curva de recuperación de un ormosil contaminado con Azul Nilo ( $\lambda_{exc} = 540$ nm).	54
Figura 2.13. Curva de recuperación temporal de un ormosil contaminado con Azul Nilo correspondiente a la intensidad de emisión.	55
Figura 2.14. Simulación de la transmisión en función de la energía de salida integrada. Donde $\sigma_1$ es la absorción de la sección transversal de las moléculas del colorante rodamina 6G	56
Figura 2.15. Comparación de la eficiencia entre un gel de sílica con R6G y un ormosil contaminado con Azul nilo.	57

### CAPÍTULO 3. Películas mesoestructuradas.

#### Fotoconductividad, Difracción de Rayos X. Preparación de muestras y resultados.

Figura 3.1. (a) Espectro de difracción de rayos X de las películas con concentración de SDS:P255= $1:4 \times 10^{-6}$ . (b) Espectro de difracción de rayos X de las películas con concentración de CTAB:P255= $1:60 \times 10^{-6}$ .	62
Figure 3.2. Gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico a corriente oscura (sin iluminación, representada con la línea sólida) y a 633 nm (línea punteada) para diferentes concentraciones molares de P255 (Tabla 3.1), en muestras con 1.5 % SDS.	63
Figura 3.3. Curvas de corriente (oscura y con iluminación a diferentes onda de longitud) para diferentes concentraciones molares de P255 para películas delgadas sol-gel de sílica con 3.5 wt% de CTAB.	63
Figura 3.4. Gráfica de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. Se trazaron las curvas correspondientes a la oscuridad y a la iluminación a 633 nm para tres muestras distintas: una película con CTAB:PPV=1:8, una película con DR1 (alta concentración) y SDS, y para un cristal de $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ .	65
Figura 3.5. Dependencia de la pendiente de las figuras 2 y 3 con la concentración de P255 y la iluminación.	66
Figura 3.6. Estructura molecular de (a) Carbazol y (b) Disperse Red 1.	68
Figura 3.7. Espectro de difracción de rayos X a ángulo bajo de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20	69
Figura 3.8. Evolución de la absorción óptica en función del tiempo de polarización de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 (fase lamelar).mostrando la fase lamelar.	70
Figura 3.9. Evolución del parámetro de orden con el tiempo de polarización de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 (fase lamelar).	71
Figura 3.10. Curvas de corriente en la oscuridad e iluminadas con $\lambda=633$ nm	

	para diferentes tiempos de polarización de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 (fase lamelar).	71
Figura 3.11.	Curvas de la pendiente de la corriente en la oscuridad y bajo iluminación para diferentes tiempos de polarización.	73
Figura 3.12.	Gráfica de la ecuación de Langevin. $x = p_o E / kT$ .	75
Figura 3.13.	Representación, muy simplificada, de la molécula de DR1, mostrando los orbitales $\pi$ -producto del traslape de las funciones de onda $p_z$ - fuera del plano definido por el momento dipolar $p$ de la molécula.	76
Figura 3.14.	(a) Representación simplificada de una molécula DR1. El momento dipolar $p$ es normal a la nube electrónica $\pi$ . (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 $\pi$ . (c) El campo de polarización orienta las moléculas en una dirección preferencial. Durante le proceso de orientación, la separación entre las nubes $\pi$ cambia y puede llegar a un valor mínimo $d'$ .	78
Figura 3.15.	(a) Espectro de rayos X de una película de sílica con 3.5 wt % CTAB. No se agregó THF a la solución. (b) Espectro de rayos X de una película de sílica con razón molar de CTAB:THF=1:84.	81
Figura 3.16.	Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con razón molar de CTAB:benceno=1:20, antes (línea sólida) y después (línea punteada) de ser calcinada la película.	82
Figura 3.17.	Estructura molecular de aditivos orgánicos similares al carbazol.	83
Figure 3.18.	Espectro de difracción de rayos X del carbazol (polvo) a (a) ángulo bajo y (b) ángulo alto.	85
Figura 3.19.	Espectro de difracción de rayos X en función del aumento de la concentración de carbazol. (a) Espectro DRX de una película con 3.5 wt% CTAB con una razón molar de CTAB:carbazol=1:0.2. (b) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:0.41. (c) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:0.43. (d) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:1.2.	86
Figura 3.20.	Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con razón molar de CTAB:carbazol=1:0.62 usando 20 ml de benceno como solvente.	87
Figura 3.21.	(a) Espectro de difracción para una película con CTAB:difenilamino=1:0.36, fase mixta. (b) Espectro de difracción para una película con CTAB:difenilamino=1:1.2, fase lamelar.	88
Figura 3.22.	Esquematzación de las mesofases y estructuras lamelar y hexagonal 2-D. El patrón de difracción de la parte superior es la fase lamelar obtenida en una película preparada con 1.5 wt% de SDS. El patrón de difracción inferior corresponde a la fase hexagonal de una película preparada con 3.5 wt% de CTAB.	89

Figura 3.23. Dispositivo experimental que combina las técnicas de interferometría y espectroscopía láser para monitorear la formación de las micelas en la película.	94
Figura 3.24. (a) Patrón de interferencia de la solución sin surfactante. (b) Patrón de interferencia de la solución preparada con el surfactante Brij58. (c) Patrón de interferencia de la solución con el surfactante Pluronic F127.	95
Figura 3.25. Diagrama esquemático del perfil de espesor de la película mesoestructurada templada con (a) un surfactante iónico y (b) con un surfactante neutro. Se muestran las etapas de organización del surfactante.	97
Figura 3.26. (a) Espectro de difracción de rayos X del copolímero Brij56 (polvo). (b) Espectro de difracción de rayos X de una película delgada a la cual se añadió el copolímero Brij56.	100
Figura 3.27. (a) Espectro de difracción de rayos X del copolímero Brij58 (polvo). (b) Espectro de difracción de rayos X de una película delgada la cual se añadió el copolímero Brij58.	100
Figura 26. Espectro de difracción de rayos X para el surfactante PF127 (polvo).	101
Figura 3.29. Espectro de difracción de rayos X de tres películas preparadas con 1 g de PF127 usando el Proceso 1, se usaron diferentes velocidades de extracción.	102
Figura 3.30. Espectro de difracción de rayos X de una película preparada con 0.5 g de PF127 antes de la calcinación (línea punteada), y después de la calcinación (línea sólida).	103
Figura 3.31. Espectro de difracción de rayos X de una película preparada con 0.5 g de PF127 antes de la calcinación (línea punteada), y después de la calcinación (línea sólida).	104

#### CAPÍTULO 4. Espectroscopía Raman

Figura 4.1. Espectro de difracción de rayos X de tres películas preparadas con Brij58 (sin $\text{AgNO}_3$ ) extraídas a tres diferentes velocidades: 4.3 cm/min, 6.1 cm/min y 9.3 cm/min.	106
Figura 4.2. Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con tres diferentes razones molares $\text{Ag}^+/\text{Brij58}=0.5, 0.7, 2.0$ .	106
Figura 4.3. Espectros de absorción de dos películas mesoestructuradas con $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$ (línea continua), y $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.7$ (línea punteada).	107
Figura 4.4. Espectros de absorción de una película con concentración molar de $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=2.0$ tomados a diferentes tiempos de irradiación. La detección de la banda indica la formación de los coloides de plata en la película.	108
Figura 4.5. Gráfica de alturas del máximo de la banda de absorción de una película con razón molar de $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=2.0$ . Cada valor	



se graficó en función del tiempo de exposición de la película.	109
Figura 4.6. Gráfica del espaciamiento en función del tiempo de exposición de una película con razón molar de $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 2.0$ .	109
Figura 4.7. Espectro de absorción de una película con razón molar de $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$ antes (línea punteada), y después (línea continua) del tratamiento térmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.	110
Figura 4.8. Dispositivo Experimental de la técnica de Espectroscopia Raman.	111
Figura 4.9. Espectro Raman del surfactante Brij58 puro. Las líneas del láser de Kr los cuales fueron señalados con *.	112
Figura 4.10. Espectros NMR y Raman obtenidos a diferentes tiempos durante la reacción sol-gel en una solución que contiene TMOS, MeOH, y $3 \times 10^{-3}$ de HCl. Las bandas entre 500 y 900 nm corresponden al sílica.	113
Figura 4.11. Espectro Raman de una película delgada preparada con el surfactante Brij58 sin $\text{AgNO}_3$ .	114
Figura 4.12. Espectro Raman de una película delgada con $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$ sin irradiar (sin coloides de plata).	115
Figura 4.13. Espectro Raman de una película delgada con una concentración molar de $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$ con (a) $\lambda = 514.5\text{ nm}$ , (b) $\lambda = 530.9\text{ nm}$ y (c) $\lambda = 476.2\text{ nm}$ .	116
Figura 4.14. Espectro Raman de una película delgada con una concentración molar de $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.7$ con (a) $\lambda = 476.2\text{ nm}$ y (b) $\lambda = 530.9\text{ nm}$ .	117

## LISTA DE TABLAS

### **CAPÍTULO 1. Teoría sobre ormosiles, películas delgadas mesoestructuradas con surfactantes, polímeros conductores, coloides metálicos y espectroscopía Raman (SERS).**

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de los materiales obtenidos por la vía sol-gel en comparación con los materiales inorgánicos.	3
Tabla 1.2. Ejemplos de ormosiles cuyos constituyentes orgánicos e inorgánicos están enlazados covalentemente.	6
Tabla 1.3. Fórmulas de los copolímeros en bloque.	28
Tabla 1.4. Principales bandas vibrónicas identificadas de la fluorescencia del monómero de pirina a 4 K.	34
Tabla 1.5. Polímeros conductores orgánicos comunes.	36

### **CAPÍTULO 2. Ormosiles Absorción Óptica, Luminiscencia, Fotoconductividad. Preparación de muestras y resultados.**

Tabla 2.1 Parámetros de transporte de ormosiles con rodamina 6G.	50
--	----

### **CAPÍTULO 3. Películas mesoestructuradas. Fotoconductividad, Difracción de Rayos X. Preparación de muestras y resultados.**

Tabla 3.1. Concentraciones molares de PPV añadido al surfactante.	60
Tabla 3.2. Parámetros de transporte de carga. (Películas mesoestructuradas con PPV y/o SDS, CTAB).	64
Tabla 3.3. Parámetros de transporte. (Películas mesoestructuradas con DR1:SDS:SiK=1:20:20).	72
Tabla 3.4. Cambios estructurales producidos por el THF Benceno en películas con DR1 y CTAB.	80

Table 3.5. Cambios estructurales producidos por el Benceno en películas con DR1 y CTAB.	80
Tabla 3.6. Concentraciones molares de CTAB: Aditivo orgánico. Comparación de las películas y mesofases obtenidas. H: Hexagonal, L: Lamelar.	84
Tabla 3.7. Valores de la razón $R=III/I$ para una película seca.	98

#### **CAPÍTULO 4. Espectroscopía Raman**

Tabla 4.1. Bandas Raman del sílica y otras estructuras identificadas durante la hidrólisis del TMOS	112
Tabla 4.2. Se muestran las bandas detectadas de los espectros Raman realizados en diferentes películas y del copolímero Brij58. Las bandas fueron nombradas como B1,B2,..., B9, y se señala la figura correspondiente al espectro que muestra los picos registrados en esta tabla.	118

## CAPITULO 1

# Teoría sobre ormosiles, películas delgadas mesoestructuradas con surfactantes, polímeros conductores, coloides metálicos y espectroscopía Raman (SERS)

Los ormosiles son similares a las películas mesoestructuradas, con la diferencia que en los ormosiles se requiere que el modificador orgánico esté enlazado covalentemente a la red de sílica. Esta condición no es prioritaria en el caso de las películas delgadas. De aquí derivó el interés por estudiar las películas mesoestructuradas debido al campo de desarrollo que promete.

Comenzaremos definiendo que es un ormosil y sus propiedades. Después hablaremos sobre las películas mesoestructuradas las cuales presentan la propiedad de poseer una estructura determinada dependiendo del tipo de surfactante que se elija para su preparación. Aquí describiremos dos tipos de surfactantes: iónicos y neutros (copolímeros en bloque). Se describirán sus propiedades y el tipo de estructura que se obtiene al utilizarlos. Se dedicará una pequeña sección al estudio sobre la formación de micelas en surfactantes neutros (copolímeros en bloque).

Se hablará brevemente sobre el polímero conductor polyphenylenevinylene (PPV), el cual presenta interesantes propiedades en la conducción y transporte de cargas. Y por último, se describe la teoría básica sobre la técnica de espectroscopía Raman y el fenómeno SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).

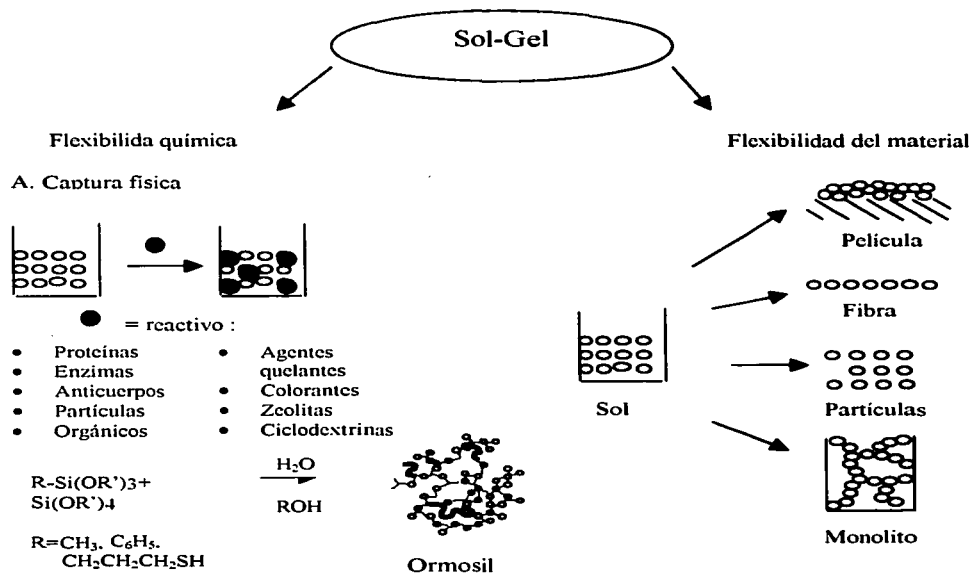
## 1.1 Estructuras, propiedades y aplicaciones de los ormosiles (Organically Modified Silicates)

### 1.1.1 Introducción

El proceso sol-gel (Apéndice A) implica la fabricación de materiales cerámicos o de tipo vítreo por medio de la hidrólisis o condensación de metales alcóxidos [1]. Para la preparación de materiales silicatos, el tetrametoxisilano (TMOS) es uno de los alcóxidos más comunes. En un procedimiento típico, se mezcla TMOS, agua con un solvente como metanol, seguido por la adición de un catalizador (ácido clorhídrico, por ejemplo). Durante el proceso sol-gel, la viscosidad de la solución se incrementa gradualmente cuando el sol (suspensión coloidal de pequeñas partículas, 1-100 nm) llega a ser interconectado a través de las reacciones de policondensación para formar un gel que consiste de una red porosa, rígida. Dependiendo de las condiciones del proceso sol-gel (razón Si:H<sub>2</sub>O, tipo y concentración del catalizador, precursores alcóxidos, etc.) la gelación puede darse en un tiempo de unos segundos, minutos, días o meses. Durante el secado, la evaporación de agua y alcohol a través de los poros provoca un encogimiento del gel. Los xerogeles, o geles totalmente secos, son significativamente menos porosos que sus contrapartes hidratadas [2].

La investigación de compuestos ópticamente activos se ha intensificado en años recientes[3]. Desde el punto de vista químico, los materiales sol-gel tienen muchas

ventajas [1,4]. Estos compuestos están constituidos usualmente de una fase ópticamente activa que reside dentro de una matriz de fase pasiva. Los óxidos vitreos y los polímeros orgánicos, los cuales son amorfos y transparentes, son los materiales comúnmente utilizados como materiales matriz en la preparación de estos compuestos. Los reactivos pueden ser incorporados fácilmente en una matriz huésped estable añadiéndolos a la solución antes de que ocurra la gelación (figura 1.1). Alternativamente, los componentes pueden añadirse por copolimerización del TMOS con compuestos organoalcoxilanos. Los materiales son química, fotoquímica y electroquímicamente estables. Se pueden obtener con varias presentaciones como son películas, fibras, monolitos y polvos (figura 1.1). Las películas delgadas funcionan como sensores químicos debido a su corto camino de difusión. Los monolitos se usan en mediciones espectroscópicas por tener un camino óptico largo. Los polvos con un área superficial grande son útiles en aplicaciones de catálisis. La Tabla 1.1 muestra las ventajas y desventajas de los materiales obtenidos por la vía sol-gel en comparación con los materiales inorgánicos preparados por métodos comunes.



Los óxidos vítreos inorgánicos poseen mejores propiedades ópticas lineales tales como excelente transparencia y altos índices de refracción. También exhiben excelentes propiedades mecánicas y una mayor estabilidad que los polímeros. Sin embargo, la temperatura de procesamiento requerida en vidrios convencionales imposibilita la incorporación de moléculas orgánicas las cuales tienen una pobre estabilidad térmica. Como se observó antes, los polímeros orgánicos ofrecen algunas ventajas como su bajo costo, bajas temperaturas de procesamiento, y una excelente capacidad para la formación de películas las cuales no pueden ser obtenidas mediante los óxidos vítreos. Por lo tanto, si combinamos las propiedades óptimas de vidrios y polímeros, obtendremos una nueva familia de materiales, basada en compuestos orgánicos-inorgánicos, y cuya matriz poseerá compuestos con propiedades ideales. El proceso sol-gel ofrece una ruta a baja temperatura para sintetizar nanocompuestos orgánico-inorgánico. Particularmente, los materiales silicatos orgánicamente modificados preparados vía sol-gel tienen la ventaja de exhibir excelentes propiedades mecánicas y ópticas [2]. Los ormosiles son ejemplo de estos nuevos materiales los cuales están constituidos por compuestos orgánico-inorgánico[5]. Los ormosiles preparados por el proceso sol-gel han abierto un campo atractivo de estudio debido a la versatilidad y flexibilidad asociadas con este método de preparación.

Desde la investigación pionera de Schmidt and Wilkes [10a] en 1985, más de 400 publicaciones sobre los ormosiles (Organically Modified Silicates) han aparecido. La síntesis de estos nuevos materiales y el propósito de entender las reacciones en solución que dan lugar a estos nuevos híbridos son el objetivo principal de la investigación. Se predijo que estos nuevos materiales tendrían propiedades útiles, y su preparación tendría un costo menor al de los materiales que se producían entonces. La mayor contribución proviene de la química y del estudio de polímeros orgánicos. Estos campos de estudio unidos al de los materiales cerámicos (los cuales han tenido un gran desarrollo en el proceso sol-gel y en la tecnología) han ayudado al mejoramiento de los ormosiles.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de los materiales obtenidos por la vía sol-gel en comparación con los materiales inorgánicos.

	Material inorgánico	Polímeros orgánicos.
Ventajas	<p>Excelente transparencia  Excelente estabilidad térmica  Excelente durabilidad química  Buena resistencia al rompimiento</p>	<p>Proceso a bajo costo  Proceso a bajas temperaturas  Excelente formación de películas</p>
Desventajas	<p>Proceso a altas temperaturas  Costo de manufacturación alto  No es fácil preparar películas</p>	<p>Pobre estabilidad térmica  Dispersión cromática grande  Baja resistencia a la ruptura</p>

Los ormosiles son sólidos híbridos orgánicos / inorgánicos en los cuales la componente orgánica puede ser enlazada químicamente a la matriz de silica. Estos materiales han sido empleados como matriz básica en la preparación de diferentes clases de nanocompuestos mediante el proceso sol-gel para aplicaciones ópticas. Sus propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas pueden ser manipuladas mediante el tipo y la concentración de los grupos orgánicos utilizados.

Los ormosiles se obtienen a temperaturas bajas, tienen un umbral de laseo alto, buena resistencia mecánica, y una excelente compatibilidad matriz / colorante. Tienen una mejor resistencia al agua y es fácil preparar películas de ellos sobre sustratos de vidrio. Además, la matriz del ormosil presenta una mejor transparencia y es menos susceptible a la fractura, comparada con el caso de los geles [6].

En general, los ormosiles pueden ser preparados mezclando un precursor organosilicato con fórmula general  $R_{4-x}Si(OR')_x$ , donde R representa el reactivo elegido o grupo funcional y x es 1-3; el cual puede mezclarse con TMOS, o usándolo solo [7,8]. Algunos grupos funcionales que han sido utilizados son  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $(CH_2)_3NH_2$ ,  $(CH_2)_3SH$ . La clase más sencilla de ormosiles es la que tiene como precursor  $RSi(OCH_3)_3$  donde R es un grupo terminal orgánico el cual no forma un puente en la red del gel tridimensional (figura 1.2). También se puede mezclar  $RSi(OCH_3)_3$  con TEOS [9]. Así, la subsiguiente red tridimensional de  $SiO_2$  contará con un número controlable de grupos terminales  $CH_3$ .

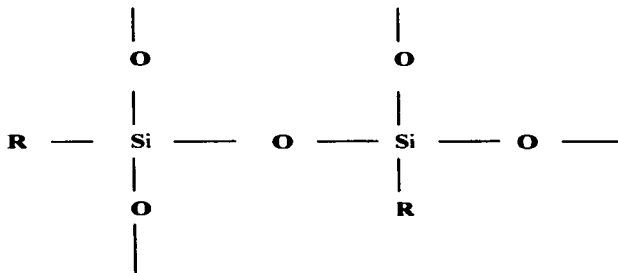


Figura 1.2. Estructura de un ormosil, donde los constituyentes orgánico e inorgánico son enlazados químicamente

Con relación a los vidrios inorgánicos puros, los ormosiles poseen muchas ventajas:

- La flexibilidad del gel de silica se puede mejorar porque el material es más resistente a la ruptura.
- Grupos funcionales específicos pueden unirse covalentemente a la red de silicio-oxígeno minimizando su difusión en la solución.

- Los grupos funcionales reactivos pueden ser incorporados en la matriz al enganchar subsecuentemente algunos grupos moleculares.
- Las concentraciones más altas de reactivos pueden ser atrapadas dentro de la matriz.

Como caso particular, se ha propuesto que al combinar TEOS y pequeñas cantidades de poldimetilsiloxano (PDMS), ambos reactivos forman geles que poseen una red tridimensional porosa, como la que se ve en la figura 1.3(a). Los enlaces Si-O-Si continuos dominan la conformación del gel. Sin embargo, cuando la cantidad de PDMS aumenta, la estructura consiste de cúmulos de silica conectados por cadenas flexibles de PDMS (figura 1.3b).

Se ha demostrado que en el sistema PDMS-SiO<sub>2</sub>, cuando la cantidad de PDMS excede el 30 wt%, el gel presenta un comportamiento elástico. La elasticidad de estos ormosiles es similar a la de los elásticos orgánicos comunes y las densidades son usualmente más bajas [10]. La estructura mostrada en la figura (1.3a) sugiere que un entrecruzamiento en condiciones ambientales es improbable, y junto con el alto contenido de SiO<sub>2</sub> podría limitar su degradación. Al preparar una solución que contenga TEOS y pequeñas concentraciones de PDMS se formarán geles con una red tridimensional porosa (figura 1.3a).

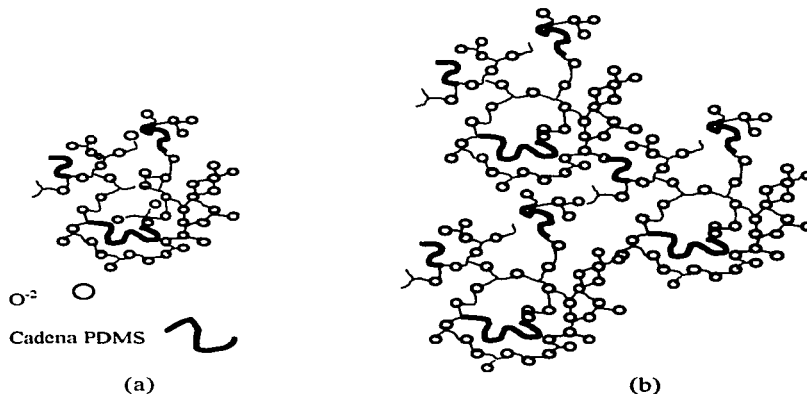


Figura 1.3. Estructuras de compuestos híbridos de SiO<sub>2</sub>-PDMS para (a) bajo y (b) alto contenido de PDMS

### 1.1.2. Propiedades ópticas

Los ormosiles, similares a los geles de óxidos inorgánicos, pueden ser la matriz adecuada para colorantes orgánicos y materiales biológicos. Las matrices de los



ormosiles en las cuales la parte orgánica es ópticamente inactiva han sido estudiadas como matrices para luminiscencia de tierras raras. La hidrofobicidad y el bajo contenido de hidroxilos resultaron benéficos para los tiempos de vida de la radiación [11]. Sin embargo, se determinó que las matrices de ormosiles provocan el agrupamiento de tierras raras, dando como resultado una disminución de los tiempos de vida [12]. Con respecto a los materiales orgánicos ópticamente activos, el enfoque previo en colorantes “encapsulados” ha conducido a producir matrices del tipo  $\text{RSiO}_{3/2}$  donde R es ópticamente activo. El cambio es debido a las limitaciones del encapsulamiento y la versatilidad del injerto (graft). Tales sistemas son ideales para el estudio de interacciones entre moléculas orgánicas e inorgánicas. La Tabla 1.2 muestra una lista de algunos sistemas típicos. Por ejemplo, las soluciones de trietoxysililpropil 2,4-dinitrofenilamino (TDP)-silica contienen ciertos iones álcali que da a los geles un color amarillo mientras que aquellos con algunos iones de tierras alcalinas son rojos debido a las interacciones de los iones metálicos con el TDP. En particular se han producido películas con coeficientes de segundo armónico del orden de 100 pm/V [13].

Tabla 1.2. Ejemplos de ormosiles cuyos constituyentes orgánicos e inorgánicos están enlazados covalentemente

Modificador de la red Orgánico		Aplicación potencial
Triethoxysilyl dinitrophenylaminosilane	2,4	NLO*, interacciones org/inorg
Coumarina (Colorantes)		Láseres de estado sólido
ICTES-Red 17		NLO*
Colorantes DR1, DR17, DY7		Grabado óptico
Carbazol		Materiales fotorefractivos
Aminopropyltriethoxysilane		SO <sub>2</sub> sensor
CH <sub>3</sub>		O <sub>2</sub> sensor
Bajo hydroxyl (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO		Luminiscencia de tierras raras
Metacrilato-funcionalizado POSS		Nuevos copolímeros
TEOS-PDMS		Elástico orgánico/inorgánico

\*NLO = Nonlinear optical

Cuando se injerta el colorante Red-17 en la red de siloxanos se obtiene un valor  $d_{33}$  de 90 pm/V [14], el cual es muy superior comparado con el valor de -45.1 pm/V correspondiente al  $\text{LiNbO}_3$ . El grabado óptico se ha obtenido al sustituir moléculas de azobenceno injertadas sobre silica [15]. Aunque no han surgido aplicaciones comerciales, hay un consenso entre los investigadores de que la óptica es uno de los campos más prometedores para las aplicaciones de los ormosiles.

### 1.1.3 Aplicaciones

El desarrollo de los sensores químicos comprende la inmovilización de un reactivo dentro de una matriz disponible seguido de una interconexión de la parte sólida al transductor. En relación con los polímeros orgánicos, la técnica sol-gel provee matrices con mejor estabilidad, transparencia óptica, flexibilidad, y permeabilidad en comparación con los óxidos vítreos inorgánicos. El principal interés en los materiales sol-gel como matrices radica en que diversos reactivos de varios tamaños y con cargas pueden ser capturados en una matriz estable. Además, la matriz es lo suficiente porosa para permitir que las especies externas se difundan dentro de la red y reaccionen con el reactivo capturado. Los agentes quelantes son moléculas que constan de 2 o 3 partes y atrapan otra molécula, pueden ser indicadores, proteínas, enzimas, anticuerpos, y zeolitas. Estos agentes funcionan como receptores que han sido incorporados en la matriz sol-gel [14]. Los ormosiles prometen brindar un gran desarrollo como sensores químicos en los cuales la porosidad de la red y la movilidad del reactivo encapsulado son esenciales. Se pueden usar para alterar el tamaño del poro, la hidrofobicidad, y flexibilidad e introducir un grupo funcional dentro de la matriz para mejorar su rendimiento (tiempo de respuesta, razón de enfriamiento, etc.). Por ejemplo los colorantes sensibles al pH han sido incorporados dentro de la matriz de sílica para funcionar como sensores del pH. Uno de los mayores problemas con estos materiales es la difusión en la solución del reactivo atrapado. Se ha reportado la mejora de la estabilidad del colorante encapsulado mediante el cambio en la porosidad de la matriz y/o de las interacciones de algunos grupos funcionales con el colorante [16,17].

El incremento de la hidrofobicidad de la red de sílica mediante la hidrólisis y condensación de TEOS o TMOS con un organoalcoxilano es benéfico en algunas aplicaciones. Por ejemplo, las películas de ormosil preparadas por la hidrolización y co-condensación de TEOS con metiltrietoxysilane (MTEOS) o etiltrietoxysilane son mucho más convenientes para disolver el oxígeno y elaborar sensores, en comparación con las películas preparadas solamente con TEOS [18].

Los precursores de organosilicio incrementan la flexibilidad de la matriz para evitar la formación de fisuras en el material, y se le puede dar la conformación que se desee [19]. La baja extensión de entrecruzamiento puede mejorar la respuesta temporal del sensor. Se han fabricado sensores de ondas de guía planas para iodo gaseoso usando mezclas de difenildiethoxysilano, MTEOS, y dimetildiethoxysilano (DMES). Los grupos fenil dan lugar a una transferencia de cargas con el iodo, esto sirve de base para los sensores químicos. DMES y MTEOS han sido utilizados para obtener películas transparentes con porosidad más alta [20].

Otro tipo de aplicación de estos materiales es el desarrollo de sensores para análisis biológicos y del medio ambiente donde se utiliza la característica de difusión, puesto que el reactivo sale de la matriz. Esto es aplicable a pequeños reactivos como portadores de carga, colorantes láser y agentes complejos. Para otras aplicaciones, los ormosiles ofrecen la posibilidad de diseñar sensores químicos libres de rompimientos usando un organoalcoxilano que contiene el reactivo de interés. El precursor puede ser usado sólo o con TMOS para diseñar la matriz de silicatos [21-23]. El reactivo es atado covalentemente al silicio, y no puede ser expulsado de la matriz. La única desventaja de este procedimiento es que el organoalcoxilano debe ser sintetizado. Estos reactivos

covalentemente atrapados han sido usados como sensores de pH [22], de iones [23] y oxígeno [24].

Una aplicación reciente es la máquina supramolecular (supramolecular machine) Una máquina supramolecular es un ensamble de dos o más componentes moleculares diseñadas para mejorar movimientos de tipo mecánico de una componente respecto de otra en respuesta a alguna fuente de energía (química, electroquímica o fotoquímica). Recientemente se han realizado estudios sobre dos tipos de máquinas supramoleculares [25] de estado sólido, como las siguientes: a) las máquinas son atrapadas físicamente en una matriz ópticamente transparente, rígida, nanoporosa, y b) una componente de la máquina es atada sobre la superficie de una película de sílica.

Los electrodos hechos vía sol-gel son utilizados en el diseño de sensores amperométricos [26]. Estos electrodos pueden ser manufacturados fácilmente mezclando partículas conductoras como carbón [26], oro [27] en una solución ormosil y la mezcla resultante encapsulada en un tubo de vidrio o extendido sobre una superficie. La solución de ormosil generalmente se prepara mezclando MTMOS con metanol, agua y HCl. El uso de este precursor organoalcoxysilano prevé que la superficie externa del electrodo permanezca humedecido. Es posible contaminar los compuestos cerámico-metal con una gran variedad de reactivos que son sensibles químicamente. Se han fabricado electrodos dispersando polvo de carbono y paladio en la solución ormosil. El polvo induce la conductividad, la red de sílica tiene alta porosidad; mientras que el metal inerte u organometálico sirve como catalizador [28].

Otra aplicación en este tema es la síntesis directa de oro y otros metales nobles en matrices de ormosiles [29]. El ormosil se prepara con N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]ethylene diamina (EDAS) o 3-aminopropylmethoxysilano (APS). Para la preparación de nanopartículas,  $AuCl_4^-$  es mezclado con el APS o con EDAS. Una vez iniciadas la hidrólisis y la condensación, se reduce la sal de oro con borohidruro de sodio. Se producen nanopartículas metálicas esféricas con diámetros de 4-6 nm.

Las películas con intercambio de iones tienen muchas aplicaciones en química analítica. Se utilizan para prevenir que ciertas sustancias no deseadas lleguen a la superficie, o concentrar una solución para realizar estudios de análisis. Comparado con los polímeros orgánicos comúnmente usados, los ormosiles ofrecen muchas ventajas en este campo. La flexibilidad asociada con la preparación del material y el procesamiento son una ventaja. La posibilidad de producir películas delgadas, controlar la porosidad del material y la polaridad, e incorporar iones en sitios intercambiables en la película permite que los materiales tengan una respuesta ideal, pre-selectiva, e intercambio de iones.

Una importante aplicación es la de preparar "moldeados moleculares" que son materiales mesoestructurados, de los cuales se hablará en la sección 1.2. En estos materiales la red polimérica (framework= $SiO_2$ ) es atada alrededor de un surfactante (moléculas que producen el "templado" o patrón de estructura), la cual es removida resultando micro cavidades con tamaño, forma y/o funcionalidad química en la matriz. Estas cavidades diseñadas molecularmente muestran una afinidad para el surfactante sobre otros compuestos. Los organoalcoxysilano han mostrado ser muy útiles en la preparación de estos materiales mesoestructurados [30,31]. Otra variación consiste en atar covalentemente el surfactante a la parte inorgánica (framework). Por ejemplo, un alcóxido de silicio del surfactante puede ser combinado con TMOS para formar una red entrecruzada [32]. El surfactante puede ser removido por tratamiento térmico u otros

tratamientos químicos. Además del "templado" en películas delgadas de silica, los monolitos y polvos ha sido extensamente estudiados.

#### **1.1.4 Fotoborrado (Photobleaching) de colorantes láser orgánicos en matrices sólidas**

Los colorantes láser ofrecen cualidades atractivas como alta eficiencia cuántica y un ancho de banda de emisión amplia. Se ha realizado una extensa investigación sobre el confinamiento o encapsulamiento de moléculas del colorante en matrices sólidas que poseen propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y químicas apropiadas. La fotoestabilidad de algunos colorantes láser mejora cuando las moléculas son atrapadas en matrices sólidas [33-36]. Uno de los problemas clave de los colorantes láser es la matriz que los contendrá [34]. La naturaleza de la matriz afecta las características del colorante provocando corrimientos espectrales tanto en su emisión como en la absorción, lo cual afecta su fotoestabilidad y altera la distribución de los procesos que se dan en el estado excitado, tales como la pérdida de energía por colisiones, cruzamiento de intersistemas y los tiempos de vida de la fluorescencia [34].

Como se mencionó antes, los vidrios inorgánicos tienen propiedades térmicas y mecánicas superiores pero no son apropiados en matrices de colorantes láser por las altas temperaturas requeridas para producir el vidrio estándar, mientras que el proceso sol-gel ofrece la ventaja de producir estos materiales a temperaturas bajas. Estudios previos han mostrado que la emisión láser puede lograrse en muestras de colorantes orgánicos introducidos en matrices de  $\text{SiO}_2$  sintetizados por el método sol-gel. Se ha reportado que las propiedades mecánicas han sido mejoradas notablemente debido a la copolimerización el  $\text{SiO}_2$  con polímeros orgánicos, tales como el poli (metil metacrilato) (PMMA). Esta preparación implica el uso de precursores de silicatos modificados orgánicamente (ORMOSILES).

Las moléculas orgánicas de colorantes han sido utilizadas por mucho tiempo tanto en láseres como en amplificadores bombeados ópticamente. Los láseres que usan estos colorantes ofrecen cualidades atractivas como alta eficiencia cuántica, un ancho de banda de emisión grande y una gran elección de la fuente de bombeo. El uso de diferentes colorantes es con el propósito de cubrir desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, además de proporcionar emisiones pulsadas o continuas en un intervalo de microsegundos a femtosegundos. Además son menos caros. Sin embargo, estos colorantes son utilizados con solventes que requieren grandes contenedores con aparatos de circulación para suministrar moléculas frescas y con ello activar la región. Otro problema es su limitado tiempo de vida, los soluciones de colorantes producen desperdicios tóxicos.

Se ha realizado una ardua investigación sobre el atrapamiento o encapsulamiento de moléculas de colorantes en matrices sólidas preparadas vía sol-gel con apropiadas propiedades térmicas, químicas, mecánicas y ópticas. El borrado fotoquímico de colorantes ha sido un grave problema para las industrias de gráficos y textiles. Ippen et al. [37] mostraron que el borrado de colorantes en solución limita la vida de los colorantes láser líquidos a menos de que se suministre moléculas de colorante frescas en la región activa.

El mecanismo de borrado no es bien entendido, y puede variar de una clase de colorantes a otra. Las moléculas de colorantes orgánicos son progresivamente borradas cuando son iluminadas en su banda de absorción, son transformadas en componentes que que no absorben mucha luz en esa banda. Diferentes mecanismos físicos son posibles [38]. Por ejemplo, la rodamina 6G, la cual absorbe en el verde y tiene un color rosa complementario, llega a ser incolora cuando se da el borrado por la luz verde a 515 nm.

Se puede considerar la posibilidad de que el borrado sea un proceso de dos fotones que implica la absorción de un estado singulete o triplete intermedio. En los primeros trabajos realizados con láseres convencionales se observa que el borrado es una función lineal de la intensidad (proceso de un fotón) [36], y que es el resultado de una reacción fotoquímica en el primer estado singlete o en un estado triplete menor.

El proceso de borrado depende de la naturaleza del solvente o de la matriz, así como de la presencia de impurezas tales como el oxígeno. Es bien conocido que la estabilidad fotoquímica de muchas especies pueden ser mejoradas al aislarlas en matrices rígidas. Esto sugiere que las impurezas, las cuales reaccionan con las moléculas del colorante excitadas, tienen un efecto más pronunciado que la rigidez de la matriz. El mejoramiento de la estabilidad fotoquímica puede mejorarse al reducir la temperatura, lo cual incrementa la rigidez microscópica y macroscópica y a su vez reduce la probabilidad de reacciones térmicamente excitables. Estudios realizados por Fork y Kaplan [39] en muestras de rodamina 6G y PMMA indican que el enfriamiento de la matriz reduce el fotoborrado significativamente.

## **1.2 Películas delgadas mesoestructuradas. Surfactantes iónicos y neutros (copolímeros en bloque)**

### **1.2.1 Introducción**

Desde su descubrimiento en 1992, los materiales mesoporosos estructurados sintetizados por la vía de polimerización de especies inorgánicas alrededor de un patrón de estructura (templated) han sido objeto de una extensa investigación. Estos forman una nueva clase de materiales interesantes ya que tienen grandes áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poros angostos, los cuales pueden ser de 2 a 10 nm cuando se utilizan surfactantes catiónicos como agentes de la estructura. Los poros, los cuales son ordenados periódicamente en el material, son más grandes que en las zeolitas y pueden ser funcionalizados, lo cual ofrece nuevas posibilidades en aplicaciones tales como catálisis, filtración, separación química, encapsulamiento. Los científicos de la compañía Mobil Corporation anunciaron en ese mismo año, el descubrimiento de materiales mesoporosos moleculares MCM-41 que presentan un arreglo hexagonal. Estos materiales fueron sintetizados bajo condiciones donde al autoensamblaje sílica-surfactante ocurre simultáneamente con la condensación de las especies inorgánicas. Ahora pueden ser preparados con una variedad de surfactantes y marcos de estructura inorgánicos.

Uno de nuestros principales intereses es la síntesis de películas delgadas mesoestructuradas, así como el estudio de sus propiedades. En años recientes este campo se ha desarrollado rápidamente debido a la utilidad de las películas delgadas y el extenso conocimiento sobre el auto ensamblaje de óxidos metálicos basados en surfactantes y

copolímeros en bloque como agentes que dirigen la estructura [40-45]. La utilización de surfactantes o tensoactivos en la preparación de películas delgadas ha abierto una nueva gama de posibilidades, al permitir la síntesis de películas mesoestructuradas con un orden de largo alcance [46]. 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 interfaces entre el medio acuoso y las otras fases de un sistema —que pueden ser aire, líquidos o partículas—. Gracias a la afinidad del grupo hidrófilo con la componente acuosa, un extremo de una molécula de surfactante se orienta hacia ésta, mientras el otro, el extremo hidrófobo, lo hace alejándose de ella.

Se definen tres escalas en cuanto a tamaño de poros: Micro: 2-20 Å, Meso: 20-80 Å y Macro: > 80 Å. Los materiales *mesoporosos* son amorfos (vidrio), solo presentan los poros pero no hay estructura, por lo cual no hay ordenamiento de los mismos en el material. En cambio, los materiales *mesoestructurados* sí tienen una estructura y los poros miden entre 20-80 Å. Por ello al caracterizar los materiales mesoestructurados mediante la difracción de rayos X, se observa por ejemplo, que en el caso de la estructura lamelar los planos (Ley de Bragg, ver Apéndice K) en la película delgada están separados por una distancia  $d$ .

Un concepto central de esta meta implica tener diferentes regiones separadas espacialmente y que son químicamente diferentes. A nivel molecular, la mesoestructura consiste de dos regiones: el 'framework' o marco de estructura que está formado por el óxido metálico sol-gel, y la región 'orgánica' que está formada por el patrón de estructura. También definimos dos sub-regiones que son especificadas por el tipo de patrón de estructura que se utilice. Cuando el patrón de estructura es un surfactante iónico, entonces la región 'iónica' se formará en la interfase entre las regiones orgánica e inorgánica. Cuando el patrón de estructura es un copolímero de bloque neutro, entonces una región de 'interfase polimérica' se formará entre el núcleo hidrofóbico interno y la capa hidrofílica. Estas regiones son esquematizadas en la figura 1.4.

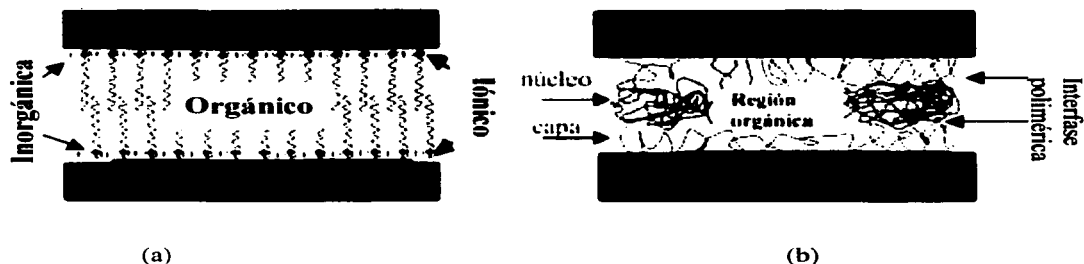


Figura 1.4. (a) Regiones de una película mesoestructurada cuando el agente estructural es un surfactante iónico. (b) Regiones de una película mesoestructurada cuando el agente estructural es un copolímero en bloque neutro.

Entre los surfactantes iónicos que estudiamos están el Sulfato Dodecil de Sodio (Sodium dodecyl Sulfate=SDS) y el Bromuro de Cetiltrimetilamonio (Cetiltrimetilammonium bromide=CTAB), los cuales producen estructuras de tipo lamelar y hexagonal, respectivamente. Los surfactantes neutros que estudiamos son los copolímeros en bloque (Brij56, Brij58, Pluronic F127).

Hemos seleccionado la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating) (Apéndice I) por varias razones, la más importante es que los pasos en el proceso de formación están separados espacial y temporalmente y se pueden seguir secuencialmente [47]. Hemos adaptado el proceso de dip-coating el cual seguimos mediante experimentos ópticos in situ y con ellos seguimos el desarrollo estructural y químico de la película en tiempo real [48]. El espesor de la película es fácilmente controlado por las variables del procesamiento tales como la velocidad de extracción y la viscosidad de la solución (Apéndice I). Las diferentes etapas durante el proceso de extracción del sustrato nos indican la formación de las micelas durante la deposición de la película, y son esquematizadas en la figura 1.5. De esto se realizó un estudio para monitorear la formación de micelas, y sobre ello se habla en la sección 1.4.

En la etapa inicial el sustrato previamente "limpio" está inmerso en una solución que contiene todos los componentes, los cuales han sido mezclados por reflujo y agitación magnética. Entre los componentes de la solución están las moléculas del surfactante. En la segunda etapa, una vez iniciado el proceso de extracción del sustrato, comienza el proceso de evaporación por lo cual el espacio aumenta, y a la vez aumenta la concentración de las moléculas del surfactante hasta llegar al límite en que su número es mayor que la cmc (concentración micelar crítica), por lo cual comienzan a agruparse para formar las micelas con forma esférica. Conforme sigue el proceso de extracción, se llega a la tercera etapa en la que estas micelas empiezan a formar los tubos (en el caso de una estructura hexagonal). Finalmente, en la última etapa la estructura se solidifica y tenemos la formación de la red hexagonal. Esta estructura sólida tiene como marco estructural a la sílica que rodea la micela, ambas regiones están separadas por una interfase iónica, la cual esta compuesta por las cabezas de las moléculas del surfactante y ahí tenemos cierta cantidad de agua. Mientras que en el interior es la región orgánica que está conformada por las colitas (tail) de las moléculas del surfactante, y es altamente hidrofóbica.

### Película mesoporosa de sílica

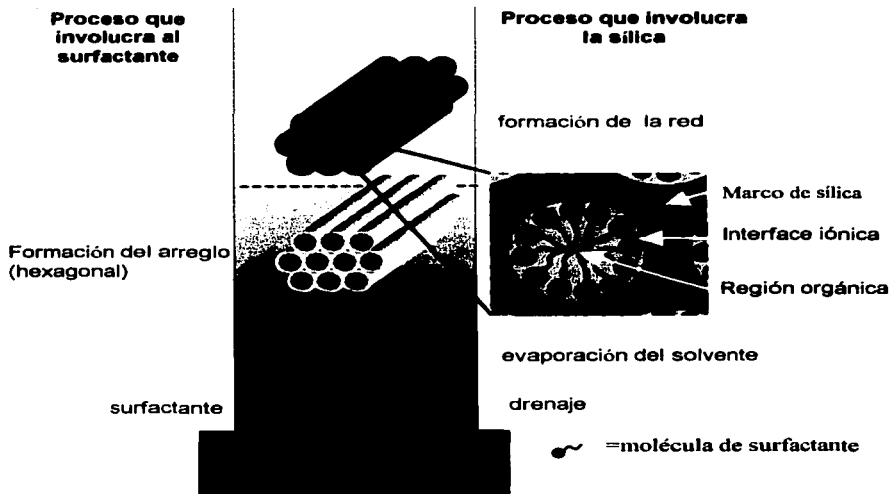


Figura 1.5. Esquema que muestra el proceso de la formación de la micela durante la deposición de la película. En la etapa inicial del proceso dip-coating es una solución que contiene todos los componentes que formarán el sólido final.

Entre las moléculas de surfactante que pueden formar diversos tipos de estructuras existen micelas de forma esférica, globular o de tipo rodillo, o vesículas de dos capas esféricas, estas se ilustran en la figura 1.6, las cuales proporcionan el tamaño y forma del agregado resultante.



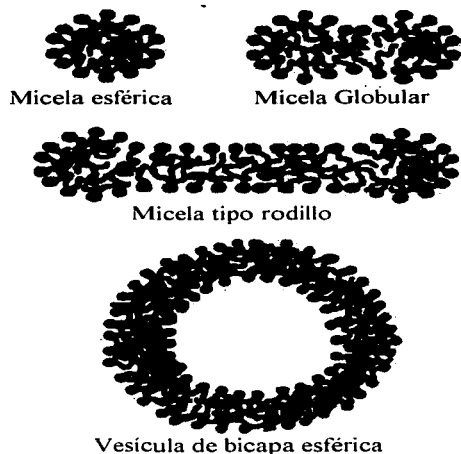


Figura 1.6. Representación esquemática de los agregados de surfactante en solución acuosa diluida.

### 1.2.2 Surfactantes iónicos

Estudios recientes han sido desarrollados en la preparación de materiales de sílica sol-gel mesoestructurados utilizando los surfactantes como agentes que dirigen la estructura (templado), cambiando la morfología de polvos con partículas de tamaño de micras [40] a películas delgadas continuas [49a]. Las películas delgadas mesoestructuradas obtenidas por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) poseen diversas morfologías como hexagonal, cúbica y de láminas (figura 1.6) que presentan un alto ordenamiento. Mediante la técnica de difracción de rayos X se puede determinar si las películas delgadas mesoestructuradas poseen la fase lamelar, de tubos o cúbica. Estas distintas morfologías se obtienen al usar surfactantes iónicos como el SDS y el CTAB.

En películas mesoestructuradas de óxido de titanio presentan en su patrón de difracción los picos (100), (110) y (200) que caracteriza una estructura hexagonal 2D con parámetros de red  $a_0 = 142$  y  $117$  Å, respectivamente [41d]. En películas de sílica preparadas con el copolímero en bloque Pluronic F127 poseen una mesoestructura hexagonal 3D ( $P6_3/mmc$ ) con parámetros de red  $a = 132$  Å,  $c = 211$  Å (figura 1.7 a). Usando este mismo copolímero se han producido películas con estructura cúbica con grupo espacial ( $Im\bar{3}m$ ) con parámetro de red de  $184$  Å (figura 1.7 b) [44a].

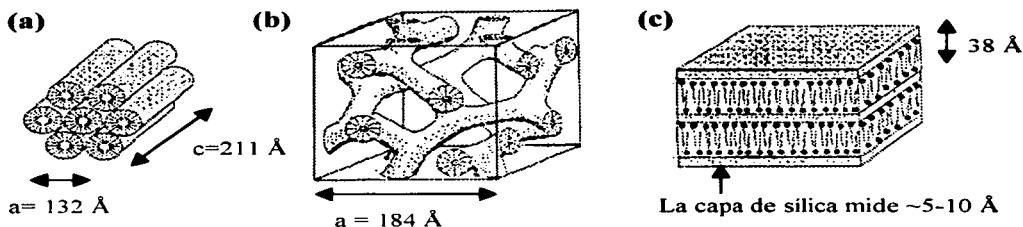


Figura 1.7. Tres tipos de estructura detectadas en las mesofases de silica-surfactante: (a) hexagonal 3D, (b) cúbica bicontinua,  $Ia3d$ , (c) lamelar.

El surfactante aniónico SDS produce una estructura lamelar cuando se agrega el 1.5 wt% a la solución. Las micelas de SDS tienen carga negativa, ya que la parte que consta de los carbonos y S es negativa, así que el Na es positivo para que las cargas estén balanceadas. Su estructura molecular se ilustra en la figura 1.8, así como su tamaño a escala en los planos que produce. Este modelo de capas representa como están ordenados los planos producidos al usar este surfactante.

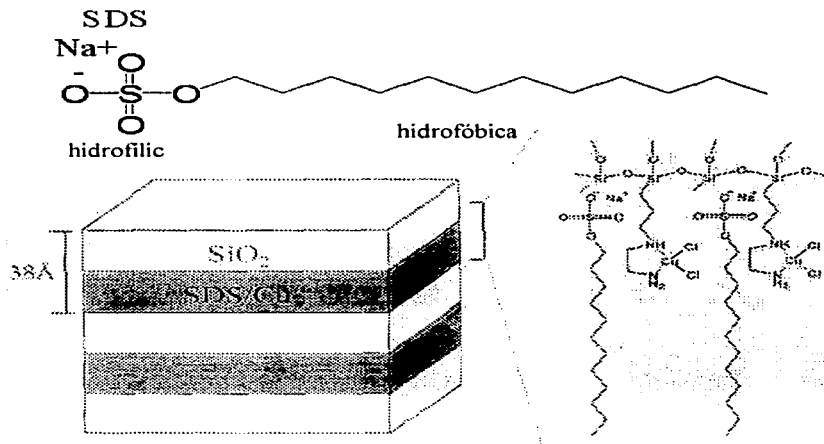


Figura 1.8. Esquemización de las capas o planos agrupados, se muestra el espesor promedio de  $38 \text{ \AA}$  entre ellas. También se muestra la estructura molecular del Sulfato Dodecil de Sodio (SDS).

La figura 1.9 (a) representa la estructura de la fase lamelar obtenida en una película delgada preparada con SDS. La figura 1.9 (b) exhibe la imagen obtenida por microscopía de transmisión electrónica (TEM) de una película sol-gel mesoestructurada con 2.0 wt% de SDS.

El patrón de difracción del surfactante SDS en forma de polvos muy finos, se ilustra en la figura 1.10. Se observan picos muy intensos en los valores  $2\theta$  de  $20.31^\circ$ ,  $20.67^\circ$ , y  $21.84^\circ$ , que corresponden a los picos (110), (111), y (200), respectivamente, para la fase cristalina de SDS. Es importante hacer notar que la ausencia de estos picos en el espectro de difracción de una película mesoestructurada con SDS sugiere que los espectros de DRX son producidos por la fase lamelar y no por la estructura cristalina del SDS.

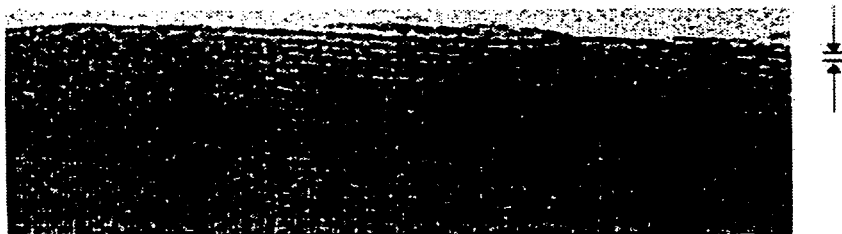
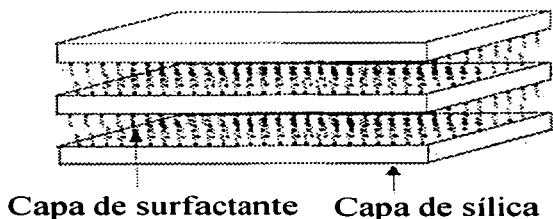


Figura 1.9. (a) Estructura de la fase lamelar de una película sol-gel mesoestructurada con SDS, se observan capas de sílice que se alternan con capas del surfactante. Las colitas de hidrocarburos hidrofóbicos apuntan lejos de las capas de sílice. (b) Imagen de TEM de una película sol-gel mesoestructurada con 2.0 wt% de SDS.

Durante la formación de la fase lamelar en las películas, la interacción entre las moléculas del SDS juega un papel dominante al dirigir la estructuración en las películas.

Los silicatos, los cuales forman las capas de sílica en la estructura de la fase lamelar, son bastante fluidos. La polimerización extensa de los silicatos procede después de que se establece la estructura total, así el mecanismo de formación y las fuerzas electrostáticas en la película son muy parecidas a aquellas en los polvos de SDS. De hecho, el polvo de SDS también contiene cerca de 1% de agua. El agua regulariza el balance de cargas entre las capas del surfactante y crea un espacio entre las capas de SDS adyacentes en el polvo. En el caso de las películas con fase lamelar las capas de sílica desplazan el espacio de agua en el polvo. El espaciamiento más pequeño adyacente a las capas del surfactante tiene un valor de  $2.3^\circ$  o  $\sim 38 \text{ \AA}$ , como lo indica la figura 1.7. La capa de sílica es delgada ( $\sim 5\text{-}10 \text{ \AA}$ ) comparada con la capa de surfactante.

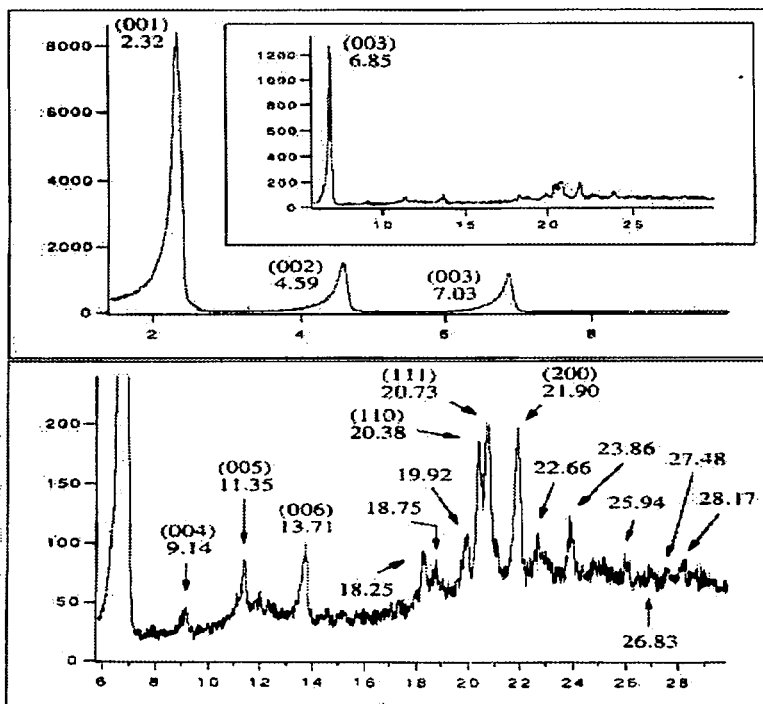


Figura 1.10. Patrón de difracción de rayos X de polvos SDS muy finos para: (a) Ángulo bajo, el recuadro de la figura (b) es una ampliación en la cual se observan otros picos correspondientes a la estructura cristalina del SDS. Y (c) corresponde a ángulo alto.

El surfactante catiónico CTAB produce una estructura hexagonal cuando se agrega el 2.5-3.5 wt% a la solución y la velocidad de extracción está en el intervalo de 3.55-5.9 cm/min. Las micelas del CTAB tienen carga positiva, ya que la parte que consta de los carbonos y N es positiva, así que el Br es negativo para que las cargas estén balanceadas. Su estructura molecular se ilustra en la figura 1.11 (c). A altas concentraciones, otras mesofases aparecen (lamelar y cúbica) [50]. En las figuras 1.11 (a) y (b) se observa la sección transversal de la estructura de la fase hexagonal de una película delgada sol-gel mesoestructurada con 2.5 wt% de CTAB y la imagen obtenida por microscopía de transmisión (TEM).

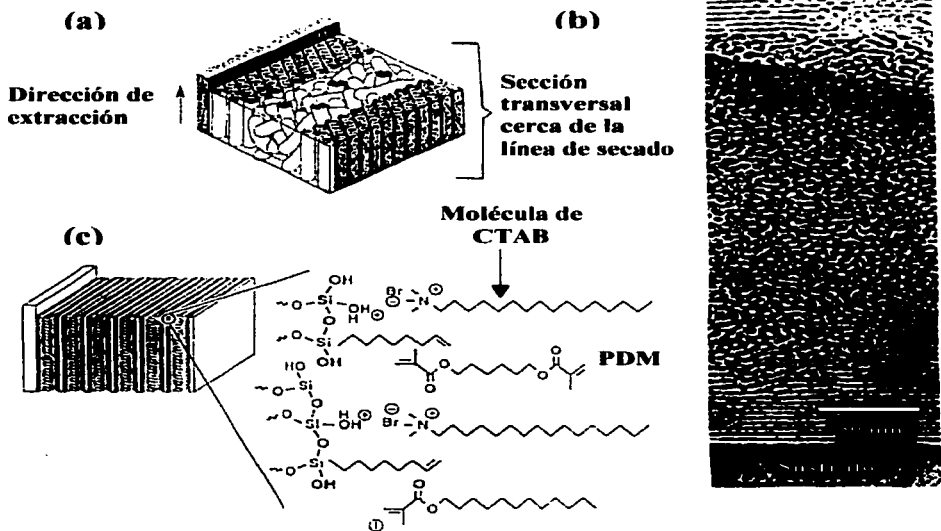


Figura 1.11. (a) Sección transversal de la región ordenada de una película sol-gel mesoestructurada con CTAB, representando las regiones interfaciales del ordenamiento líquido cristalino. Las regiones hexagonales crecen desde las interfaces sustrato-película y película-aire hacia el interior de la película. El interior muestra una estructura micelar tipo gusano desordenada. La superficie ayuda al alineamiento de las micelas para formar una estructura ordenada. (b) Sección transversal de la imagen TEM de una película sol-gel con fase hexagonal (CTAB) calcinada. Se observan regiones periódicas ordenadas en la interfase sustrato-película como hileras de ladrillos. Esta estructura de tipo ladrillo resulta del encogimiento unidimensional de la película al ser calcinada. (c) Sección transversal de las capas del nanocompuesto PDM (polidimetilsiloxano)/silica que muestra el arreglo de surfactante-monomero. Se ilustra la estructura molecular del surfactante CTAB.

La transformación de micelas de CTAB en solución acuosa ha sido bien estudiada por Raman et al [50]. Los cambios observados en solución acuosa son similares al comportamiento del CTAB observado en películas sol-gel. El grado de micelización, la forma de las micelas, y la agregación de las micelas en cristales líquidos depende de la concentración del surfactante. A una concentración muy baja de CTAB, el surfactante está presente como moléculas libres disueltas. Con concentraciones ligeramente mayores de CTAB (por arriba del 5wt% CTAB en agua a temperaturas por encima de los 40°C), la concentración micelar crítica (cmc) se alcanza y se forman las micelas esféricas. A concentraciones medias (entre 13-35 wt% CTAB en agua a temperaturas por arriba de los 40°C), estas micelas esféricas se unen para formar micelas cilíndricas, conocidas como micelas tipo rodillo (figura 1.5). Y a concentraciones altas (entre 37-65 wt% CTAB en agua a temperaturas por arriba de los 45°C), los agregados de micelas tipo rodillo forman un arreglo cristalino líquido hexagonal. Finalmente a concentraciones muy altas, por arriba del 65 wt% de CTAB en agua y temperaturas por arriba de los 80°C, se observa una fase cúbica bicontinua seguida de la formación de una fase cristal líquida lamelar. Las fases lamelar y cúbica han sido observadas en películas sol-gel con concentraciones de 4.2 y 5 wt% de CTAB [50].

La figura 1.12 ilustra las fases del surfactante que producen la formación de la estructura de la fase hexagonal, siendo ésta el resultado de la reducción del espesor de la película por drenado gravitacional y la evaporación del solvente. Nuestro proceso comienza con una solución homogénea que tiene una concentración inicial  $c_0 \ll c_{cmc}$ . El drenado gravitacional juega el papel más dominante en el comienzo de la formación de la película. El drenado de los oligómeros de silicatos y del surfactante impide la formación de la micela. En el momento en que el cmc es alcanzado, la evaporación del solvente llega a dominar la disminución del espesor de la película. Las moléculas del surfactante son capaces de agregarse y forman las micelas, las cuales desarrollan la mesofase durante la deposición de la película en unos cuantos segundos. Pero si  $c_0$  varía, tendremos un intervalo continuo en el espacio de composición sílica/surfactante/solvente, lo cual nos permite diseñar la morfología de la película que adquiere en la línea de secado una vez depositada la película sobre el sustrato.

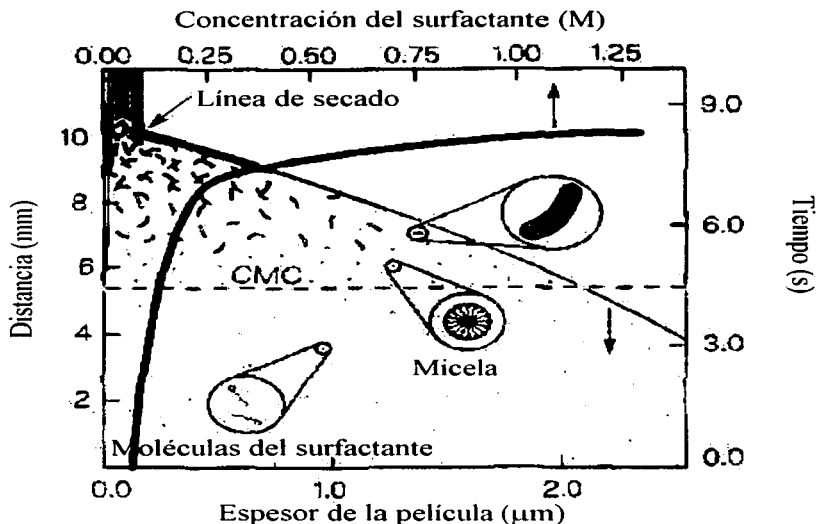


Figura 1.12. Esquema que ilustra las etapas y posiciones de las fases del surfactante para formar una estructura hexagonal.

En particular, el diagrama de fase de las mesofases del surfactante catiónico CTAB en agua muestra una región muy angosta para la fase cúbica, comparada con las otras fases (figura 1.13). En solución, el surfactante CTAB forma diversas mesofases cuando la concentración de CTAB aumenta. A muy bajas concentraciones,  $c$ , el surfactante está presente como moléculas libres disueltas en solución. A concentraciones ligeramente mayores (CMC1). Las moléculas del surfactante forman pequeños agregados esféricos (micelas). A concentraciones ligeramente mayores (CMC2) donde la cantidad de solvente entre las micelas disminuye, las micelas esféricas pueden unirse para formar micelas cilíndricas. A concentraciones más altas, la fase líquida-cristalina (LC) se forma. Inicialmente, las micelas de tipo rodillo se agregan para formar arreglos LC de tipo hexagonal. Cuando la concentración se incrementa, se forma una fase cúbica bicontinua LC seguida por la estructura lamelar [51].

El comportamiento del CTAB en películas sol-gel es el mismo que el observado en solución acuosa. Cuando lo usamos con la solución conocida como A2\*\* (en el capítulo 3 se explica la preparación de la misma) se identifican varios casos interesantes por mencionar. Al usar el 2.5 wt% de CTAB, la película presenta una estructura de tipo hexagonal 3D con parámetros de red  $a = 79.5 \text{ \AA}$  y  $c = 75.5 \text{ \AA}$ . La fase cúbica con un parámetro de red  $a = 79 \text{ \AA}$  se obtiene al usar 4.2 wt% de CTAB [49 b]. Y con 5 wt% de

CTAB, aparece la fase lamelar con un parámetro de red  $a=34.5 \text{ \AA}$  [52]. Estas películas fueron preparadas usando una velocidad de extracción de 6.9 mm/seg. Las películas preparadas con 2.5, 3.0 y 3.5 wt% de CTAB poseen la fase hexagonal. Mientras que las películas preparadas con 4.0, 4.2, 4.5 y 5.0 wt% de CTAB tiene la fase lamelar.

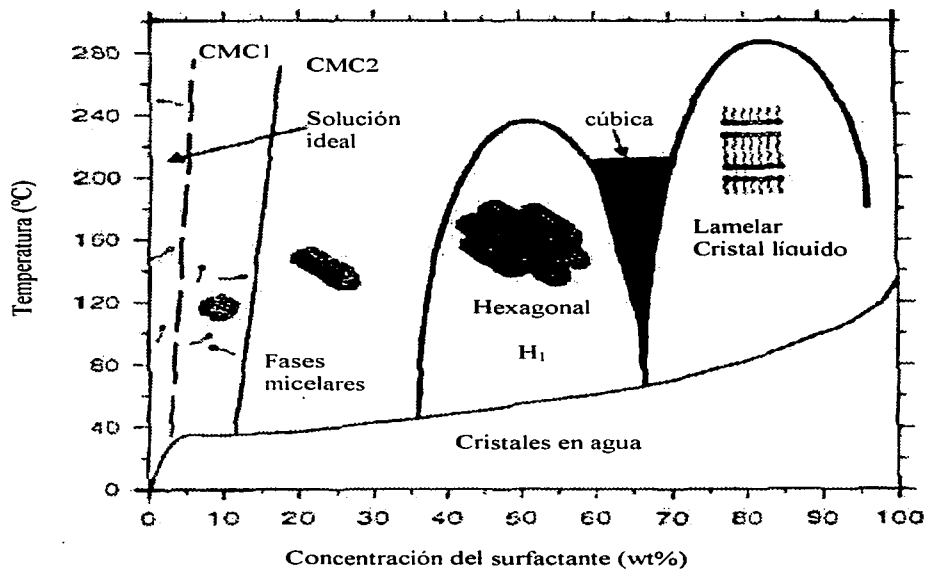


Figura 1.13. Diagrama de fases del surfactante CTAB en agua.



La figura 1.14 (a) exhibe el espectro de difracción de rayos X del CTAB en polvo a ángulo bajo, y la figura 14 (b) corresponde a ángulo alto.

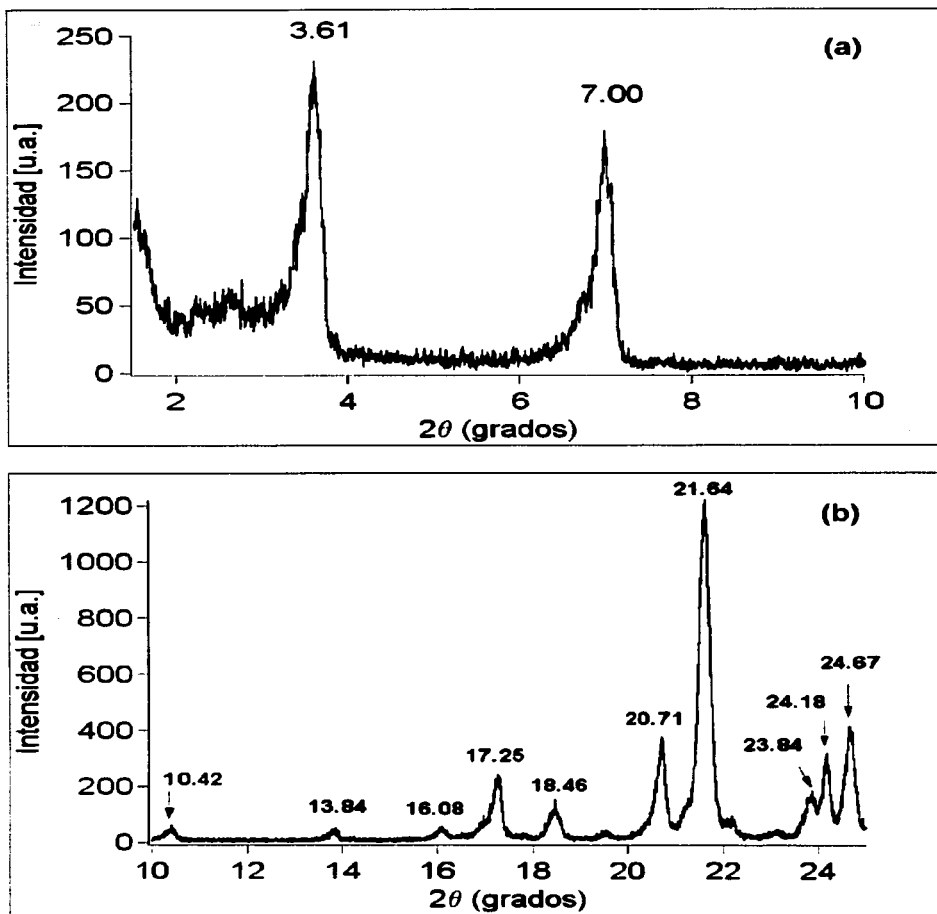


Figura 1.14. Espectro de difracción de rayos X del CTAB en forma de polvo. (a) A ángulo bajo y (b) a ángulo alto.

### 1.2.3 Películas delgadas mesoestructuradas preparadas con SDS y CTAB

Se han obtenido películas de sílica continuas que poseen un orden de alto alcance con un espesor de 1500 Å usando el surfactante aniónico SDS y una solución compuesta de tetraethoxysilano (TEOS) [46,52]. La figura 1.15 muestra el espectro de difracción de rayos X característico de una película delgada con 1.5 wt% de SDS. Debido a la presencia de varios picos con un espaciamiento regular, este espectro indica que la película delgada exhibe una fase de tipo lamelar altamente ordenada. Estos picos son indexados como (001), (002), ....(00n), con  $n=1, 2, \dots, 10$  o más.

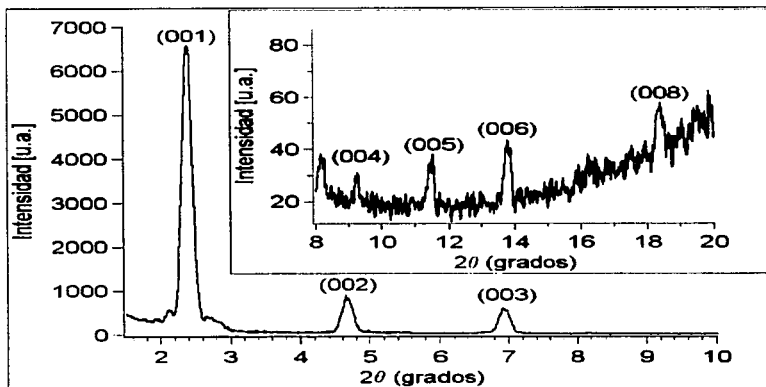


Figura 1.15. Espectro de difracción de rayos X a ángulo bajo de una película delgada con 1.5% wt de SDS sin calentar. La película fue depositada en un sustrato de vidrio. El espaciamiento promedio entre picos es de 2.27 Å. En el recuadro se muestra el espectro de difracción de rayos X a ángulo alto de la misma película.

En la figura 1.16 se muestra el espectro de difracción de rayos X característico de una película delgada con 3.5 wt% de CTAB la cual posee una fase hexagonal o de tubos, antes y después del proceso de calcinación, con el cual se elimina el surfactante, pero queda en la película la estructura deseada. Antes de la calcinación, el espectro siempre exhibirá dos picos, el de primer orden que es indexado como (100) y es más intenso, mientras que el pico de segundo orden se señala como (200) y es muy pequeño. Después de la calcinación, usualmente solo aparece el pico de primer orden corrido, pero la película sigue siendo estructurada y el diámetro de los tubos se reduce.

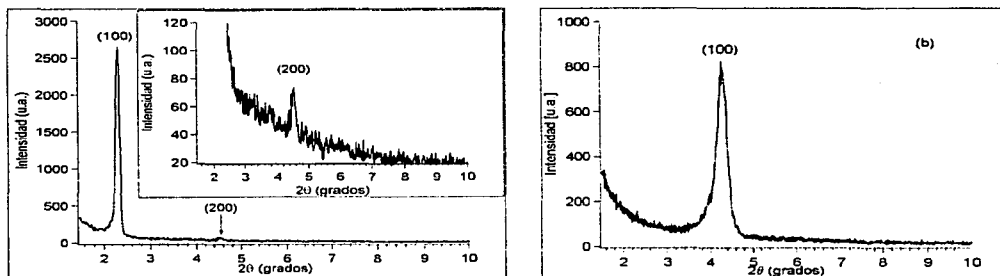


Figura 1.16. (a) Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con 3.5% wt de CTAB antes de la calcinación. En el recuadro se exhibe una ampliación del segundo pico (200) que es muy pequeño. (b) Para la misma muestra después de la calcinación, vemos un corrimiento del pico de primer orden, y en algunos casos el pico de segundo orden (200) desaparece.

## 1.2.4 Copolímeros en bloque

### i) *Copolímeros Pluronic*

Los copolímeros en bloque son macromoléculas que consisten de bloques que difieren en naturaleza química. Los copolímeros de 3 bloques solubles en agua del tipo ABA están formados por una parte hidrofílica (bloque A) que está compuesta por el poly(oxyethylene) (POE o PEO), y por una parte hidrofóbica (bloque B) que está compuesta por el poly(oxypropylene) (POP o PPO). Utilizando esta nomenclatura los copolímeros Pluronic son abreviados como POE-POP-POE o (PEO)<sub>a</sub>(PPO)<sub>b</sub>(PEO)<sub>c</sub> donde a, b, c representan el número de unidades repetidas. Estos copolímeros están disponibles comercialmente, sus aplicaciones industriales son como emulsificantes, lubricantes, espumas o detergentes. Los nombres más comunes que reciben son Pluronic<sup>®</sup>(BASF) o Synperonic<sup>®</sup>(ICI) polyols. Ejemplo de estos grupos hydroxil tenemos: Pluronic L121 ( $M_{av}=4400$ ) [PEO<sub>5</sub>(PPO)<sub>70</sub>PEO<sub>5</sub>], Pluronic L64 ( $M_{av}=2900$ ) [PEO<sub>13</sub>(PPO)<sub>30</sub>PEO<sub>13</sub>], Pluronic LP65 ( $M_{av}=3400$ ) [PEO<sub>20</sub>(PPO)<sub>30</sub>PEO<sub>20</sub>], Pluronic P85 ( $M_{av}=4600$ ) [PEO<sub>26</sub>(PPO)<sub>39</sub>PEO<sub>26</sub>], Pluronic P103 ( $M_{av}=4950$ ) [PEO<sub>17</sub>(PPO)<sub>56</sub>PEO<sub>17</sub>], Pluronic P123 ( $M_{av}=5800$ ) [PEO<sub>20</sub>(PPO)<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>], Pluronic F127 ( $M_{av}=12\ 600$ ) [PEO<sub>106</sub>(PPO)<sub>70</sub>PEO<sub>106</sub>], etc.

Los copolímeros en bloque tienen una fascinante tendencia a unirse, a través de la segregación de bloques y separación de microfases, por lo cual pueden producirse diversas morfologías tales como láminas, cilindros, y esferas [53]. La tendencia de estos compuestos de agregarse a nivel molecular se manifiesta cuando son disueltos en solventes seleccionados para cada tipo de bloque. En este caso, los copolímeros en bloque forman micelas de tamaño finito y usualmente de forma esférica, con un núcleo

constituido por los bloques PPO que son menos solubles y una corona formada por los bloques PEO que son más solubles. La formación de micelas con copolímeros en bloque en solventes seleccionados es similar a la micelización de surfactantes comunes en agua. Estos copolímeros pueden formar micelas en el agua debido a que es el mejor solvente para el bloque PEO que para el bloque PPO [54,55].

Los copolímeros en bloque a concentraciones altas, pueden formar micelas. La micelización de los copolímeros depende fuertemente de su composición (es decir, de la longitud del bloque), la estructura de su cadena y de su peso molecular. El auto ensamblaje de las cadenas del copolímero en solución empieza cuando se incrementa la concentración hasta el nivel cmc, es el momento en que la concentración del copolímero es tan alta que la formación de micelas aumenta de manera notable; o cambiando la temperatura hasta el nivel cmt que es la temperatura micelar crítica (critical micellar temperature), es la temperatura de transición, por arriba o abajo de la cual empieza la micelización y la formación de estructuras asociadas llega a ser apreciable, dependiendo si el proceso de autoensamblaje es endotérmico o exotérmico. Los principales factores que influyen el proceso de micelización son:

- a) Su composición ( es decir la razón PPO/PEO que determine la longitud del copolímero).
- b) La temperatura
- c) La forma de la cadena
- c) El peso molecular total

Las propiedades de micelización de los copolímeros PEO-PPO-PEO pueden ser controladas variando la razón de composición PPO/PEO y el peso molecular del copolímero. Manteniendo la razón PPO/PEO constante, los valores de cmc y cmt decrecen cuando el peso molecular del copolímero aumenta. Esta variación puede ser lograda durante la síntesis de estos compuestos, con lo cual se producen moléculas con propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas que determinan los requerimientos de diversas aplicaciones tales como detergentes, espumas, emulsificantes y lubricantes [56]. Para los copolímeros Pluronic a una temperatura constante, el cmt decrece exponencialmente con la longitud del bloque PPO. Los copolímeros de bloques largos PPO hidrofóbicos forman micelas a concentraciones muy bajas. Al menos 10-13 PO unidades son substanciales en el bloque hidrofóbico.

Los copolímeros Pluronic son fuertemente dependientes de la temperatura en medios acuosos. La deshidratación del bloque PPO al incrementarse la temperatura es el responsable de la formación de la micela, teniendo que el hidrofóbico PPO reside en el núcleo y los segmentos hidratados de PEO están en la corona [57]. A bajas temperaturas los copolímeros Pluronic existen en forma de monómeros (moléculas del copolímero disueltas individualmente), aun a altas concentraciones. Existen tres regiones de temperatura que aparecen en forma secuencial en sistemas diluidos: la región donde sólo tenemos monómeros, la región de transición y la región micelar. La región de transición es dependiente de la concentración y muestra una coexistencia de monómeros y micelas. La influencia de la longitud del bloque PEO es menos pronunciada que la del bloque PPO. Un incremento en el número de unidades EO produce un pequeño incremento en el

cmt. Por lo tanto, el bloque PPO es el principal responsable del proceso de auto ensamblaje. El cmt al cual empiezan a formarse las micelas está entre 20-50 °C.

La mayoría de los copolímeros forman micelas esféricas uniformes en solución y obedecen el mecanismo de asociación con el bloque o los bloques insolubles constituyendo un núcleo interno compacto y el bloque o bloques solubles forman una corona protectora. Para los polyoles Pluronic solubles en agua, el núcleo de la micela consiste de grupos PO y el número de asociación de las micelas esféricas esta determinado por la longitud del bloque PPO. El bloque PEO constituye la capa externa con una densidad relativamente baja. Como un todo, el modelo núcleo-capa consiste de los bloques PPO dehidratados en el núcleo y los bloques PPO hidratados están en la superficie micelar.

Existe un peculiar fenómeno en los copolímeros en bloque en solución conocido como micelización anómala. Este comportamiento anómalo se manifiesta a si mismo por la presencia de partículas grandes antes de darse la micelización, esto produce una apariencia de tipo "lechosa" de la solución. Esta apariencia opaca desaparece variando la temperatura o añadiendo una cantidad extra del copolímero. Esta región anómala aparece en un intervalo relativamente pequeño entre dos temperaturas que corresponden a las regiones del monómero de la micela. En la región media anómala se ha detectado un fuerte pico de dispersión, indicando que muy probablemente, estas partículas grandes o agregados detectados no tienen estructuras termodinámicamente estables. Esta región anómala indica la coexistencia de dos especies (monómeros y partículas grandes) o de tres especies (monómeros, partículas grandes y micelas). Estas partículas grandes se ha estimado que constituye un pequeño porcentaje del peso total.

Una característica inherente de los copolímeros en bloque es su complejidad en composición, es decir, su polidispersividad. Esto significa que están constituidos de diferentes bloques, no todos son iguales. Por ejemplo, los copolímeros de tres bloques (oxyethylene/ oxypropylene/ oxyethylene) usualmente son contaminados por pequeñas cantidades de copolímeros de dos bloques hidrofóbicos. Esto ayudará a entender este comportamiento anómalo. Una pequeña porción del copolímero puede tener un contenido mas alto de bloques insolubles. Esta minoría de componentes puede ser insoluble, pero al aumentar la temperatura o alterando la composición del solvente se logra la micelización de los demás componentes.

Cuando la temperatura es bastante baja, todas las cadenas del copolímero son solubles, es decir, son dispersadas molecularmente. Al aumentar la temperatura la cmt del componente dominante se alcanza, y los componentes menores pueden ser incorporados dentro del núcleo de la micela o formar micelas mixtas.

Otro aspecto importante de estos materiales son los diagramas de fase del sistema agua/Pluronic en los cuales se detectan determinadas fases que aparecerán en el sistema dependiendo de la concentración del surfactante y de la temperatura. La figura 1.17 muestra los diagramas de fase correspondientes a los Pluronic ( $E_nP_nE_m$ ) con el mismo bloque PPO ( $n=70$ ) pero variando el valor de  $m$ . La diferencia de fases presentes entre ambos Pluronic (P123 y F127 en este caso) se debe a la efecto de la longitud del bloque PEO en cada copolímero.

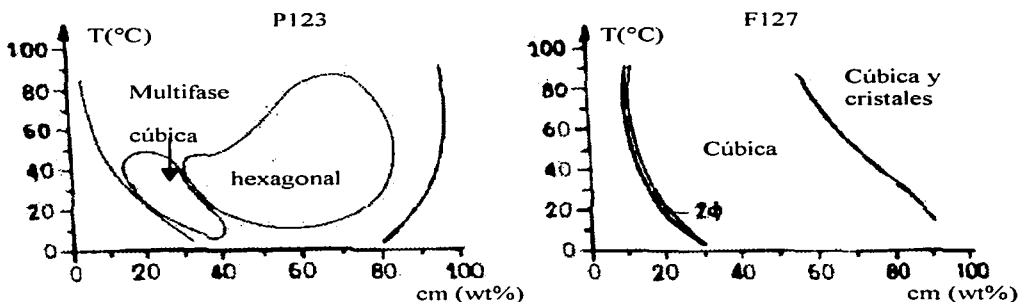


Figura 1.17. Diagramas de fase de los sistemas de los copolímeros en bloque  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$  con  $y = 70$ , a) el valor de  $x$  es de 20 (Pluronic P123), b)  $x=106$  (Pluronic F127).

La secuencia de las mesofases observadas esta determinada principalmente por la razón molar de EO/PO de la molécula del copolímero, es decir del valor  $m/n$ . Si la razón  $m/n$  tiene un valor grande se puede lograr el mayor número posible de mesofases. Específicamente, cuando  $m/n$  es igual a 0.5 se formarán primero micelas esféricas si la concentración es mayor que la cmc. Una transición de mayor orden se dará a concentraciones mas altas, provocando la formación de una fase cúbica. Después aparecerán las fase hexagonal y lamellar secuencialmente. Cuando el valor de  $m/n$  es igual a 0.25, la fase hexagonal llega a convertirse en una fase cristalina líquida, mientras la fase lamellar podría aparecer con una fase de primer orden con  $m/n \sim 0.15$ .

ii) *Surfactantes de hidrocarburos no iónicos ( $C_m(EO)_n$ )*

Los surfactantes de hidrocarburos no iónicos, particularmente del tipo PEO alkil eter  $C_m(EO)_n$  han sido estudiados extensamente. Esta clase de copolímeros comprende un vasta cantidad de ejemplos, como son: Brij52 [ $C_{12}(EO)_4$ ], Brij56 [ $C_{16}(EO)_{10}$ ], Brij58 [ $C_{16}(EO)_{20}$ ], Brij76 [ $C_{18}(EO)_{10}$ ], Brij97 [ $C_{18}H_{35}(EO)_{10}$ ], Brij 35 [ $C_{12}(EO)_{23}$ ], etc. Los surfactantes poliméricos Pluronic pueden ser comparados con los surfactantes no iónicos convencionales. Para ellos la cadena de hidrocarburos corta es reemplazada por un bloque PPO y los dos extremos tiene los mismos grupos PEO, y presentarán las mismas propiedades:

- 1) El autoensamblaje de las cadenas del copolímero para formar las estructuras asociadas de diferentes formas (esferas, tubos, etc.)
- 2) El crecimiento e interacciones de las micelas para formar estructuras ordenadas (cristales líquidos)
- 3) La presencia del punto nube (cloud point) para las fases en soluciones y el punto de fusión para las fases cristalinas líquidas.

Similarmente a los copolímeros Pluronic, la secuencia de fase de estos surfactantes de hidrocarburos no iónicos depende del número de grupos EO. Por ejemplo, al usar copolímeros  $C_{16}(EO)_n$  en agua, se encontraron fases cúbicas cuando  $n > 8$ ; mientras que grandes extensiones de la fase lamelar aparecen con grupos EO pequeños, esto es con  $n < 5$ . En la Tabla 1.3 se muestran algunos datos sobre los dos surfactantes neutros que fueron incluidos en este estudio.

Tabla 1.3. Fórmulas de los copolímeros en bloque.

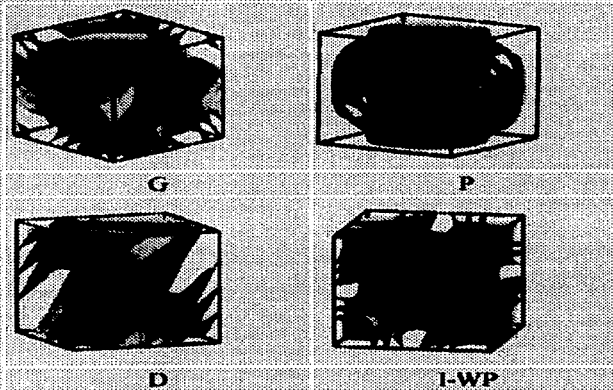
Copolímero en Bloque	Fórmula	Espaciamiento (Å) Fase Cúbica
BRIJ 56	$C_{16}EO_{10}$	56.6 (47.6)
BRIJ58	$C_{16}EO_{20}$	63.7 (49.6)
Pluronic F127	$PEO_{106}PPO_{33}PEO_{106}$	67.2 (56.6)

(El número dentro de los paréntesis corresponde al valor del espaciamiento después del proceso de calcinación a 500 °C por 6 horas).

### iii) *Sistemas anfifílicos*

Las moléculas anfifílicas (surfactante) son pequeñas moléculas formadas por las partes hidrofílica e hidrofóbica las cuales se autounen en solventes polares como el agua, en solventes no polares como aceite o en las interfaces de regiones polar y no polar. Es decir, la cabeza polar está conectada a la cadena de hidrocarburos. Ejemplo de esto son los lípidos. Los sistemas anfifílicos exhiben, en general, un grado de polimorfismo debido a pequeñas diferencias en la energía libre entre las diversas estructuras posibles. Esto significa que los cambios estructurales pueden ocurrir solo como función de la temperatura, o por la composición del sistema. Se pueden formar fases tanto ordenadas como desordenadas. Se distinguen dos clases de sistemas:

- a) Sistemas anfifílicos binarios si el anfifilo está mezclado con un solvente polar o no polar como agua o aceite; los bloques básicos son micelas esféricas, micelas cilíndricas y bicapas (en el caso de agua). En sistemas binarios los agregados básicos son micelas con forma esférica o cilíndrica y bicapas (bilayers). Las fases ordenadas incluyen la lamelar, hexagonal, cúbica y bicontinua cúbica.
- b) Sistemas anfifílicos ternarios si el anfifilo está mezclado con ambos solventes polar y no polar (agua y aceite). Se detectan las mismas fases de los sistemas binarios, pero las regiones hidrofóbicas son ocupadas con aceite. Debido al efecto hidrofóbico, los anfifilos empiezan a unirse en agregados, las monocapas se forman en las interfases de agua-aceite (figura 1.18).



**Figura 1.18 Fases bicontinuas cúbica inversa en sistemas aceite-agua: la superficie media de la capa de aceite es una superficie periódica triple (azul). Las dos superficies paralelas son las superficies neutras de las monocapas del lípido (naranja).**

Ambos tipos de surfactantes neutros, los copolímeros Pluronic y los surfactantes de hidrocarburos no iónicos, poseen este tipo de sistemas, y dependiendo de la temperatura, concentración y contenido de sales, los agregados formados forman diferentes fases que corresponden a tipos específicos de estructuras (lamelar, hexagonal o cúbica, figura 1.7) en las superficies neutras de lo agregados anfífilicos.

Uno de los aspectos más interesantes del polimorfismo anfífilico es la existencia de fases bicontinuas las cuales pueden ser entrelazadas en una dirección en ambas regiones la hidrofílica (agua) y la hidrofóbica (aceite). En espumas y microemulsiones se ha detectado fase cúbicas bicontinuas que muestran un alto ordenamiento por la presencia de picos en sus espectros de difracción de rayos X. Las interfaces anfífilicas de fase cúbicas bicontinuas forman superficies periódicas triples (TPS), lo cual significa que existen redes de Bravais tridimensionales. Un TPS divide el espacio en dos laberintos no conectados y enrollados. Ambos laberintos filtran el espacio y producen caminos que sirven para entrelazar la estructura y las regiones hidrofóbica e hidrofílica. En la mayoría de los casos, los dos laberintos son congruentes uno al otro. Entonces la estructura es llamada balanceada. Una estructura balanceada está caracterizada por dos grupos espaciales: el grupo espacial H de un solo laberinto y el grupo espacial G que contiene ambos laberintos juntos.

La presencia de anfífilos reduce la tensión entre agua y aceite por varios órdenes de magnitud. En sistemas anfífilicos ternarios con agua, aceite y el anfífilo; las regiones de agua y aceite están separados por monocapas anfífilicas y las fase cúbicas bicontinuas pueden distinguirse en tres clases:



- *Estructura sencilla:* se tienen un TPS cubierto por una monocapa amfifílica y los dos laberintos contienen agua y aceite, respectivamente.
- *Estructura doble del tipo I:* los dos laberintos de la estructura sencilla contienen solo aceite. El TPS de la estructura sencilla está cubierto por una bicapa (bilayer) invertida que contiene agua, es decir; las dos monocapas amfifílicas encierran una capa de agua.
- *Estructura doble del tipo II:* es el caso anterior pero el agua y aceite en orden inverso. El TPS de la estructura sencilla está cubierto por una bicapa de aceite, las dos monocapas amfifílicas encierran la región de aceite.

Esto se entiende mejor con las estructuras de la figura 1.19, la cual contiene los elementos esenciales de las estructuras tipo P: El primer laberinto se entrecruza con el segundo laberinto, dando como resultado la estructura del lado derecho. El trazo de uno sobre el otro es una traslación de la mitad de la diagonal de la celda unitaria. Cada laberinto tiene el grupo espacial  $H=Pm3m$  (cúbica simple). Si ocultamos un laberinto obtendremos la nueva estructura que representa el grupo espacial  $G=Im3m$  (body centered cubic=b.c.c.).

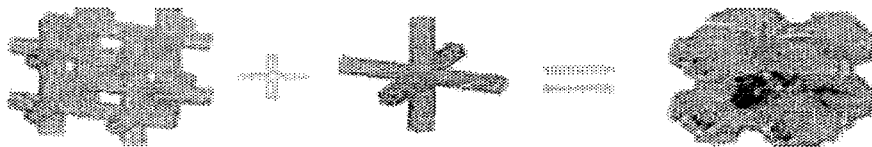


Figura 1.19. Esquematización de las estructuras tipo P. La figura del lado derecho es el entrecruzamiento de los dos laberintos representados en el lado izquierdo.

Para la estructura simple P, el primer laberinto contendrá aceite y el segundo laberinto contendrá agua. En la estructura compuesta final la superficie es una monocapa amfifílica. Para estructura dobles del tipo I y II ambos laberintos contienen la misma componente, aceite y agua, respectivamente. Entonces la TPS es cubierta por dos monocapas los cuales emparedan el agua y el aceite.

Si se elimina el aceite, el sistema ternario se convierte en un sistema amfifílico binario, agua y el amfifilo. Existen tres tipos estructurales posibles:

- Estructura simple: una red de micelas cilíndricas con un grupo espacial H en una matriz de agua.
- Estructura doble del tipo I: dos redes de micelas cilíndricas con un grupo espacial G en una matriz de agua.
- Estructura doble del tipo II: dos redes de micelas cilíndricas inversas que contienen agua (por ello estas fase son llamadas fases cúbicas inversas).

### 1.3 Monitoreo de la formación de la micela en películas mesoporosas delgadas, utilizando moléculas de prueba

Uno de los objetivos de nuestra investigación es utilizar la información sobre la estructura y la química observada para aumentar nuestro conocimiento acerca de la formación de las películas de óxido metálicas mesoestructuradas, utilizando como surfactantes los copolímeros en bloque (Brij58 y Pluronic F127). El experimento está dirigido a determinar el cambio desde el monómero a través de la red hasta llegar a la formación de la micela.

Para ello se desarrolló un sistema óptico para la caracterización in-situ de películas mesoestructuradas preparadas mediante la técnica de dip-coating. Se utilizaron las técnicas de interferometría y espectroscopia láser para medir, en tiempo real, los cambios químicos y estructurales que ocurren durante la formación de las películas mesoestructuradas sol-gel. Las propiedades ópticas de las moléculas de prueba luminiscentes sirven como base para caracterizar y entender la evolución estructural y química del sistema, lo cual da información sobre la formación de la micela y los cambios en la composición del solvente en las películas. Se hizo el mismo estudio pero en películas de sílica amorfas que contenían solo la molécula prueba. Los resultados correspondientes a las películas mesoestructuradas son comparados con los correspondientes a las películas amorfas.

La determinación de la cmc por luminiscencia está bien establecido [58,59]. La molécula de prueba pirina, sirvió para monitorear las propiedades del poly (óxido de etileno-óxido de propileno- óxido de etileno), y se muestra en la figura 1.20. La dinámica de los cambios químicos y físicos que ocurren durante la formación de la película fueron monitoreados usando los espectros de fluorescencia in-situ de esta molécula. El espectro de luminiscencia de la pirina fue obtenido en varios puntos sobre la película. Utilizando las propiedades luminiscentes de la emisión del excímero de la pirina se caracterizó la movilidad molecular local en la película recién depositada, causada probablemente por la flexibilidad en las zonas hidrofóbicas del surfactante.

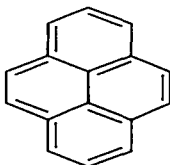


Figura 1.20. La pirina es una molécula prueba que reside en la superficie interna de la capa hidrofílica.

El análisis mediante la fluorescencia se ha convertido en una área importante en estudios de biofísica de agregados multimoleculares tales como micelas [60] y membranas [61]. La pirina tiene interesantes propiedades fotofísicas, las cuales la convierten en una molécula de prueba efectiva, es uno de los pocos hidrocarburos aromáticos condensados,

y muestra una estructura fina (bandas vibrónicas) en su espectro de fluorescencia del monómero en solución. La figura 1.21 muestra un espectro típico de fluorescencia (emisión) de la pirina diluida en el solvente de dietiléter. Los cinco picos predominantes son enumerados de I-V y las variaciones en las intensidades de las bandas son tomadas con respecto a la banda 0-0 (pico I).

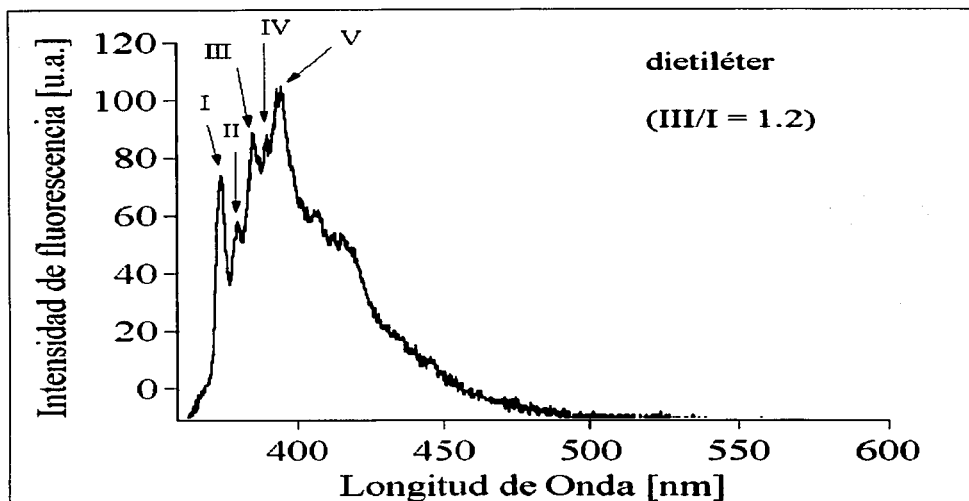


Figura 1.21. Espectro de emisión de la molécula pirina diluida en el solvente de dietiléter. Los cinco picos predominantes son enumerados de I-V y las variaciones en las intensidades de las bandas son tomadas con respecto a la banda 0-0 (pico I).

Nakajima [62] encontró que estos espectros muestran la estructura fina vibracional debido a perturbaciones significativas ocasionadas por solventes no polares tales como el hexano a solventes polares con dipolos fuertemente permanentes como el acetonitrilo. La figura 1.22 muestra el espectro de emisión de la pirina en diferentes solventes, polares y no polares.

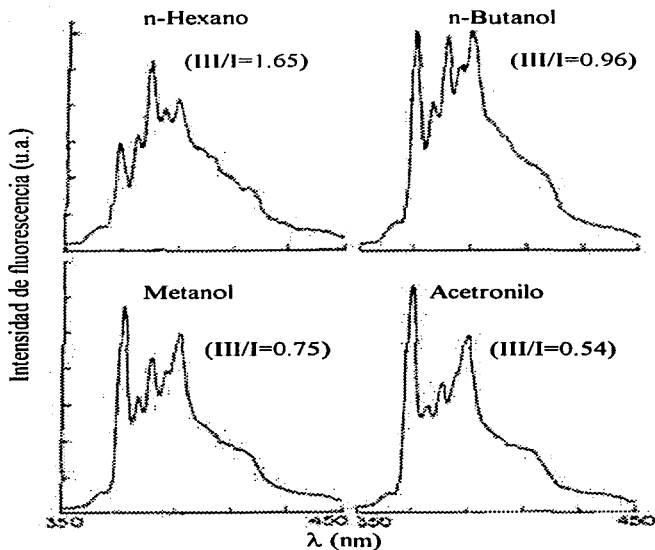


Figura 1.22. Dependencia de las intensidades correspondientes a las bandas vibrónicas del monómero de la pirina para diferentes solventes. C: 2  $\mu$ M;  $\lambda_{exc}$ =310 nm.

La Tabla 1.4 enlista las 16 bandas vibrónicas (incluyendo las cinco bandas correspondientes a los picos identificados en la figura 1.21, y se observan en estudios realizados a temperatura ambiente) que se han identificado en estudios a 4 K [62].

Usaremos esta técnica en la sección 3.2.1. para localizar las moléculas huésped en las películas mesoestructuradas. Los corrimientos en luminiscencia del máximo de la banda son necesarios para identificar los cambios en el sistema. Las intensidades de la banda (especialmente para los lantánidos como sistemas de prueba) y los tiempos de vida son sensibles a los cambios del medio ambiente. En ciertos casos (por ejemplo, polímeros de cadena larga) la luminiscencia polarizada es efectiva para identificar donde está la molécula. La sensibilidad de las técnicas de luminiscencia nos permiten estudiar películas delgadas.

Tabla 1.4. Principales bandas vibrónicas identificadas de la fluorescencia del monómero de pirina a 4 K.

Pico	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Distancia desde la línea 0-0	Correspondencia (IR/Raman activo)
I	372.51	26 845	0	0-0
	378.23	26439	406	0-406 (R)
II	378.95	26 389	456	0-456 (IR)
	379.58	26 345	500	0-500 (IR)
III	383.03	26 108	737	0-737 (IR)
	384.00	26 042	803	0-803
IV	387.99	25 774	1071	0-1071 (R)
	388.55	25 737	1108	0-1108 (R)
	389.08	25 702	1143	0-1143 (R)
	390.42	25 613	1232	0-1232 (R)
	391.80	25 523	1322	0-1322 (R)
	392.49	25 478	1367	0-1367 (R)
	392.85	25 455	1390	0-1390 (R)
	393.09	25 439	1406	0-1406 (R)
V	395.34	25 295	1551	0-1551 (R)
	396.04	25 250	1595	0-1595 (R)

## 1.4 Polímeros conductores

Durante las dos últimas décadas se ha desarrollado una extensa investigación sobre polímeros cuasi-unidimensionales teniendo un sistema de electrones  $\pi$  [63,64]. La investigación sobre estos polímeros semiconductores tiene gran importancia debido a la inusual combinación de propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas [63-65]. Recientemente fue otorgado el Premio Nobel a un grupo de investigadores quienes descubrieron los polímeros conductores y desarrollaron una teoría sobre la conductividad de los mismos (revisar [www.kva.se](http://www.kva.se)). Para estos materiales, se han reportado una conductividad eléctrica intrínseca e hiperpolarizabilidades grandes que han sido reportadas en casos donde tienen bandas de energías prohibidas (gaps) particularmente pequeñas [66,67]. Otros polímeros conjugados con bandas de gap grandes se han reportado que muestran electroluminiscencia [64,68].

Los polímeros conductores también son conocidos como polímeros electro-activos. Existen dos clases de estos polímeros:

- a) Polímeros que emiten luz (Light Emitting Polymers=LEP's)
- b) No-LEP

Los LEP's, cuando interaccionan con un campo eléctrico, conducen electricidad, y también emiten luz de diferentes colores (rojo, verde o azul). Los usos potenciales de esta clase de polímeros conductores son:

- Pantallas de despliegue para teléfonos celulares (reemplazan al cristal líquido)

- Diodos que emiten luz (LED's)
- Pantallas planas de TV y computadoras
- Tratamiento antiestático de películas fotográficas
- Compuestos de nano-tubos

Los polímeros conductores no -LEP's son utilizados en:

- Transistores de efecto campo
- Dispositivos fotovoltaicos
- Baterías

La ventaja de estas materiales poliméricos orgánicos sobre los materiales tipo cristal líquido o metálicos se basa en el hecho de que la fabricación de dispositivos eléctricos es relativamente fácil. Su solubilidad en solventes comunes permite su aplicación más fácilmente. También es ventajoso el uso de cantidades bajas de energía eléctrica. Existen varios tipos de LEP's-dependiendo de sus estructuras químicas que muestran diferentes colores antes y después de la conducción eléctrica. Estos materiales pueden tener diferentes características físicas en términos de sus tiempos de vida o solubilidad en solventes comunes o pueden tener diferentes eficiencias de energía. Algunos de los polímeros conductores más comunes son listados en la Tabla 1.5.

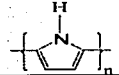
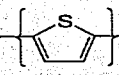
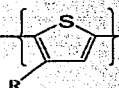
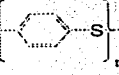
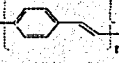
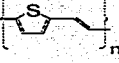
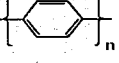
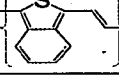
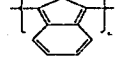
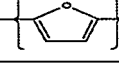
Entre las principales clases de LEP's y polímeros conductores son considerados:

- Poli-fenil-vinileno (PPV's)-se utiliza en pantallas planas de TV, en display de teléfonos, cartuchos de impresión a color, y compuestos de nanotubos.
- Poli-tiofenos (PT)-se utilizan en películas fotográficas antiestáticas
- Poli-anilinas y Poli-fenilenos se usan en pantallas de computadora.

El descubrimiento (en 1990) de esta propiedad para el poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) (figura 1.23) ha sido el motivo para la búsqueda de otros polímeros conductores con propiedades similares que pueden ser utilizados como diodos que emiten luz (LEDs) [64,69]. Los polímeros conjugados orgánicos pueden emitir luz en la región del espectro visible por excitación electrónica. Las características del copolímero PPV orgánico como emisor de luz se puede dividir en dos partes. Una es la longitud de conjugación en el sistema principal. El copolímero PPV orgánico puede donar o quitar electrones al controlar la longitud de onda en la región del visible y controlar la introducción de algunos grupos funcionales. La otra es tener una unidad de bloque entre los sistemas conjugados en los copolímeros. Por ejemplo, la unidad de bloque alkyl limita la deslocalización de los electrones en el sistema de conjugación y mantiene una banda de gap grande en el estado optoelectrónico.

El PPV es el polímero conductor mejor estudiado por sus propiedades fisicoquímicas. El PPV puede ser considerado un copolímeros de poly(*p*-phenylene) (PPP) y polyacetylene (PA) [64,68,70]. En una primera aproximación, sus propiedades ópticas y electrónicas intrínsecas están entre las del PPP y el PA [63]. Otra aplicación importante es el grabado holográfico mediante rejillas superficiales de relajación (surface relief grating=SRG) en películas poliméricas fotocromáticas las cuales contienen sustituyentes de azobenceno en el lado de la cadena, al irradiar con la interferencia de dos haces[71].

Tabla 1.5. Polímeros conductores orgánicos comunes

Polímero	Estructura	Material dopante	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Polyacetylene	(CH) <sub>n</sub>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, Na, As F <sub>5</sub>	10000
Polypyrrole		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	500-7500
Polythiophene		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1000
Poly(3-alkylthiophene)		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1000-10000
Polyphenylene sulfide		AsF <sub>5</sub>	500
Polyphenylenevinylene		AsF <sub>5</sub>	10000
Polythienylenevinylene		AsF <sub>5</sub>	2700
Polyphenylene		AsF <sub>5</sub> , Li, Na	1000
Polyisothianaphthene		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50
Polyazulene		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
Polyfuran		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100

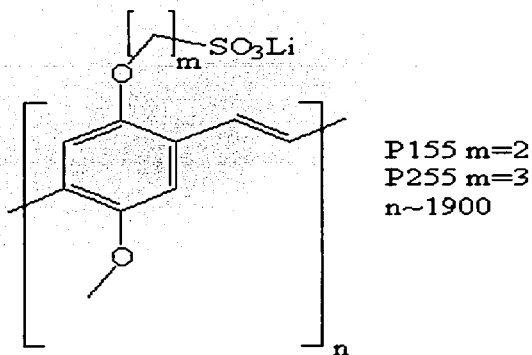


Figura 1.23. Estructura del polímero polyphenylenevinylene (PPV). Su peso molecular es de 100000 a 500000 g/mol aproximadamente. Los números  $m$  y  $n$  indican el número de repeticiones de la unidades señaladas en corchetes.

## 1.5 Coloides metálicos

Recientemente, se ha desarrollado un gran interés en las partículas metálicas ultrafinas por sus características únicas que difieren de los metales en bruto en sus propiedades ópticas, actividades catalíticas, propiedades magnéticas, etc. Como ejemplo de aplicaciones prácticas está el uso de coloides de Pt y Au para la generación de hidrógeno.

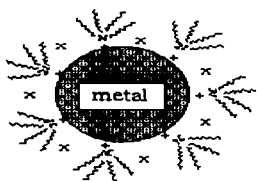
La reducción química de sales metálicas es uno de los métodos utilizados más frecuentemente para la producción de coloides metálicos. El borohidruro de sodio y el citrato de sodio son los reductores más comúnmente utilizados. La reducción de sales de diferentes metales permite la preparación de aleaciones en el intervalo de nanómetros. Se han producido partículas metálicas en solución con tamaños de 1 a 10 nm mediante este proceso. Las nanopartículas coloidales son estabilizadas por los ligandos orgánicos que los rodean. Los coloides metálicos también son preparados usando radicales orgánicos y electrones hidratados, formados bajo radiación  $\gamma$ , lo cual reduce los iones metálicos. El método de reducción fotoquímico UV también es utilizado para la producción de estos coloides [72].

Los coloides metálicos tales como el Pt, Pd, Rh (figura 1.24) son utilizados como catalizadores en solución o después como inmobilizadores. Se ha propuesto un método para preparar partículas metálicas coloidales de oro, paladio, plata, rodio, indio, nickel, hierro, platino, molibdeno, o aleaciones de partículas coloidales como plata/indio o platino/oro. Se prepara una solución que contenga micelas invertidas de una sal metálica en un solvente metal-sal añadiendo un surfactante de tipo aniónico o catiónico y un



solvente orgánico. El tamaño y número de las micelas inversas es controlado por las proporciones del surfactante y del solvente. Así, la sal metálica es reducida (por reducción química o por la exposición a la luz UV) a partículas coloidales de metales elementales. Después de su formación, las partículas metálicas coloidales pueden ser estabilizadas al reaccionar con otros materiales que añaden grupos estabilizadores permanentemente a la superficie de las partículas metálicas coloidales. Los tamaños de estas partículas metálicas coloidales elementales y su distribución de tamaños es determinado por el tamaño y número de las micelas inversas. Una segunda sal puede ser añadida para formar aleaciones de partículas coloidales. Una vez formadas estas partículas, la solución homogénea se distribuye en dos fases, una fase rica en partículas metálicas coloidales elementales y la otra fase rica en moléculas de surfactante. Las partículas metálicas coloidales elementales de una fase pueden ser secadas para formar polvos útiles como catalizadores. El surfactante puede ser recubierto y reciclado de la fase rica en moléculas de surfactante. Este método para producir partículas metálicas coloidales consiste de dos pasos importantes:

- Formar una solución homogénea que contenga micelas invertidas de una sal metálica en una sal-metal orgánica que contenga el solvente y el surfactante
- Reducir la sal metálica tal que las partículas metálicas coloidales sean formadas



Cr 2.5 nm	Mn	Fe 2.8 nm	Co 2.8 nm	Ni 2.8 nm	Cu 2.2 nm
Mo		Ru 2.2 nm			Ag
					Al
					Al 10 nm

Figure 1.24. Coloides metálicos.

La preparación de vidrios contaminados con plata por el método sol-gel ha sido estudiado por varios años, por la posibilidad de usar estos materiales en óptica no-lineal, o como dispositivos fotocromáticos o fotosensibles. Entre las partículas metálicas, el oro y la plata son las más estudiadas por su susceptibilidad no-lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$  [73]. Es ampliamente reportado en la literatura la incorporación de plata en vidrios sol-gel de sílica y la influencia del tratamiento de densificación, así como de la presencia de diferentes aditivos en el estado de agregación de las partículas de plata formadas. Por la preparación y densificación de los geles, el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) es reducido a  $\text{Ag}^0$  y agregado, formando coloides los cuales tienen una coloración amarillo-café [74]. Esta coloración es debido a los plasmones de superficie resonantes de los electrones de conducción en las nanopartículas metálicas de Ag, teniendo una banda de absorbanza de tipo Lorentziano en un intervalo de longitud de onda entre 400 nm y 430 nm y un FWHM

entre 100 y 20 nm (esto depende del tamaño del coloide y del índice refractivo de los vidrios utilizados).

Un punto muy importante para investigar es el aumento o intensificación aumentada de la intensidad de dispersión Raman, la cual ocurre cuando las moléculas son absorbidas sobre superficies de coloides de plata, oro o cobre. Este efecto, conocido como Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) resulta de la excitación de las resonancias de los plasmones de superficie dentro de las partículas metálicas y la consecuente reactivación de la dispersión Raman de las moléculas absorbidas sobre la superficie de los coloides, hablaremos de esto en la siguiente sección.

## **1.6 Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)**

Los diversos procesos químicos de catálisis, adhesión y lubricación así como muchas reacciones electroquímicas, son mayormente controladas por las interacciones de moléculas absorbentes o iones con superficies sobre las que se depositan. La intensidad de las interacciones entre estas moléculas y la superficie determina la estabilidad de la interfase, y la cinética absorción-desabsorción juega un papel predominante en determinar las razones de reacción entre las interfaces. El entendimiento de cómo las moléculas interactúan con las superficies proporciona elementos para el diseño de catalizadores, electrodos, soportes cromatográficos, biosensores, etc. más eficientes.

Para la mayoría de las técnicas analíticas, incluyendo la mayoría de las separaciones cromatográficas y procesos electroquímicos, las interfaces de interés están entre dos interfaces condensadas: líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-sólido.

Las técnicas de espectroscopía vibracional son particularmente útiles en la caracterización de las interacciones interfase-absorbente. El espectro IR o Raman de una molécula absorbente puede ser utilizada como la huella para identificar las especies absorbidas. Y mucha más información está embebida en los espectros vibracionales superficiales. Los corrimientos en frecuencias vibracionales y las intensidades relativas en los espectros de compuestos comparados con los mismos compuestos en solución proveen información sobre la conformación promedio de las moléculas absorbentes, la proximidad relativa de diferentes partes de estas moléculas a la superficie, y la intensidad de las interacciones absorbente-superficie.

### **1.6.1 Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman provee un registro de las vibraciones de las moléculas. Las frecuencias vibracionales dependen de las intensidades y ángulos de los enlaces, así como de las masas de los átomos. La información vibracional proporciona información estructural. Los grupos químicos tienen frecuencias características, las cuales pueden usarse para la identificación y cuantificación, o para monitorear efectos dentro de la estructura. Las frecuencias vibracionales moleculares ( $10^{13}$ - $10^{14}$ Hz) caen dentro de la región infrarroja del espectro electromagnético. Estas son comúnmente utilizadas en espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es un método de dispersión de la luz en el cual las vibraciones moleculares son excitadas por colisiones inelásticas del cuanto de luz con las

moléculas de la muestra en las regiones del ultravioleta, visible, o cercano-infrarrojo. El fotón excitado posee una energía mucha más alta que la vibración molecular (figura 1.25a). Como resultado de esta colisión inelástica, parte de la energía incidente, igual al quantum vibracional,  $\nu \rightarrow \nu'$ , es retenida por la molécula vibrante, mientras el fotón dispersado emerge con una frecuencia más baja,  $\nu_0 \rightarrow \nu_{\nu, \nu'}$ , y energía  $h(\nu_0 - \nu_{\nu, \nu'})$ . La vibración molecular es codificada en el espectro Raman como una separación de frecuencia entre el fotón entrante (o pico de Rayleigh) y el fotón dispersado (figura 1.25b). Por esto, el experimento Raman requiere que la muestra sea iluminada con radiación monocromática (figura 1.26). La intensidad Raman es proporcional a la concentración de la muestra:

$$I_{sc} \propto \nu_{sc}^4 E_0 c$$

Donde  $\nu_{sc}$  es la frecuencia de la radiación dispersada,  $E_0$  es la irradiancia del láser, y  $c$  es la concentración volumétrica de las moléculas dispersoras. Todas las moléculas diatómicas homonucleares (como  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , y los halógenos) absorben luz en la región infrarroja. Las vibraciones de los enlaces menos polares como  $C \equiv C$ ,  $C=C$ ,  $P=S$ ,  $S-S$ , y  $C-S$  son mejor observadas en un espectro Raman.

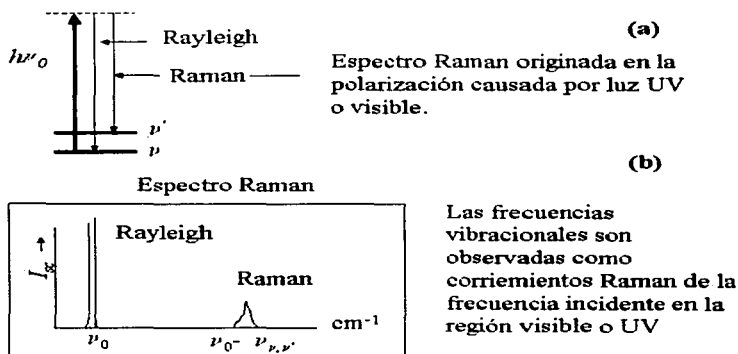


Figura 1.25. (a) Dispersión Raman de estado vibracional ( $\alpha$ ) de un fotón entre el estado base y el excitado. (b) Existe un aumento de la energía transferida del fotón incidente  $h\nu_0$  a la molécula, la cual es elevada al estado excitado vibracional ( $\alpha$ ).

## Experimento Raman

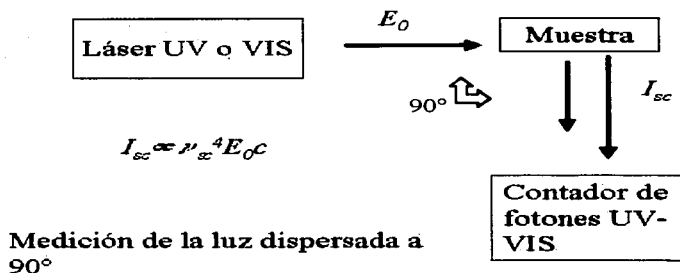


Figura 1.26. La excitación en un experimento Raman debe ser monocromática. La señal saliente debe ser proporcional a la potencia radiante de la luz dispersada,  $I_{sc}$ .

El efecto Raman (1923) es un fenómeno de dispersión de la luz originando un cambio de frecuencia. La dispersión Raman requiere un cambio en la polarizabilidad molecular, el cual es resultado de las vibraciones. Cuando un campo eléctrico fluctuante  $E$  de frecuencia  $\nu_0$  (del haz del láser)  $\gg \nu_k$  (frecuencia vibracional) golpea una molécula, esto pone la nube electrónica en un movimiento oscilatorio como se muestra en la figura 1.27(a). En esta forma distorsionada, la molécula es polarizada, esto es, sufre un desplazamiento de carga momentáneo formando un momento dipolar eléctrico inducido  $P$  el cual oscila a la frecuencia  $\nu_0$ . Las vibraciones de la molécula inducen componentes de la frecuencia adicionales de la polarización,  $\nu_0 - \nu_k$  o  $\nu_0 + \nu_k$ . La molécula polarizada reemite fotones de estas frecuencias, como  $\nu_0$ . La magnitud de  $P$  depende de la intensidad del campo eléctrico perturbativo  $E$  y del grado de polarización electrónico:

$$P = \alpha E$$

Donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula, la cual es una medición volumétrica de la distorsión de su nube de electrones en el camino que sigue la luz incidente. La polarizabilidad  $\alpha$  está relacionada con las propiedades de los enlaces y estructura de la molécula y siempre es diferente de cero.

La polarizabilidad  $\alpha$  de una molécula lineal es anisotrópica, es decir, sus electrones son más polarizables ( $\alpha$  más grande) a lo largo del eje del enlace químico que en la dirección perpendicular a éste. La polarizabilidad podemos representarla gráficamente con un elipsoide de polarizabilidad (figura 1.27b). El elipsoide es una

superficie tridimensional cuya distancia desde el centro de gravedad de la molécula es proporcional a  $1/\sqrt{\alpha_i}$ , donde  $\alpha_i$  es la polarizabilidad en la dirección  $i$ -ésima.

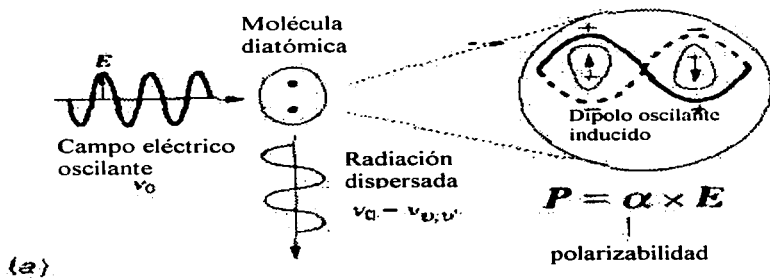
### **1.6.2. Dispersión Raman aumentada por interacción con superficies (Surface Enhanced Raman Scattering = SERS)**

El descubrimiento del efecto Raman de superficie aumentada (SERS) en 1974 ha revolucionado el estudio de interfaces metal-fase condensada. Es posible estudiar moléculas e iones absorbidos de la solución sobre superficies metálicas a subcapas, para observar procesos de absorción competitivos, y monitorear reacciones que den las interacciones metal-superficie. La superficie provee un aumento de  $10^7$  de la intensidad en la dispersión Raman de las especies absorbidas mientras la dispersión desde el solvente por las especies en solución permanece relativamente débil. Debido a su efecto de aumento superficial y a que se requieren volúmenes pequeños, SERS es una técnica muy sensible. Su mayor sensibilidad se logra para moléculas absorbentes que exhiben un aumento en la resonancia además del aumento en la resonancia de su espectro Raman [75].

SERS es un fenómeno en el cual la sección transversal de dispersión Raman de moléculas absorbidas sobre la superficie rugosa de ciertos metales es intensificada en un factor de  $10^7$  comparado con la sección transversal de la dispersión Raman normal. Aunque muchas teorías sobre SERS se han reportado, son dos mecanismos los responsables de esta intensificación [76]. Un mecanismo está asociado con intensos campos eléctricos que pueden existir en la superficie de las partículas metálicas con radios pequeños de curvatura y sólo se obtiene para metales para los cuales la parte compleja de la constante dieléctrica es pequeña. El segundo mecanismo está relacionado con las distorsiones de la polarizabilidad de las moléculas absorbidas por la formación de complejos que transfieren carga a la superficie metálica [77].

## Origen molecular de un espectro Raman

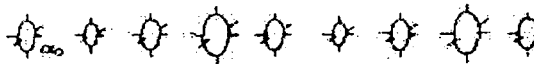
### ◆ Colisión Inelástica Fotón-Molécula



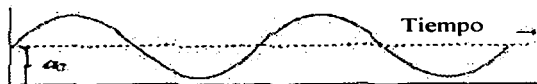
Vibración de estiramiento



Elipsoide de polarizabilidad



Componente de la polarizabilidad



(b)

### ◆ Intensidad de la dispersión Raman

$$I_R^{1/2} \propto [\alpha]_{\nu, \nu'} \equiv \langle \nu' | \alpha | \nu \rangle \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$$

(c)

Momento de transición de polarización

Cambio de polarizabilidad debido a la vibración normal.  $Q$

Figura 1.27. Representación esquemática del origen molecular de la dispersión Raman: el campo eléctrico  $E$  de la radiación UV o VIS monocromática distorsiona la nube del electrón cuando esta colisiona con la molécula e induce un dipolo oscilante con momento  $P$  directamente relacionada al producto de  $E$  por la polarizabilidad  $\alpha$  del enlace. (a) Si el movimiento de los átomos produce una alteración periódica en  $\alpha$ , como en (b), este dipolo absorberá un quantum de energía vibracional ( $h\nu_{v,v'}$ ) de  $E$  y re-radiará el exceso de energía como luz con una frecuencia más baja que la incidente,  $\nu_0 \rightarrow \nu_{v,v'}$ , (radiación de la dispersión Raman). La intensidad de la dispersión depende del cuadrado del cambio en la polarizabilidad  $(\partial\alpha/\partial Q)_0^2$  originado por la vibración,  $Q$  (c).

# **CAPITULO 2. ORMOSILES**

## **Absorción Óptica, Luminiscencia, Fotoconductividad.**

### **Preparación de muestras y resultados.**

#### **2.1 Fotoestabilidad de colorantes láser atrapados en ormosiles**

Este capítulo se enfoca al estudio de la fotoestabilidad de ormosiles contaminados con colorantes láser (Rodamina 6G y Azul Nilo específicamente). Para estudiar su fotoestabilidad se utilizaron las técnicas de absorción óptica y luminiscencia. Primeramente, ambos tipos de ormosiles fueron sometidos a un tratamiento térmico para mejorar su textura. Después fueron expuestos a la radiación de un láser de N<sub>2</sub> a diferentes intervalos de tiempo para seguir la evolución de las bandas de emisión y de excitación en cada intervalo de tiempo de exposición. Los datos experimentales fueron ajustados con curvas exponenciales, tipo Boltzmann.

En los ormosiles contaminados con Rodamina 6G se siguió su recuperación por absorción óptica y luminiscencia. Posteriormente se hicieron estudios de fotoconductividad en estos materiales.

#### **2.2 Ormosiles contaminados con Rodamina 6G**

Nuestro primer intento fue preparar nuestras propias muestras de ormosil, contaminados con el colorante láser Rodamina 6G para estudiar la estabilidad de los mismos. El colorante Rodamina 6G es bien conocido y caracterizado en geles de sílica sol-gel [78]. Este colorante láser tiene aplicación en espectroscopia, en óptica y en láseres debido a su quantum yield (se define como la razón entre el número de moles de la especie (fotones o moléculas) producido y el número de einsteins (1 einstein es la energía de un mol de fotones a una frecuencia dada) que han sido absorbidos) de fluorescencia, a su absorción y emisión en el visible en el intervalo de 500 a 600 nm y a su buen láseo.

##### **2.2.1 Preparación de las muestras**

Se preparó una solución con el precursor tetrametilmtoxysilano (TMOS) y metanol como solvente. Se añadió formamida para obtener una muestra sólida monolítica. Una primera solución de agua con ácido nítrico fue añadida a una segunda solución de TMOS, metanol y formamida. La razón molar final de los constituyentes fue TMOS:H<sub>2</sub>O:ácido nítrico:metanol: formamida=1:10:0.45:3:3. La solución final fue agitada magnéticamente en un vaso de 25 ml por media hora. Finalmente se agregó una concentración del  $1.1 \times 10^{-3}$  M del colorante Rodamina 6G.

Esta solución fue distribuida en 5 porciones de 4ml en vasos de precipitados pequeños, los cuales fueron cubiertos con parafilm. Las muestras gelaron en un tiempo de un mes, posteriormente se hicieron orificios en el parafilm para permitir la evaporación del solvente para iniciar la etapa de secado de los ormosiles obteniendo muestras sólidas. Estos ormosiles fueron cortados y pulidos en muestras pequeñas con dimensiones de 0.5 cm x

0.7 cm. Las muestras de ormosil con R6G tenían una consistencia pastosa, debido a una hidrolización acelerada. Por ello, fueron sometidas a un tratamiento térmico a una temperatura de 43 °C por un tiempo de 2 horas, se observó que el diámetro de la muestra disminuía a un 58%.

La muestra de ormosil fue expuesta a la radiación de un láser de N<sub>2</sub> a una frecuencia de 210 pulsos/min. La exposición de la muestra se realizó a diferentes intervalos de tiempo: 30 minutos, 2 h, 4 h, y 6 h. Después de cada exposición se tomaron los espectros de absorción, emisión y excitación.

El láser de N<sub>2</sub> tiene una frecuencia de 3.3 pulsos/seg y opera con una potencia de 80 kW. La absorción óptica fue medida con un espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array con una resolución de 2 nm. La luminiscencia fue registrada con un Fluorómetro Perkin Elmer modelo 650-10S, el cual tiene una lámpara de Xe de 150 W, dos monocromadores que operan a 220 y 900 nm con una incertidumbre de  $\pm 2$  nm. La figura 2.1 muestra el equipo experimental descrito anteriormente para medir la luminiscencia (Apéndice C).

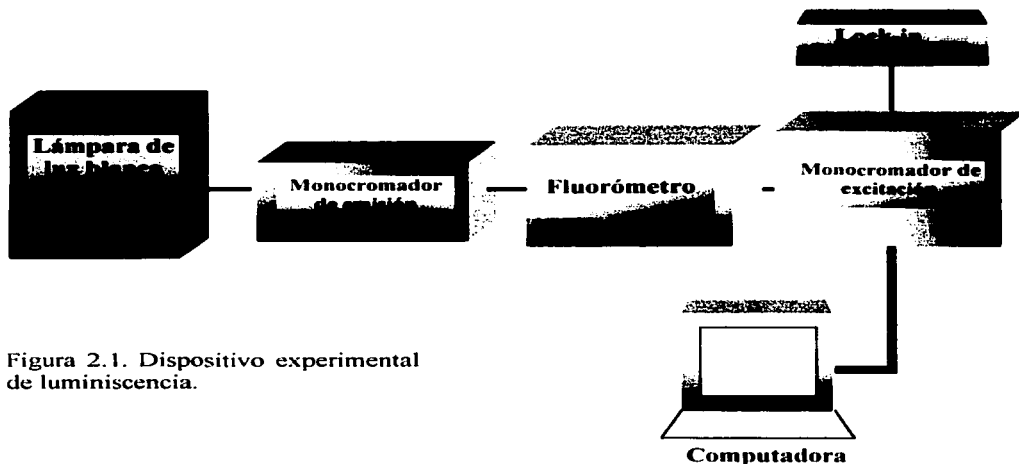


Figura 2.1. Dispositivo experimental de luminiscencia.

## 2.2.2 Absorción óptica y Luminiscencia (Emisión y excitación)

Se hizo 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 radiación. 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 de absorción (Apéndice B), muy similar a la figura 2.2. Entonces, midiendo esta altura directamente en las gráficas Densidad Óptica



vs Longitud de Onda, se hallaron las absorbancias para cada tiempo de irradiación. Con los valores encontrados, se calcularon los coeficientes de absorción óptica  $\alpha$  para cada tiempo de tratamiento, que de acuerdo a la ecuación 2.1 están dados por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (2.1)$$

Conociendo la frecuencia a la que fue expuesta la muestra de ormosil (210 pulsos/min) se multiplica por el tiempo de exposición para obtener el número de pulsos N. Conociendo la potencia que tiene un pulso para el láser utilizado, en este caso fue de 400  $\mu\text{J}$ , se establece una regla de tres para calcular la energía correspondiente al número de pulsos N obtenido.

La figura 2.2 ilustra la evolución de la absorción para una muestra de ormosil con rodamina 6G, graficando el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la energía de deposición E en joules.

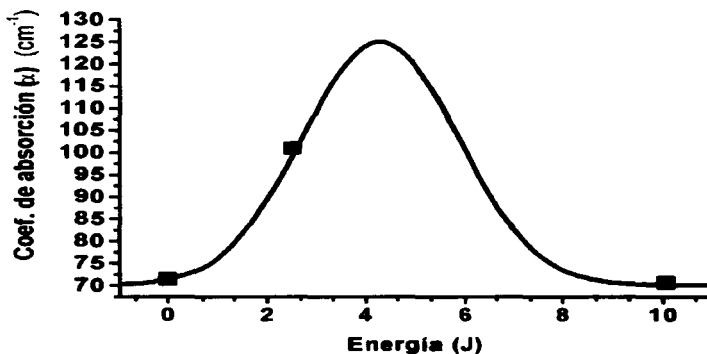


Figura 2.2 Evolución de la absorción de una muestra de ormosil contaminado con Rodamina 6G.

Después se calculó la energía depositada en la muestra de ormosil para cada tiempo de irradiación, conociendo la energía por pulso, y el número de pulsos, tanto para la emisión como para la excitación (Apéndice C).

En la figura 2.3 se exhibe la intensidad de la emisión del ormosil con rodamina 6G en función de la energía depositada. Los datos experimentales (●) fueron ajustados por una curva del tipo exponencial (línea punteada). Se aprecia claramente que al aumentar la cantidad de energía de irradiación en la muestra de ormosil con R6G la intensidad en la emisión decrece exponencialmente.

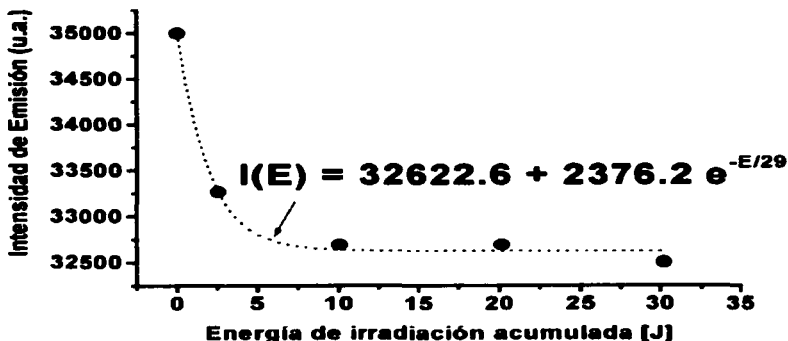


Figura 2.3. Curva de emisión en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil dopado con rodamina 6G, con  $\lambda_{exc} = 350$  nm.

La figura 2.4 es la curva correspondiente a la intensidad de la excitación en función de la energía de irradiación usando  $\lambda_{obs} = 660$  nm, el ajuste es de tipo exponencial también. Aquí se aprecia un incremento en la señal hasta llegar a un valor máximo y después decae rápidamente.

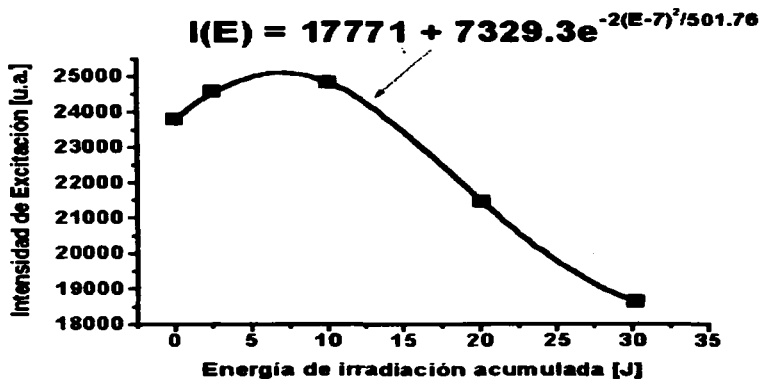


Figura 2.4. Curva de excitación en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil contaminado con rodamina 6G.

Después de irradiar la muestra de ormosil por 6 horas, se mantuvo en la oscuridad, para seguir su recuperación por luminiscencia a diferentes tiempos. En la figura 2.5 se ilustra esta evolución temporal: En las primeras 6 h de recuperación del ormosil no se aprecia ningún cambio, pero al tiempo de 8 horas se registra una ligera recuperación del mismo, para decaer totalmente después de un largo tiempo de recuperación.

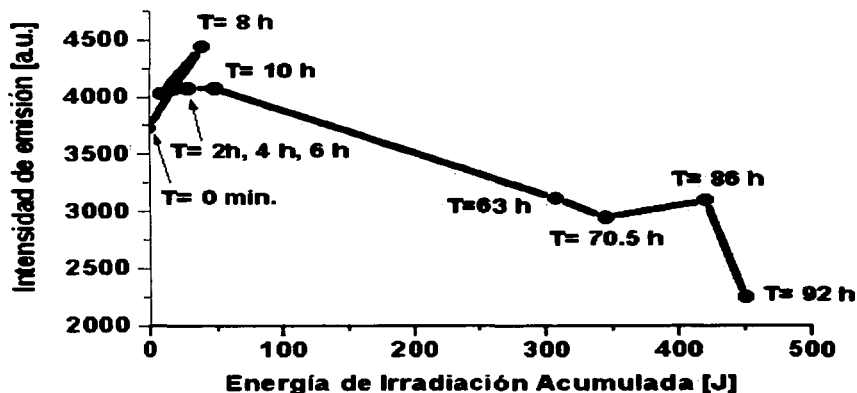


Figura 2.5. Evolución de la recuperación después de ser irradiada una muestra de ormosil contaminado con rodamina 6G, mantenida en la oscuridad.

### 2.2.3 Fotoconductividad

Se utilizó un tratamiento de calentamiento para secar una muestra de ormosil, ya que ésta poseía una consistencia pastosa. Después se realizaron estudios de fotoconductividad en ellas. En la superficie de la muestra se pusieron electrodos de pintura de plata para realizar el estudio de fotoconductividad utilizando el dispositivo que se muestra en la figura 2.6 (Apéndices F y G). En el estudio de fotoconductividad la muestra se coloca dentro de un criostato con ventana de cuarzo para mantener la muestra en vacío y aplicar un campo eléctrico. Utilizando una bomba mecánica de vacío modelo Sargent Welch y una bomba turbomolecular se mantiene la muestra a un vacío de  $10^{-5}$  Torr a temperatura ambiente para evitar problemas de humedad dentro del criostato. Luego se aplica un voltaje con una fuente de voltaje Keithley modelo 246. Las películas fueron iluminadas con luz de una lámpara de Xe de 150 W Oriel modelo 66002 como fuente de luz que pasa a través de un monocromador Spex 0.25m para seleccionar la longitud de onda de iluminación. Se utilizaron lentes de enfoque para obtener un haz de luz colimado, y se utilizaron diferentes longitudes de onda (633nm, 515 nm, 488 nm), también se hicieron mediciones de las fotocorrientes generadas en la oscuridad. Las corriente fueron medidas

con un electrómetro digital Keithley modelo 642 que esta conectado en serie con la fuente de voltaje. Se utilizó una graficadora Graphtec modelo SR6211 para detectar la señal. El campo eléctrico aplicado  $E$  estaba paralelo a la película delgada. La intensidad  $I$  se determinó con un medidor de potencia Spectra Physics modelo 404 [79,80].

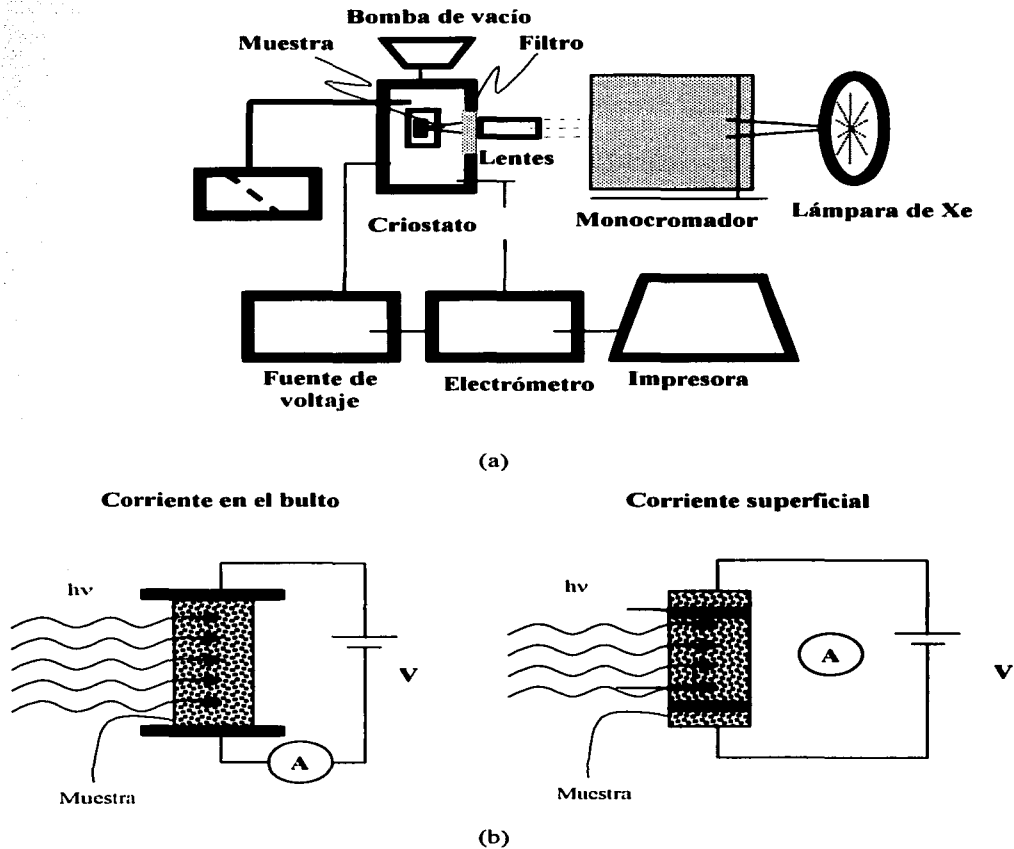


Figura 2.6. (a) Diagrama de bloques del dispositivo de fotoconductividad. (b) Detalle del criostato.

Los resultados se ilustran en la figura 2.7 donde se graficó la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. Se observa que los valores para la curva correspondiente a la iluminación de 633 nm están por arriba de los valores correspondientes a la curva cuando la muestra no es iluminada.

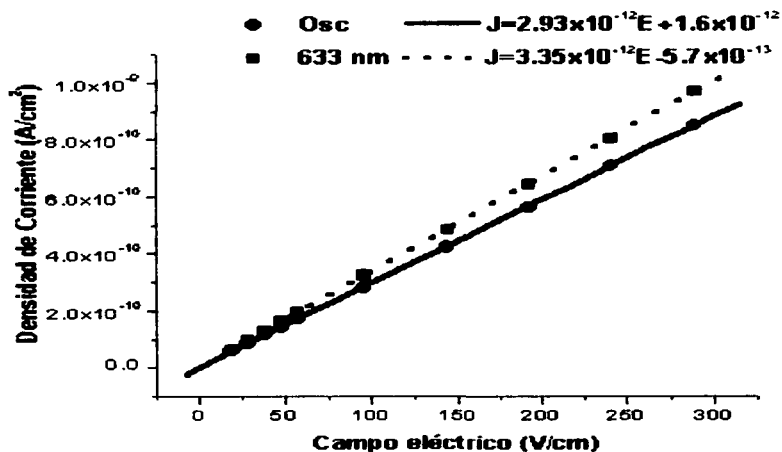


Figura 2.7. Gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado a una muestra de ormosil contaminado con rodamina 6G.

Se calcularon los parámetros de transporte usando el procedimiento descrito en la apéndice F. Estos valores son reportados en la Tabla 2.1, se observa que los valores de  $\phi l_0$  y  $\phi \mu \tau$  son mucho menores que aquellos obtenidos para cristales fotorefractivos [83].

Tabla 2.1 Parámetros de transporte.

Muestra	$\lambda$	633 nm
Ormosil con Rodamina 6G	$\phi l_0$ (cm.)	$-1.6 \times 10^{-10}$
	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)	$3.1 \times 10^{-11}$
KNbO <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> (ref. 11)	$\phi l_0$ (cm.)	$0.85 \times 10^{-8}$
	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)	$23.38 \times 10^{-11}$

## 2.3. Ormosiles contaminados con azul nilo

Continuamos nuestro estudio con la preparación de ormosiles contaminados con el colorante láser Azul Nilo (Nile Blue) 610. En estas muestras se repitió el proceso anterior realizado en los ormosiles con Rodamina 6G. Se estudió su fluorescencia después de ser expuesta la muestra a la irradiación del láser de  $N_2$  a diferentes intervalos de tiempo, los cuales se fueron incrementando. También se siguió la recuperación de estos materiales al ser mantenidos en la oscuridad.

### 2.3.1 Preparación de las muestras

La preparación de estas muestras fue la misma realizada con los ormosiles contaminados con rodamina 6G, descrita en la sección anterior 2.1.1 (a). Solamente se agregó 1.8 mg del colorante Azul Nilo. Se obtuvieron 4 ormosiles con una concentración molar de  $1.1 \times 10^{-3}$  M. El tiempo de gelación de estos ormosiles fue de 7 días. Las muestras de ormosil con Azul Nilo tenían una consistencia pastosa, debido a una hidrólisis acelerada. Por ello, se les dio un tratamiento térmico a una temperatura de  $44^\circ C$  por un tiempo de 2 horas, se observó que el diámetro de la muestra disminuía a un 86% en promedio.

### 2.3.2 Absorción Óptica y Luminiscencia: Emisión y excitación

En la figura 2.8 se graficaron tres diferentes curvas correspondientes a la absorción de un ormosil contaminado con Azul Nilo en función de la longitud de onda. El espesor del ormosil es de 0.5 cm. Se puede observar que al ser irradiado el ormosil por un largo tiempo, 240 min, muestra una mayor absorción.

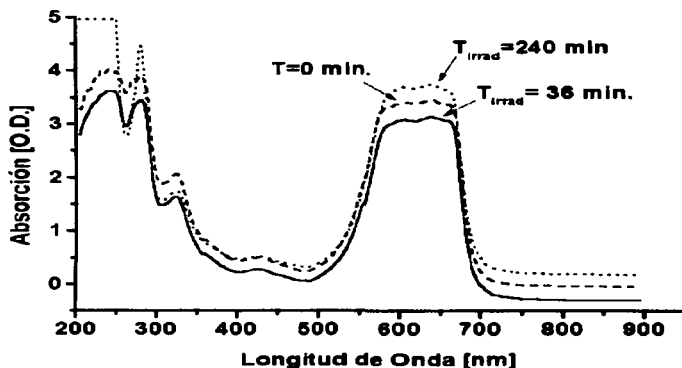


Figura 2.8. Espectro de absorción en función de la longitud de onda de un ormosil contaminado con Azul Nilo.

Se midió la emisión de un ormosil dopado con azul nilo para tres diferentes tiempos de radiación: 0 min, 36 min y 6 horas. En la figura 2.9 se graficó la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda, en la cual se observa un aumento después de un tiempo de irradiación de 36 minutos. Al seguir incrementándose el tiempo de irradiación de la muestra a 6 horas se observó que la emisión descende por debajo del valor correspondiente a la curva donde la muestra no fue irradiada ( $t=0$  min).

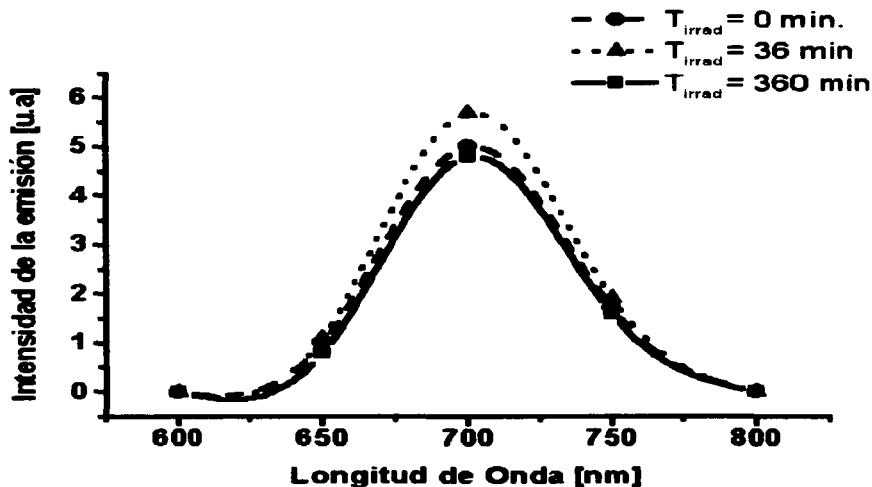


Figura 2.9. Evolución de la emisión de una muestra de ormosil dopado con Azul Nilo en función de la longitud de onda.

Se graficó la intensidad de la emisión de un ormosil contaminado con Azul Nilo en función de la energía de irradiación en la figura 2.10 usando  $\lambda_{\text{exc}} = 540 \text{ nm}$ , el ajuste es de tipo gaussiano. Comprando las gráficas 2.9 y 2.10 se observa que el ormosil muestra una alta intensidad y después decae.

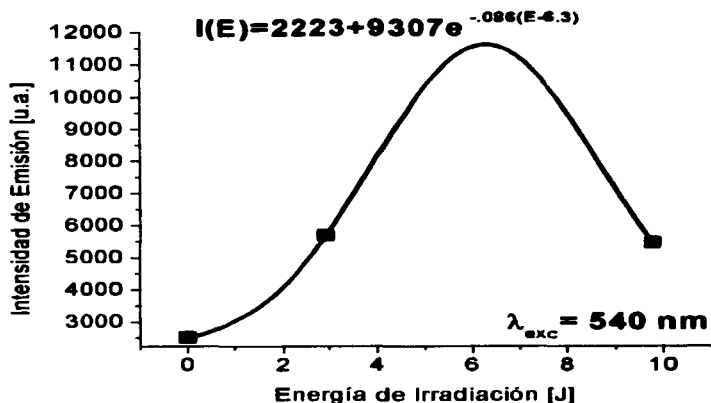


Figura 2.10. Curva de emisión en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil contaminado con Azul Nilo.

La figura 2.11 es la curva correspondiente del ormosil con azul nilo con la intensidad de la excitación en función de la energía de irradiación usando  $\lambda_{obs} = 710 \text{ nm}$ , el ajuste es de tipo exponencial también. Aquí se aprecia un incremento en la señal hasta llegar a un valor máximo y después decae rápidamente.

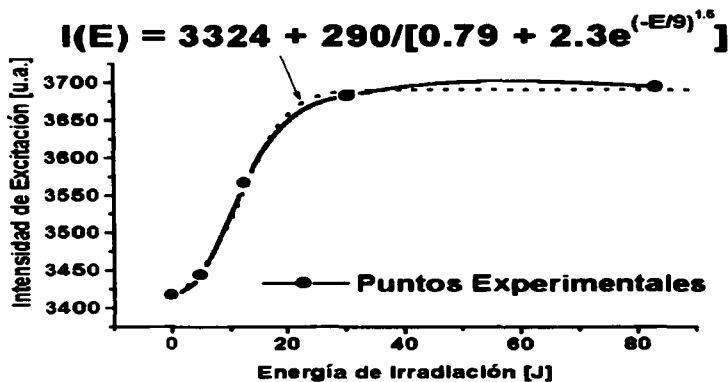


Figura 2.11. Curva de excitación en función de la energía depositada en la muestra para un ormosil contaminado con Azul Nilo



Después seguimos la recuperación de esta muestra de ormosil con Azul Nilo, para ello se mantuvo el ormosil en la oscuridad y a diferentes intervalos de tiempo se registró su luminiscencia.

En la figura 2.12 se ilustra la curva de evolución de la emisión del ormosil con azul nilo en función de la energía depositada. Los datos experimentales (●) fueron ajustados por una curva del tipo exponencial (línea punteada). Se puede apreciar claramente que al aumentar la cantidad de energía de irradiación en el ormosil con azul nilo la intensidad en la emisión crece exponencialmente.

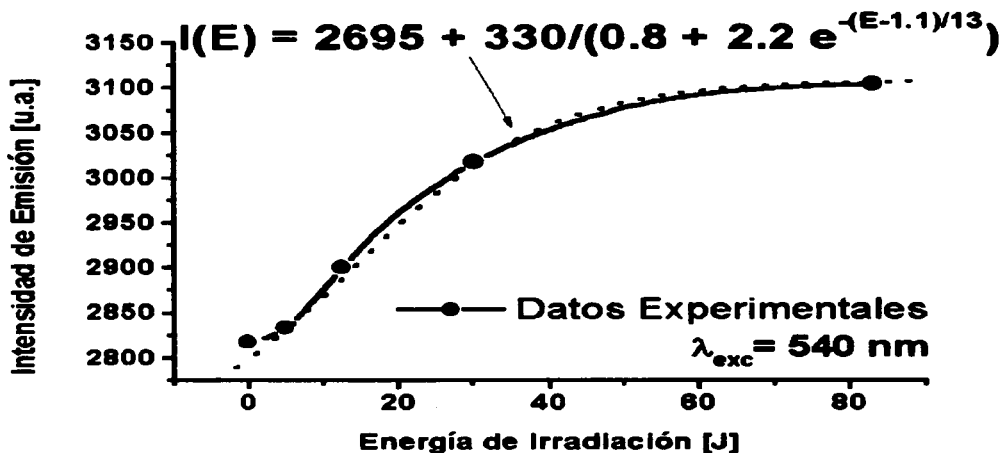


Figura 2.12. Curva de recuperación de un ormosil contaminado con Azul Nilo. Se graficó la intensidad de emisión en función de la energía depositada en el ormosil para  $\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$ .

En la figura 2.13 se esquematiza la recuperación temporal del ormosil con azul nilo: En las primeras 6 horas se da un incremento en la energía de emisión del ormosil, pero después de 6 horas se registra descenso en la señal, para después mostrar una drástica recuperación de la misma al ser mantenida por 12 horas en la oscuridad.

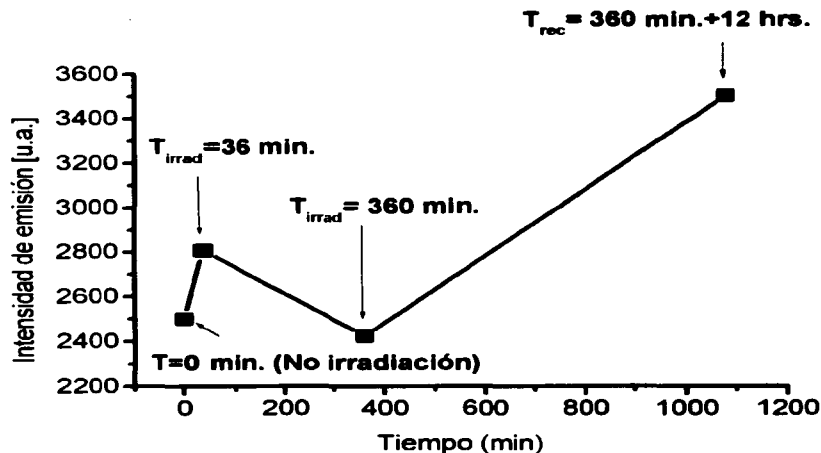


Figura 2.13. Curva de recuperación temporal de un ormosil contaminado con Azul Nilo correspondiente a la intensidad de emisión

Se han realizado estudios de fotoborrado en geles contaminados con rodamina 6G [81]. Moléculas del colorante rodamina 6G fueron encapsuladas en matrices sólidas sintetizadas por el método sol-gel. Estas muestras fueron irradiadas con un láser de Nd:YAG continuo con una potencia de 40 mW a 532 nm.

Canva et al. utilizaron un modelo teórico (Apéndice D) para ajustar la evolución de la transmisión. Este modelo teórico se basa en el proceso de fotodestrucción de un-fotón con la creación de moléculas borradas estables con una débil absorbancia, y nos permite estudiar la influencia de diferentes parámetros en la evolución de la transmisión con el tiempo (o la energía de irradiación integrada) cuando la fotodestrucción ocurre. También ofrece la posibilidad de estudiar la influencia de diferentes parámetros en la evolución de la transmisión con el tiempo (o la energía de salida integrada) cuando la fotodestrucción ocurre. Algunas simulaciones numéricas son graficadas en la figura 2.14

La figura 2.14 muestra la evolución de la transmisión en función de la energía de salida integrada para la absorción de la sección transversal  $\sigma_1$  de las moléculas de la rodamina. La absorción de la sección transversal  $\sigma_1$  de las moléculas del colorante rodamina afecta la transmisión inicial y la razón de fotodestrucción mientras que la transmisión final no es afectada.

Los autores definen  $B$  (el número de borrado) como el número de fotones absorbidos por una molécula del colorante antes de ser borrado ( $B'$  es la eficiencia cuántica del borrado). En el caso del colorante rodamina 6G,  $B$  tiene un valor de  $2 \times 10^7$  y una energía absorbente de 4500 GJ/mol. El valor de la eficiencia de los geles con R6G es del 40 %.

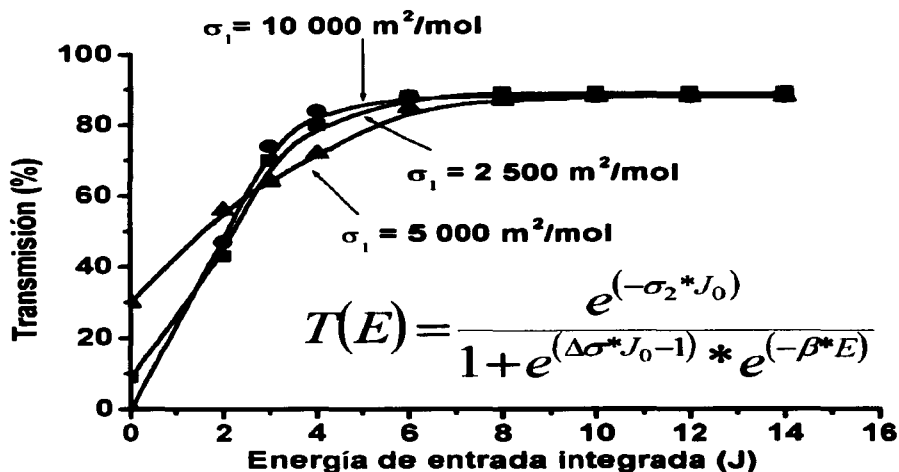


Figura 2.14. Simulación de la transmisión en función de la energía de salida integrada. Donde  $\sigma_1$  es la absorción de la sección transversal de las moléculas del colorante rodamina 6G

Si invertimos las curvas de la gráfica 2.14 y las comparamos con la gráfica 2.3, que corresponden a la emisión del ormosil con rodamina 6G, se observa la similitud entre las curvas, lo cual nos indica que en nuestras muestras de ormosil ocurre el mismo efecto de fotoborrado.

Se realizó un cálculo para determinar la eficiencia (slope efficiency) de un gel de sílica con R6G, y de un ormosil con Azul Nilo. Estas curvas se ilustran en la figura 2.15.

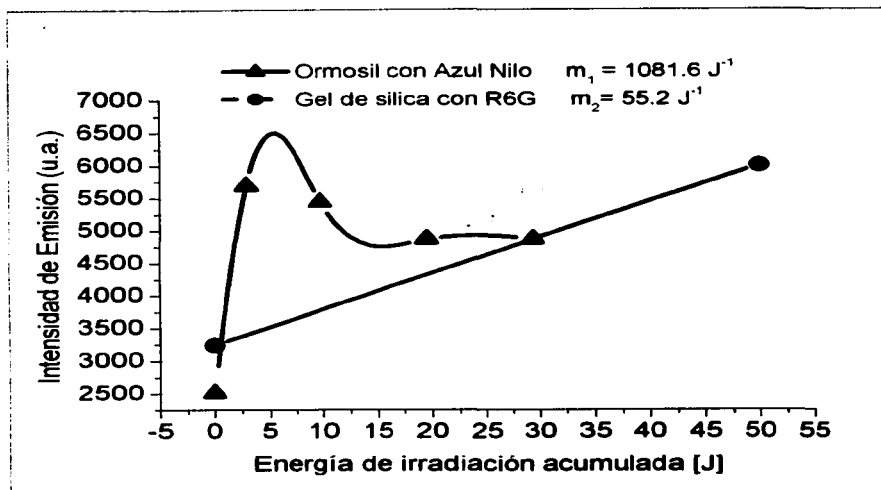


Figura 2.15. Comparación de la eficiencia entre un gel de sílica con R6G y un ormosil contaminado con Azul nilo.

El valor de la eficiencia para el gel de sílica con R6G es de  $55.5 \text{ J}^{-1}$ , el cual es mucho menor que el valor calculado para el ormosil contaminado con Azul Nilo, el cual tiene una eficiencia de  $1081 \text{ J}^{-1}$ . Eso indica que los ormosiles son buenos candidatos para funcionar como matrices sólidas para el encapsulamiento de colorantes láser. En cuanto a la fotoconductividad, los ormosiles con R6G muestran buena conductividad. Esto tendrá que reforzarse con estudios posteriores.

## 2.4 Análisis

Se lograron preparar ormosiles por la vía sol-gel que contienen el colorante rodamina 6G y el colorante Azul Nilo. Los ormosiles contaminados con Azul Nilo exhibieron el fenómeno conocido como fotoborrado en la absorción, ya que estos materiales se deterioraron al ser expuestos a los pulsos de un láser de  $\text{N}_2$  con una frecuencia de 210 pulsos/min. Cambiaron de color ya que las moléculas del colorante se degradaron dejando de absorber, por lo que hay un proceso fotoquímico irreversible inducido por la radiación que absorbe el ormosil. En el caso del ormosil con rodamina 6G se obtuvo poca fotoestabilidad solo en la emisión.

En la excitación, se aprecia hay un incremento de la curva hasta llegar a un valor máximo, para después decaer debido tal vez a un rápido estado de fotodegradación constante una vez que la cuenta de pulsos excedió el número de pulsos crítico  $N_{cr}$ . Y en cuanto a la recuperación del ormosil solo se detectó un valor grande en la emisión a las 8 horas de permanecer la muestra en la oscuridad, después este valor decae totalmente. Respecto al estudio de fotoconductividad realizado, se observó una buena conducción del material ya que se presenta un incremento de la curva correspondiente a la iluminación a 633 nm con respecto de la curva correspondiente a la oscuridad.

Teniendo un sistema más fotoestable en los ormosiles contaminados con azul nilo se aprecia en la curva de excitación un incremento hasta llegar a un punto de saturación a  $E=38$  J. El material se mantuvo en la oscuridad después de haber sido irradiado por 6 horas, su emisión también se incrementa en las subsecuentes 12 horas mostrando una activación notable.

Comparando nuestros resultados con los obtenidos por el modelo teórico propuesto en la figura 2.14 de la referencia [81], se puede deducir que los ormosiles son matrices sólidas altamente estables, que permitieron el encapsulamiento del colorante. Ambos ormosiles exhiben un proceso de fotoborrado, aunque como se observa, en el caso del ormosil con R6G, no se obtuvo una recuperación satisfactoria del material, en cambio, en el caso del ormosil con Azul Nilo si se obtuvo dicha recuperación. Por lo tanto, el ormosil con Azul Nilo tiene una mejor estabilidad que el ormosil con R6G. Otro punto importante fue comparar la eficiencia de ambos ormosiles con un gel de sílica contaminado con rodamina 6G, como se aprecia de la figura 2.15 los ormosiles tienen mucho mayor eficiencia que el gel de sílica.

## 2.5 Conclusiones

Se logró encapsular el colorante láser rodamina 6G en una matriz de ormosil, la cual presenta poca estabilidad pero buena conducción. En cambio, los ormosiles con azul nilo muestran una excelente fotoestabilidad al recuperarse el material después de ser irradiado por 6 horas. Se reporta la presencia del fenómeno de fotoborrado en la emisión de las moléculas del colorante Rodamina 6G debido a un proceso de fotodegradación de las mismas. El ormosil contaminado con Azul Nilo tiene una eficiencia mucho mayor que la reportada en geles de sílica con rodamina 6G.

## CAPITULO 3

### **Películas mesoestructuradas. Fotoconductividad, Difracción de Rayos X. Preparación de muestras y resultados.**

Este capítulo contiene la preparación de muestras y los resultados correspondientes a las películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes iónicos y neutros. Se describe la caracterización de la mesofase obtenida en todas las películas.

Las películas preparadas con surfactantes iónicos (SDS y CTAB) fueron dopadas con el polímero conductor polyphenylenevinylene (PPV). En este caso se observó un cambio notorio cuando la película posee una mesofase lamelar o una mesofase hexagonal. Se realizó el mismo estudio utilizando los mismos surfactantes, pero introduciendo el cromóforo de segundo orden Disperse Red 1 (DR1) y una molécula de transporte de cargas llamada carbazol. Estas películas fueron polarizadas por efecto Corona y se estudiaron por fotoconductividad.

Continuamos con el estudio de los surfactantes neutros (copolímeros en bloque). Se realizaron estudios sobre la formación de micelas al incorporarlos en solución utilizando las técnicas de interferometría y dip-coating. En las películas preparadas con estos surfactantes se caracterizaron las fases cúbica y hexagonal usando diferentes recetas de preparación.

#### **3.1 Películas mesoestructuradas con surfactantes iónicos (SDS, CTAB)**

En esta primera sección se desglosarán tres diferentes estudios, en los cuales se hace uso de los surfactantes iónicos Sulfato Docecil de Sodio (Sodium dodecyl Sulfate= SDS) y Bromuro de Cetiltrimetilamonio (Cetiltrimetilamonium bromide= CTAB), para obtener la fase lamelar y la fase hexagonal respectivamente en películas delgadas preparadas por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating). La estructura de todas las películas se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) (Apéndice I) a ángulo alto y bajo, para ello se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D500 que tiene una radiación de Cu K $\alpha$  con  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ , con un tiempo de integración de 1 segundo.

Para el primer estudio se usaron ambos surfactantes, SDS y CTAB, añadiendo el polímero conductor PPV. Se describe la caracterización de las películas y se muestran los resultados obtenidos por fotoconductividad.

En el segundo estudio se prepararon películas mesoestructuradas con fase lamelar (SDS), la cual presenta un alto ordenamiento. Se describe la caracterización de las películas y se muestran los resultados obtenidos por fotoconductividad bajo polarización por efecto corona.

Y el último estudio se dedica exclusivamente al efecto del carbazol, el cual ha sido empleado como portador de hoyos en estudios de óptica no lineal, mostrando ser un efectivo modificador de la fase hexagonal a lamelar, y viceversa. Otro estudio sobre el efecto del solvente Tetrahydrofuran (THF) al transformar la mesofase de lamelar a mixta fue realizado también.

### 3.1.1 Películas delgadas usando P255 con fase lamelar (SDS) y con fase hexagonal (CTAB)

En esta primera sección se describen los resultados de fotoconductividad para películas delgadas preparadas con PPV. Esto se hizo para conocer la respuesta del polímero al introducirlo en dos diferentes estructuras, lamelar y hexagonal. De esta manera se obtuvo información sobre sus mecanismos de transporte.

#### a) Preparación de las muestras

Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de sílica, los cuales fueron sometidos a un proceso de limpieza metódico: se depositaron en una solución de ácido sulfúrico/H<sub>2</sub>O (4:1), se calentó y agitó esta solución por media hora, después se limpiaron todos los sustratos con agua destilada para ser depositados en un segundo vaso de precipitados con agua destilada y volver a hervir los sustratos por media hora con agitación magnética. Nuevamente fueron enjuagados con agua para ser depositados en el último vaso de precipitado con agua destilada y de esta manera se almacenaron a temperatura ambiente para su uso posterior. Los sustratos fueron secados bajo un flujo de nitrógeno. Con este proceso se elimina la capa que tienen los sustratos nuevos y se dejan en la superficie grupos -OH, los cuales ayudarán posteriormente a que la deposición de la película sobre el sustrato sea eficaz.

En la preparación de todas las soluciones se utilizó la solución base conocida como A2\*\* [1,2], la cual se obtiene haciendo un reflujo de TEOS (Aldrich), etanol, agua y ácido clorhídrico (HCl) usando la siguiente razón molar: 1:3.8:1.5x10<sup>-4</sup>. El reflujo se hace a una temperatura de 60 °C por 90 minutos para formar esta solución base, diseñada para minimizar la velocidad de condensación de siloxanos. Después se preparó P255, el cual se obtuvo disolviendo 0.1 ml de PPV (3% de concentración) en 4 ml de metanol (MeOH).

Una segunda solución fue preparada con 10 ml de A2\*\*, 0.4 ml de agua, 1.2 ml de HCl, y se agitó por 10 minutos. Se añadieron 23 ml de etanol y el polímero P255 a diferentes concentraciones (Tabla 3.1). La solución fue agitada magnéticamente 10 minutos más, debido a que el P255 se precipita rápidamente. Finalmente se agregó el surfactante tomando en cuenta los siguientes porcentajes: 1.5 wt % de SDS para obtener la fase lamelar o el 3.5 wt % de CTAB para obtener la fase hexagonal (de tubos). Esta solución final se agitó por 3 días a temperatura ambiente.

Tabla 3.1. Concentraciones molares de PPV añadido al surfactante.

SDS	P255	CTAB	P255
1	4 x 10 <sup>-6</sup>	1	8 x 10 <sup>-6</sup>
1	13 x 10 <sup>-6</sup>	1	39 x 10 <sup>-6</sup>
1	39 x 10 <sup>-6</sup>	1	60 x 10 <sup>-6</sup>
1	65 x 10 <sup>-6</sup>		

La deposición de la película se hizo mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating) con el dispositivo ilustrado en el Apéndice H. Se colocó el sustrato previamente secado en la cinta. En el reservorio de teflón se vertió la solución

preparada anteriormente. Se sumergió el sustrato. Todas las películas fueron extraídas a una velocidad de 3.55 cm/min. La velocidad de extracción se reguló con una válvula de flujo calibrada. La cubierta de plástico transparente Pyrex protegió la extracción de la película de corrientes de aire para que el proceso de evaporación fuera lento. El espesor de las películas es de 1300 a 1500 Å.

En la superficie de la muestra se colocaron electrodos de pintura de plata para realizar el estudio de fotoconductividad utilizando el dispositivo ilustrado en la figura 2.6 del capítulo 2. En el estudio de fotoconductividad la muestra se coloca dentro de un criostato. Utilizando una bomba de vacío y una bomba turbomolecular se mantiene la muestra a un vacío de  $10^{-5}$  Torr a temperatura ambiente para evitar problemas de humedad dentro del criostato. Luego se aplica un voltaje de 100 V que aumenta gradualmente a 200, 300, 400 y 500 V, y las películas se iluminan con luz de una lámpara Oriol de Xenón que pasa a través de un monocromador Spex 0.25 m. Se utilizan las lentes para obtener un haz de luz colimado a diferentes longitudes de onda (633nm, 515 nm, 488 nm), tomando mediciones de las fotocorrientes generadas. También se toman medidas de las corrientes producidas en la oscuridad. Las corrientes se miden con un electrómetro 642 Keithley que está conectado en serie con la fuente de voltaje. El campo eléctrico aplicado E es paralelo a la película delgada. La intensidad de la luz se mide con un medidor de potencia Spectra Physics 404 [79,80].

## **b) Caracterización de la estructura**

En las figuras 3.1(a) y (b) se muestran los patrones de difracción típicos de las películas delgadas preparadas con PPV para las dos fases que estudiaremos en esta sección dedicada a los surfactantes iónicos. La figura 3.1(a) muestra el espectro de difracción de rayos X a ángulo bajo para una película con fase lamelar (es la estructura característica al utilizar SDS, compare con la figura 13 del capítulo 1) con una razón molar de SDS:P255=  $1:4 \times 10^{-6}$ , el espaciamiento fue calculado usando la Ley de Bragg (Apéndice J) y es de 36Å en promedio, y la distancia entre picos es de  $2\theta = 2.27^\circ$ . Mientras que la fig. 1(b) corresponde a una película con estructura hexagonal o de tubos (es la estructura característica al usar CTAB, compare con la figura 1.14 del capítulo 1) a una razón molar de CTAB:P255=  $1:60 \times 10^{-6}$ . El espaciamiento correspondiente a esta fase es de 34.5 Å (es la distancia entre los centros de un tubo a otro).



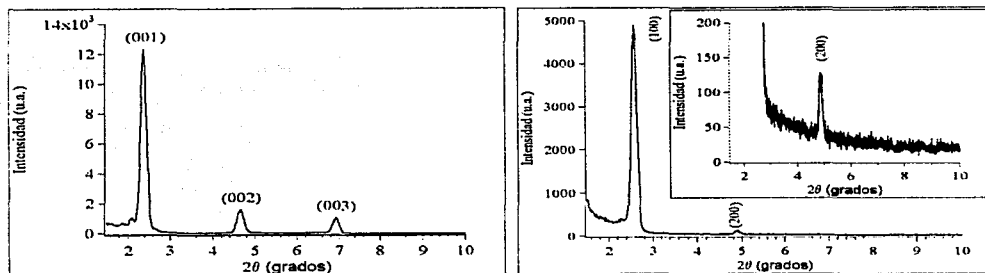


Figura 3.1. (a) Espectro de difracción de rayos X de las películas con concentración de SDS:P255=  $1:4 \times 10^{-6}$ . (b) Espectro de difracción de rayos X de las películas con concentración de CTAB:P255=  $1:60 \times 10^{-6}$ . El recuadro es la ampliación del pico (200).

### c) Resultados de Fotoconductividad

La figura 3.2 ilustra los resultados de fotoconductividad realizados en las películas con 1.5 wt % de SDS y diferentes concentraciones de P255. Se presentan para cada concentración los resultados obtenidos para corriente oscura y con iluminación a 633 nm. Se puede apreciar un incremento en la corriente cuando la concentración de P255 aumenta hasta el valor de  $39 \times 10^{-6}$  M, que es la concentración óptima. En cambio, a concentraciones más altas la corriente disminuye.

Los estudios de fotoconductividad correspondientes a las películas con 3.5 wt % de CTAB se ilustran en la figura 3.3 también tienen un comportamiento óhmico. Se puede apreciar un cambio más notorio con la concentración del polímero y de la longitud de onda con que se ilumina la muestra, lo cual contrasta con la respuesta de las muestras con fase lamelar. Los símbolos en esta figura se aclaran con las líneas rectas de la muestra con concentración PPV:CTAB= $1:39 \times 10^{-6}$  M que corresponden a: corriente oscura (■), iluminación a 633 nm (●), 515 nm (▲), y 488 nm (▼), respectivamente. Esto nos señala que la pendiente de estas líneas crece con la energía de iluminación. Los mismos resultados son obtenidos para las otras dos concentraciones.

Los parámetros de transporte fueron calculados con el mismo método descrito en el Apéndice F. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2. De esta tabla se puede deducir que en el caso de las películas con SDS, los valores de  $\phi_0$  aumentan inicialmente con la concentración de P255 para después decrecer, pero los valores de  $\phi\mu\tau$  disminuyen con la concentración.

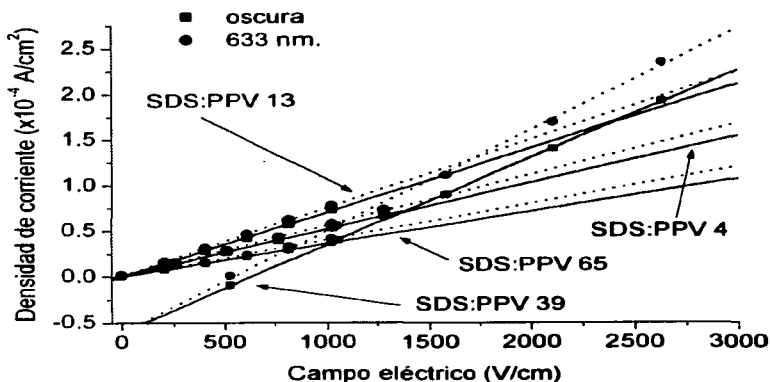


Figure 3.2. Gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico a corriente oscura (sin iluminación, representada con la línea sólida) y a 633 nm (línea punteada) para diferentes concentraciones molares de P255 (Tabla 3.1), en muestras con 1.5 % SDS.

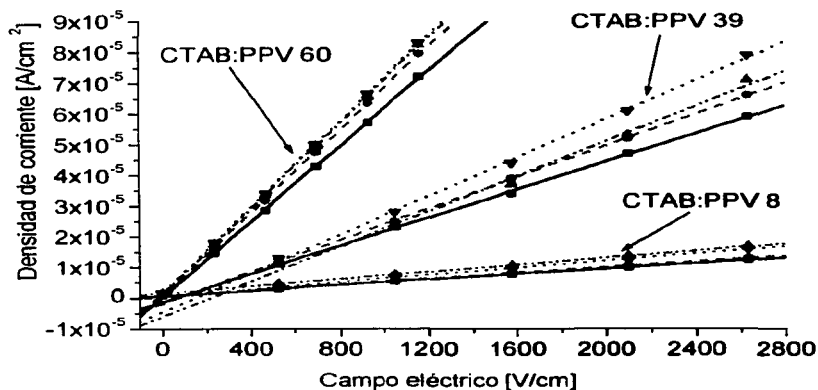


Figura 3.3. Curvas de corriente (oscura y con iluminación a diferentes onda de longitud) para diferentes concentraciones molares de P255 (ver Tabla 3.1) para películas delgadas sol-gel de sílica con 3.5 wt% de CTAB. Las curvas de corriente se representan como oscura (■, línea sólida), iluminación a 633 nm (●, línea dash), 515 nm (▼, línea dot), y 488 nm (▲, línea dash dot dot), respectivamente.

Para las películas delgadas con CTAB,  $\phi_{l_0}$  tiene el mismo comportamiento, pero los valores de  $\phi_{\mu\tau}$  aumentan con la concentración, al menos en los casos de iluminación de 488 y 633 nm. Ahora si comparamos los resultados de las películas con SDS y aquellos de las películas con CTAB a concentraciones de P255 similares ( $39 \times 10^{-6}$  M en ambas películas, o  $13 \times 10^{-6}$  M con  $8 \times 10^{-7}$  M), se observa que ambas respuestas, fotoconductiva y fotovoltaica son mayores en las láminas (SDS) que en los tubos de la fase hexagonal (CTAB).

Tabla 3.2. Parámetros de transporte de carga.

Muestra	$\lambda$	633 nm	515 nm	488 nm
PPV:SDS $4 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$5.9 \times 10^{-8}$	$3.7 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-7}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.2 \times 10^{-9}$	$3.7 \times 10^{-9}$	$3.9 \times 10^{-9}$
PPV:SDS $13 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$1.0 \times 10^{-6}$	$2.7 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-7}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$4.0 \times 10^{-9}$	$2.6 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$
PPV:SDS $39 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.8 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-9}$
PPV:SDS $65 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$4.3 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.3 \times 10^{-9}$	$6.6 \times 10^{-10}$	$9.5 \times 10^{-10}$
PPV:CTAB $8 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$2.2 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.5 \times 10^{-11}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-10}$
PPV:CTAB $39 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$2.3 \times 10^{-7}$	$3.2 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.4 \times 10^{-9}$	$3.3 \times 10^{-10}$	$4.1 \times 10^{-10}$
PPV:CTAB $60 \times 10^{-6}$	$\phi_{l_0}$ (cm)	$1.3 \times 10^{-7}$	$6.6 \times 10^{-8}$	$9.2 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$2.4 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-10}$	$6.6 \times 10^{-10}$
SDS:DR1 (ref. 17)	$\phi_{l_0}$ (cm)	$6.63 \times 10^{-11}$	-	-
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$0.23 \times 10^{-11}$	-	-
KNbO <sub>3</sub> :Fc <sup>3+</sup> (ref. 16)	$\phi_{l_0}$ (cm)	$0.85 \times 10^{-8}$	$0.10 \times 10^{-8}$	$0.58 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$23.38 \times 10^{-11}$	$4.52 \times 10^{-11}$	$7.14 \times 10^{-11}$

Los parámetros de conducción para las muestras de P255 son muy grandes comparados con los de las películas que contienen el surfactante SDS y el cromóforo DR1, pero sin P255. Esto confirma que el P255 contribuye a la fotoconducividad registrada en las películas. En cambio, los resultados para los cristales fotorrefractivos de  $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  indican que estos materiales son menos fotovoltaicos y fotoconductorivos que las películas preparadas con P255. Esto se ilustra más claramente en la figura 3.4. Se graficaron las curvas para iluminación a 633 nm y en la oscuridad para una película con  $\text{CTAB}:\text{PPV}=1:8$ , para una película con una alta concentración de DR1 y SDS, y para un cristal de  $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ .

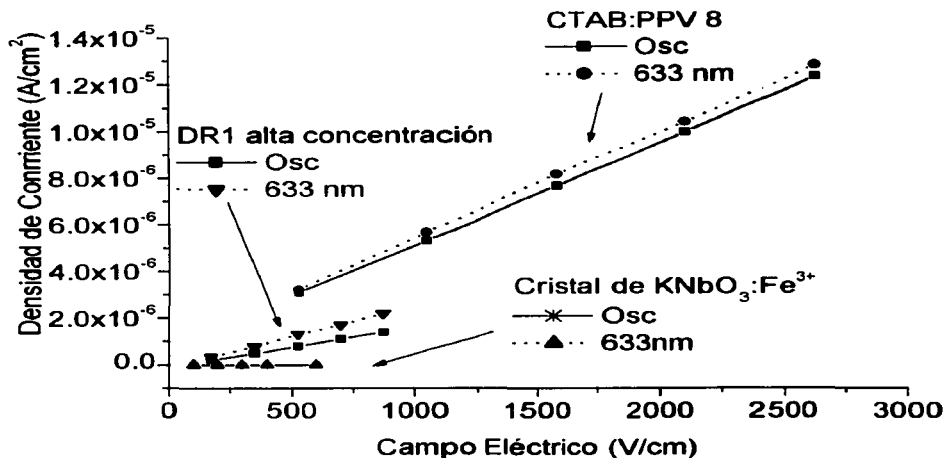


Figura 3.4. Gráfica de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. Se trazaron las curvas correspondientes a la oscuridad y a la iluminación a 633 nm para tres muestras distintas: una película con  $\text{CTAB}:\text{PPV}=1:8$ , una película con DR1 (alta concentración) y SDS, y para un cristal de  $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ .

Las pendientes de las figuras 3.2 y 3.3 en función de la concentración fueron graficadas en la figura 3.5. Se puede observar que las pendientes aumentan con la concentración de P255 y la energía de iluminación, para ambos surfactantes, hasta la concentración  $\text{cm}=39 \times 10^{-6}$ . Esta es la concentración óptima (cm) en las muestras con SDS, pero a altas concentraciones la pendiente disminuye. Para las muestras con CTAB esta pendiente sigue creciendo con la concentración. La figura 3.2 refuerza esta idea pues para la misma concentración de  $39 \times 10^{-6}$  se obtiene la corriente más alta. En general, las pendientes de las películas con SDS son mayores que aquellas de las películas con CTAB, comparando las figuras 3.2 y 3.3 se puede ver que la conducción en las muestras

con estructura de láminas es tres veces la obtenida en las muestras con estructura de tubos. Esto significa que los tubos en la fase hexagonal restringen la conducción y disminuye el transporte de cargas (figura 3.5). Para las muestras con 3 ml de P255 ésta es una cantidad enorme del polímero, por lo que las cadenas de P255 pueden estar dentro y fuera de los tubos, lo cual no permite que la conducción sea lineal, en cambio, para los planos en la fase lamelar este proceso es lineal cuando tenemos una concentración menor que la concentración óptima (cm). Podemos entender que existe una concentración óptima en las películas con SDS, ya que las cadenas del polímero P255 son muy largas y si se incrementa mucho la concentración las cadenas se entrecruzan provocando que la conducción disminuya.

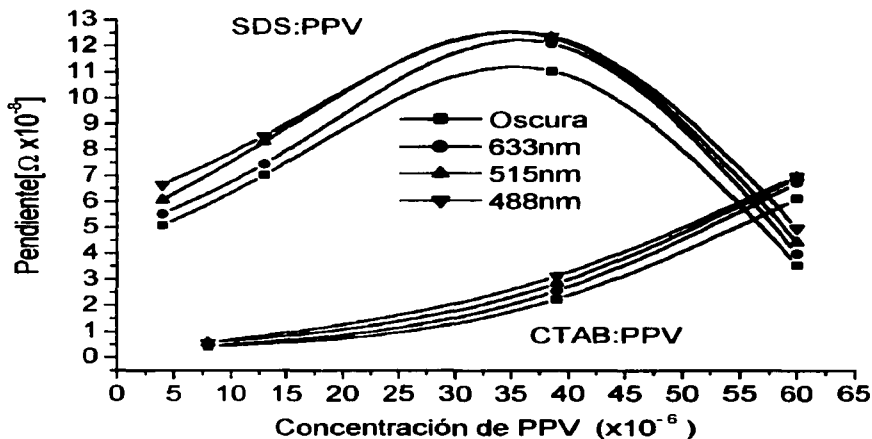


Figura 3.5. Dependencia de la pendiente de las figuras 2 y 3 con la concentración de P255 y la iluminación.

#### d) Análisis

Se lograron preparar películas delgadas mesoestructuradas con dos diferentes estructuras, lamelar (planos) y hexagonal (tubos). En ambas estructuras se pudo incorporar el polímero conductor PPV y mostraron ser sensibles a los estudios de fotoconductividad realizados en ellas. Los parámetros fotovoltaico y fotoconductor de las películas con estructura lamelar (SDS) son mayores que los valores correspondientes a las películas con fase hexagonal (CTAB). Esto se explica al tomar en cuenta que el polímero PPV tienen una longitud muy extensa tomando en cuenta que el tamaño de una unidad (figura 1.21, capítulo 1) es de 6.413 Å, la longitud total sería de  $\approx 12200\text{Å}$ , y es más factible que pueda tener un alineamiento mayor en los planos que en los tubos. El

PPV incorporado en películas con estructura demuestra tener una excelente fotoconductividad estacionaria en comparación con la de los cristales de niobato de potasio. La posibilidad de insertar estructuras en películas delgadas al utilizar este tipo de surfactantes iónicos permite un mejor ordenamiento de las moléculas dopantes en las mismas, como es el caso del polímero PPV. Esto se refleja en un mejoramiento al aumentar las propiedades del material mesoestructurado, comparando con las de materiales amorfos.

### **e) Conclusiones**

Las películas exhiben estructuras hexagonal y lamelar de alto ordenamiento. Las películas con fase lamelar (SDS) tienen una mejor fotoconductividad que las películas con fase hexagonal (CTAB), pero el efecto de la concentración es mucho más notable en estas últimas. Las películas estructuradas con SDS tienen una concentración óptima a la cual la conductividad alcanza un valor máximo. Posiblemente las largas cadenas del polímero PPV interactúan fuertemente lo cual funciona como una barrera para el transporte de cargas en las películas con CTAB y en las muestras con SDS a altas concentraciones de PPV. Los parámetros de transporte de cargas en películas con PPV son muy grandes comparados con los de las películas con fase lamelar y DR1. Los cristales fotorefractivos de niobato de potasio son menos fotovoltaicos (2.5 %) y fotoconductivos (7.9 %) que las películas mesoestructuradas con PPV.

### **3.1.2 Películas delgadas usando carbazol, Disperse Red 1 (DR1) con fase lamelar (SDS)**

Se han realizado estudios de óptica no lineal en películas amorfas preparadas con carbazol que es una molécula de transporte de cargas y el cromóforo de segundo orden, Disperse Red 1 (DR1). Para ello se empleó la técnica de descarga corona para orientar las moléculas de DR1, se estudió la generación de segundo armónico en estos materiales amorfos [78]. La estructura de ambas moléculas se ilustra en la figura 3.6.

Se planteó el objetivo de realizar estudios similares en películas delgadas mesoestructuradas, utilizando la técnica de efecto Corona. Se estudiaron sus mecanismos de transporte por medio de la técnica de fotoconductividad. Para ello se prepararon películas delgadas de sílica mesoestructuradas con fase lamelar altamente ordenada empleando SDS.

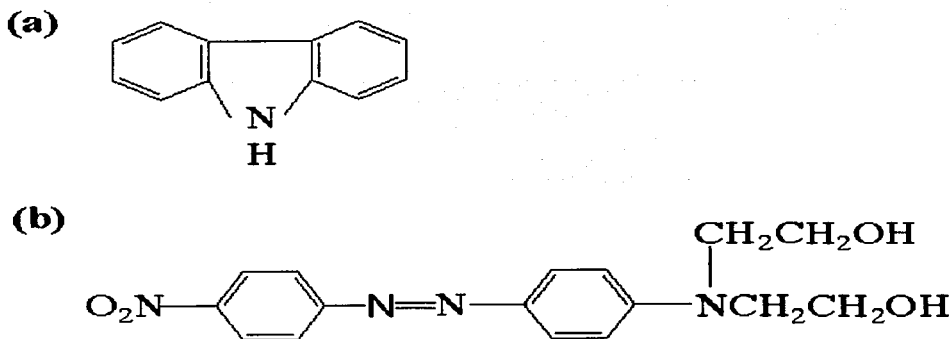


Figura 3.6. Estructura molecular de (a) Carbazol y (b) Disperse Red 1.

#### a) Preparación de las muestras

Se preparó una solución con 3.3 ml de la solución básica (A2\*\*), 0.1 ml de agua, 0.4 ml de ácido clorhídrico (HCl) ( 0.07 N), 15.7 ml de etanol y 17 ml de THF. Finalmente, se agregó el surfactante SDS, el carbazol y el DR1 en la siguiente concentración molar: DR1:SDS:SiK=1:20:20. Esta solución final fue agitada magnéticamente durante tres días a temperatura ambiente [79,80].

Se utilizaron sustratos de silica (vidrio) cuyas dimensiones son 9 cm x 1 cm x 1 mm. Los sustratos fueron depositados en un vaso de precipitado el cual contenía ácido Nochromix (Godax Laboratories Inc.) por 10 minutos, y después se les quitó el ácido con agua destilada para ser secados bajo un flujo de nitrógeno. La deposición de la película por dip-coating y la caracterización de la mesofase se hizo de manera similar a la previamente descrita en la misma sección 3.1.1 (a). El espesor de las películas depositadas es de 1500 Å, y fue medido ópticamente usando interferometría [46].

Las películas fueron cortadas para obtener muestras pequeñas de 0.6 cm x 0.5 cm. Las moléculas de DR1 en las películas fueron orientadas aplicando la técnica de descarga Corona de una punta, polarizadas a una temperatura de 120 °C en función del tiempo, después se dejó enfriar la muestra hasta que alcanzara la temperatura ambiente con el campo aun aplicado. Enseguida se tomó la absorción óptica de la muestra con un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900.

Se estudio la fotoconductividad de estas películas con el mismo equipo descrito anteriormente, y se utilizaron diferentes longitudes de onda (633nm, 515 nm, 488 nm). También se midieron las corrientes en la oscuridad (sin iluminación).

## b) Caracterización de la estructura

La figura 3.7 contiene el patrón de rayos X a ángulo bajo de una película con 1.5 wt % SDS que posee la estructura de láminas con un espaciamiento de 36 Å para el pico de primer orden (001). La fase lamelar se identifica con la presencia de algunos picos de difracción con un espaciamiento  $2\theta$  de  $2.78^\circ$  entre los picos adyacentes, que han sido indexados como (001), (002) y (003). Un gran número de picos de difracción con espaciamiento regular han sido reportado en películas delgadas mesoestructuradas con una estructura lamelar diseñadas con SDS [52].

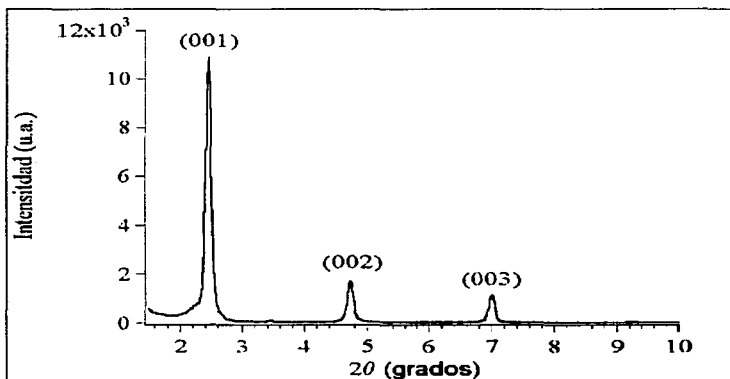


Figura 3.7. Espectro de difracción de rayos X a ángulo bajo de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 mostrando la fase lamelar.

## c) Resultados de Fotoconductividad

La evolución de la absorción en función del tiempo de polarización se ilustra en la figura 3.8. Se observa un descenso de la curva de absorción al aumentar el tiempo de polarización de la muestra. La comparación del coeficiente de absorción con el inicial, cambia continuamente hasta que alcanza la saturación después de un tiempo de 60 minutos de polarización.



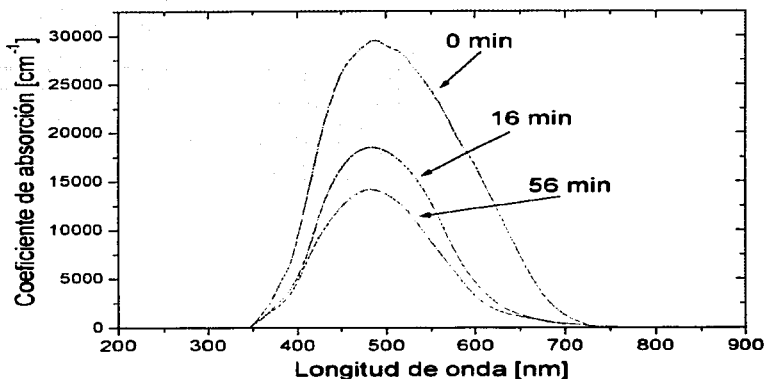


Figura 3.8. Evolución de la absorción óptica en función del tiempo de polarización de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 (fase lamelar).

La absorción disminuye debido a que inicialmente los dipolos de DR1 tienen una orientación azarosa sobre el plano de la película. Al aplicar el campo eléctrico Corona perpendicular a este plano, las moléculas son orientadas en la misma dirección perpendicular al plano. El campo eléctrico  $E$  de la luz que alcanza la muestra durante la mediciones de absorción (que está contenido dentro del plano de la película) encuentra menos dipolos transversales conforme son orientados, por ello la absorción disminuye cuando se incrementa el tiempo de polarización. Utilizando la información de la figura 3.7, se calculó el parámetro de orden con la siguiente ecuación [82]:

$$\rho = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0} \quad (3.1)$$

donde  $A_{\perp}$  ( $A_0$ ) es el coeficiente de absorción después (antes) de la polarización. Los resultados correspondientes se observan en la figura 3.8. Este comportamiento es debido a la saturación de la polarización que sigue una ecuación de Langevin-Debye. Los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a esta ecuación, como lo muestra la figura 3.9 (línea continua). La orientación molecular se verifica por el incremento en el parámetro de orden como función del tiempo de polarización. La figura indica una saturación después de una hora de polarización con un valor de eficiencia del 55%, indicando que existe una polarización asintótica de las moléculas. Este es el valor más alto hasta ahora reportado. La información correspondiente a películas amorfas preparadas en Francia también se muestra en la figura 3.9. Tenemos que el parámetro de

orden es 57% más alto en las películas mesoestructuradas, lo cual es debido a la estructura lamelar diseñada en las mismas.

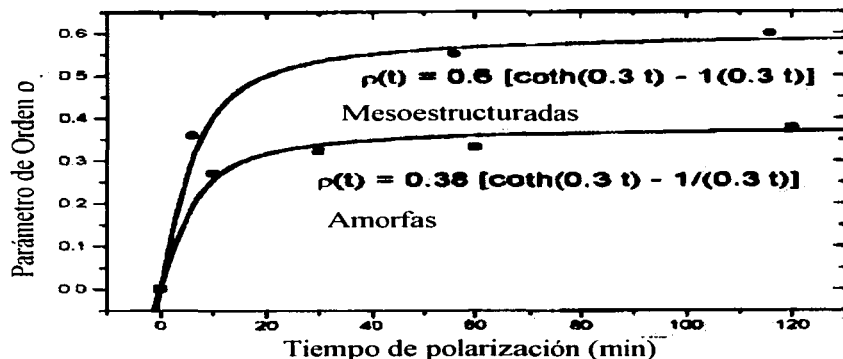


Figura 3.9. Evolución del parámetro de orden con el tiempo de polarización de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 (fase lamelar).

Los resultados de los estudios de fotoconductividad se muestran en la figura 3.10.

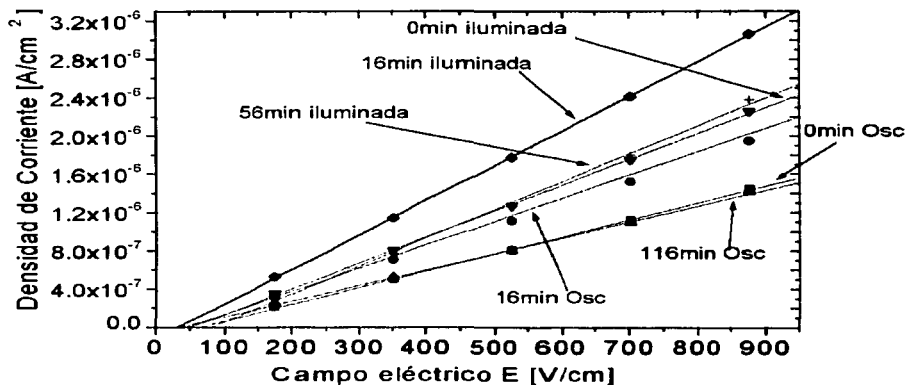


Figura 3.10. Curvas de corriente en la oscuridad e iluminadas con  $\lambda=633$  nm para diferentes tiempos de polarización de una película con la concentración molar de DR1:SDS:SiK=1:20:20 (fase lamelar).

Se calcularon los parámetros de transporte usando el procedimiento descrito en el apéndice F. Estos valores son reportados en la Tabla 3.3, se observa que son menores que aquellos obtenidos para cristales fotorrefractivos [83].

Tabla 3.3. Parámetros de transporte.

t (min)	DRI con carbazol		KNbO <sub>3</sub> :Fe	
	$\phi I_0$ (cm x10 <sup>-11</sup> )	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V x10 <sup>-11</sup> )	$\phi I_0$ (cm x10 <sup>-11</sup> )	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V x10 <sup>-11</sup> )
0	-6.63	0.23	850	23.38
6	-8.29	0.15	-	-
16	-3.87	0.46	-	-
56	-20.97	0.22	-	-
116	-19.54	0.16	-	-

Como se observa en la figura 3.10 la conductividad se incrementa con el tiempo de polarización alcanza un valor máximo, y después decrece. Esto se ilustra en la figura 3.11, que muestra la pendiente en función del tiempo de polarización. Esto nos indica que existe un tiempo de polarización óptimo de aproximadamente 35 minutos que produce una respuesta fotoconductiva máxima tanto en la conductividad en la oscuridad como bajo iluminación. Hemos observado el mismo resultado varias veces. Los datos experimentales fueron ajustados con una ecuación gaussiana (líneas continuas). Considerando los argumentos de Takimoto [84] quienes han trabajado con sulfuro de oligo-p-fenileno, ellos observaron que las cargas fueron transportadas más fácilmente en dirección perpendicular al eje de la cadena molecular que a lo largo del eje, esto explica el incremento en la fotoconductividad con la polarización. De acuerdo con estos autores, cuando las moléculas son orientadas perpendicularmente al plano de la película, las nubes de carga de los electrones  $\pi$  en las moléculas, están más próximos para tener mayor oportunidad de pasar de una molécula a otra, por lo cual se incrementa la fotoconductividad.

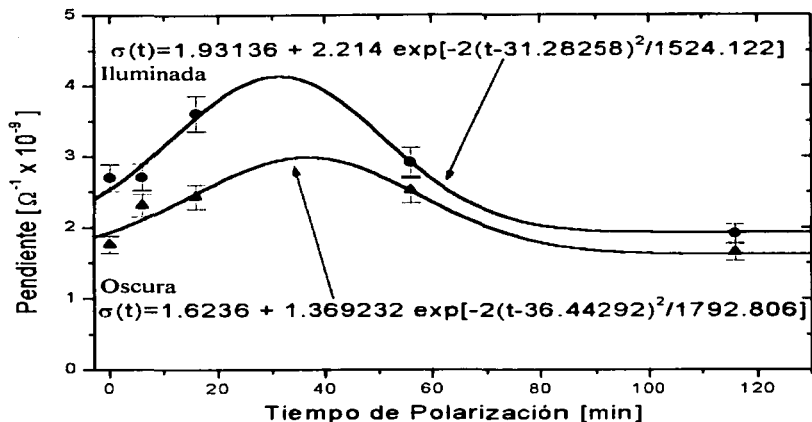


Figura 3.11. Curvas de la pendiente de la corriente en la oscuridad y bajo iluminación para diferentes tiempos de polarización.

#### d) Análisis

Las películas delgadas mesoestructuradas preparadas con SDS presentan una estructura lamelar con alto ordenamiento, esto es, capas de surfactante y de sílica alternando (planos). El espaciamiento entre capas consecutivas es de  $\sim 42 \text{ \AA}$ .

La absorción disminuye por la orientación azarosa de los dipolos de DR1 sobre el plano de la película. El campo aplicado perpendicularmente a este plano por efecto Corona orienta las moléculas de DR1 en la misma dirección. 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 una orientación azarosa sobre el plano de la película. Al aplicar el campo de polarización los dipolos tienden a orientarse en la dirección de este campo, el cual es normal a la superficie de la película. El campo eléctrico de la luz que incide sobre la película al medir su absorción (sobre el plano de la misma) “observa” menos dipolos transversales cuando estos se van orientando, por esta razón disminuye la absorción con el incremento del tiempo de polarización. El cambio en la absorción con el tiempo de polarización sigue una curva de Langevin—Debye.

La orientación molecular también es verificada por el incremento del parámetro de orden con el tiempo de polarización. El comportamiento de saturación exhibido por el parámetro de orden  $\rho$  resulta en extremo similar al proceso de polarización descrito por el modelo de Langevin—Debye, en el cual se supone un conjunto de moléculas esféricas que interactúan muy débilmente entre ellas. Se supone que las moléculas están dotadas de

un momento dipolar permanente  $\mathbf{p}_0$  (debido a 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  $\mathbf{E}$ , 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 el campo 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:

$$\mathbf{P} = N \mathbf{p}_m \quad (3.2)$$

donde  $N$  es el número total de moléculas por unidad de volumen presentes y  $\mathbf{p}_m$  es el momento dipolar molecular promedio. La probabilidad de encontrar a una molécula con energía  $E$  está dada por el factor de Boltzmann

$$\frac{e^{-E/kT}}{\int e^{-E/kT} d\Omega} \quad (3.3)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Entonces, si el sistema se encuentra a una temperatura  $T$  y como  $E = -p_0 E \cos \theta$  es la energía potencial de los dipolos en presencia del campo eléctrico externo, el momento dipolar promedio efectivo a lo largo de  $E$  resulta ser

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle = \frac{\int p_0 \cos \theta e^{p_0 E \cos \theta / kT} d\Omega}{\int e^{p_0 E \cos \theta / kT} d\Omega} \quad (3.4)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $kT$  es la energía térmica del sistema. La integración sobre el ángulo sólido  $\Omega$  es resultado de considerar todas las posibles orientaciones de los dipolos. Si en la ec. (3.2) se hace  $x = p_0 E / kT$ , las ecuaciones dan una ecuación de Langevin:

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle = p_0 \left[ \coth x - \frac{1}{x} \right] \quad (3.5)$$

cuya gráfica es ilustrada en la figura 3.12.

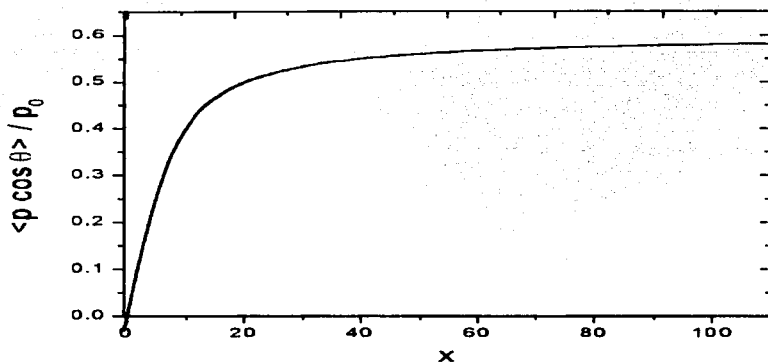


Figura 3.12. Gráfica de la ecuación de Langevin.  $x = p_0 E / kT$ .

El modelo de Langevin y Debye describe el comportamiento de un sistema de moléculas dipolares bajo la presencia de un campo eléctrico de polarización externo. Como lo indica la gráfica del parámetro de orden en función del tiempo de polarización (figura 3.9), hay un excelente ajuste mediante una ecuación de Langevin-Debye. El proceso de saturación ocurre al aplicar dicho campo eléctrico 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 a un determinado tiempo llegan a una configuración –un valor de la polarización total– estable. El tiempo de respuesta es afectado por la naturaleza de la matriz en que fueron encapsuladas 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 indicio de un proceso más eficiente. Los experimentos realizados nos dieron un valor de  $\rho$  igual a 0.6, el más alto que hasta el momento se halla reportado en la literatura. Este valor es el doble del reportado con datos obtenidos en películas delgadas amorfas preparadas en la École Polytechnique en Francia. Estas películas fueron preparadas por la técnica de centrifugado (*spin coating*) sin utilizar ningún surfactante que les proporcione algún tipo de estructura, y tienen un valor de saturación  $\rho \sim 0.38$ , indicando una eficiencia mucho menor. La eficiencia en las películas mesoestructuradas con DR1, SDS y carbazol (55%) es 57% mayor que la eficiencia de las películas amorfas preparadas también con DR1, SDS y carbazol. Esto significa que la estructura lamelar de

las películas templadas con SDS proporciona una configuración que favorece en extremo el proceso de polarización.

Sabemos que el transporte de carga en estas películas se da a través de saltos de electrones de molécula a molécula, efecto conocido como *electron hopping*. 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 los dipolos moleculares. Para comprender esto, consideremos que el vector de momento dipolar del DR1 define un eje, el cual se halla dentro del mismo plano que la molécula (figura 3.13). Pero el DR1 presenta también enlaces  $\pi$ , que aparecen como resultado de la hibridación de las funciones de onda correspondiente a los electrones de los átomos que constituyen la molécula. Por lo tanto, los electrones de un enlace  $\pi$  son electrones deslocalizados y pueden moverse con facilidad dentro de la molécula a la que pertenecen.

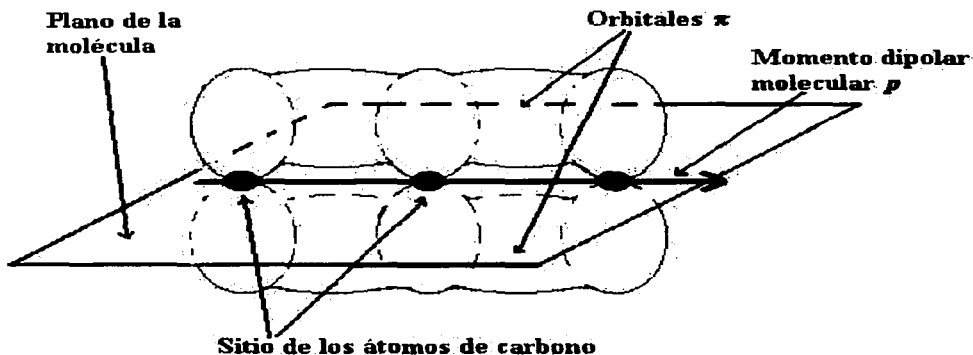


Figura 3.13. Representación, muy simplificada, de la molécula de DR1, mostrando los orbitales  $\pi$ -producto del traslape de las funciones de onda  $p_z$  - fuera del plano definido por el momento dipolar  $p$  de la molécula.

Otro factor importante 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 3.13. De esta forma, cuando los dipolos se orientan perpendicularmente al plano de la película por el efecto del campo de polarización, las nubes electrónicas  $\pi$  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  $\pi$  en ambas moléculas, un mayor traslape facilita los saltos de los 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. Esta orientación se da gradualmente, encontrándose a los dipolos mejor orientados cuando aumenta el tiempo de aplicación del campo de polarización, de acuerdo a lo interpretado en la figura 8.

Sobre la existencia de un tiempo óptimo de polarización (figura 3.11) para el cual la conductividad eléctrica es máxima podemos dar el siguiente argumento. Considérese la representación, en extremo simplificada, de la molécula de DR1 en la figura 3.14(a). El momento dipolar  $\mathbf{p}$  define un eje, y las nubes electrónicas de los enlaces  $\pi$  son perpendiculares a él. Para fines de esta representación, supóngase que las nubes electrónicas  $\pi$  son simétricas alrededor de un eje normal al momento dipolar, un "eje  $\pi$ ", de manera que la molécula se asemeja a una cruz, formada por el vector de momento dipolar y dicho "eje  $\pi$ ". Imagine ahora a dos de estas moléculas dentro de una película sol-gel mesoestructurada. En la figura 3.14(b) 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  $\theta_0$  y  $\theta_1$  con la horizontal, y el salto de electrones  $\pi$  de una a otra ocurre con cierta probabilidad, proporcional a la distancia  $d$  entre los extremos de sus respectivos ejes  $\pi$ . Hemos supuesto que el transporte de carga ocurre por *hopping*. Así, 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.

Ahora tomemos en cuenta 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 3.14(b), la configuración óptima para que se dé el *hopping* sería cuando el par se orienta verticalmente, esto es,  $\theta_0 = \theta_1 = 0$  (las nubes electrónicas  $\pi$  estarían más cerca que en cualquier otra configuración). Pero en general, la situación es diferente. Las moléculas no necesariamente comparten la coordenada  $x$ , pero pueden, como en la figura 3.14(b), encontrarse en posiciones  $(x_0, y_0)$ ,  $(x_1, y_1)$  arbitrarias. También sin perder generalidad, puede tomar  $(x_0, y_0) = (0,0)$ . En este caso, la configuración óptima para que ocurra el *hopping* no es la orientación vertical de los dipolos. En cambio, existen ángulos  $\phi_0$  y  $\phi_1$  (figura 3.14c), dependientes de las posiciones relativas de ambas moléculas, para las cuales las nubes  $\pi$  están más ceca una de otra.

Los parámetros de transporte de carga calculados para las películas, Tabla 3.3, resultaron tener magnitudes cien veces menores a los encontrados en otros materiales fotorrefractivos, como el cristal  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ . 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,  $\phi_{I_0}$  es directamente proporcional a  $(h_\nu - h_\nu)$ , la diferencia entre las ordenadas al origen de las rectas en la gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico (EvsJ) en la oscuridad y bajo iluminación. La ordenada al origen de una recta en la gráfica de 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,  $\phi_{I_0}$  es una medida de que tan fotovoltaico es el material. Análogamente,  $\phi_{I_0}$  es directamente proporcional a  $(m_\nu - m_\nu)$ , la diferencia entre las pendientes de las rectas en la gráfica de EvsJ en oscuridad y bajo iluminación. La



pendiente de una recta en la gráfica de  $EvsJ$  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,  $\phi\mu\tau$  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 fotorrefractivos 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 fotorrefractiva importante.

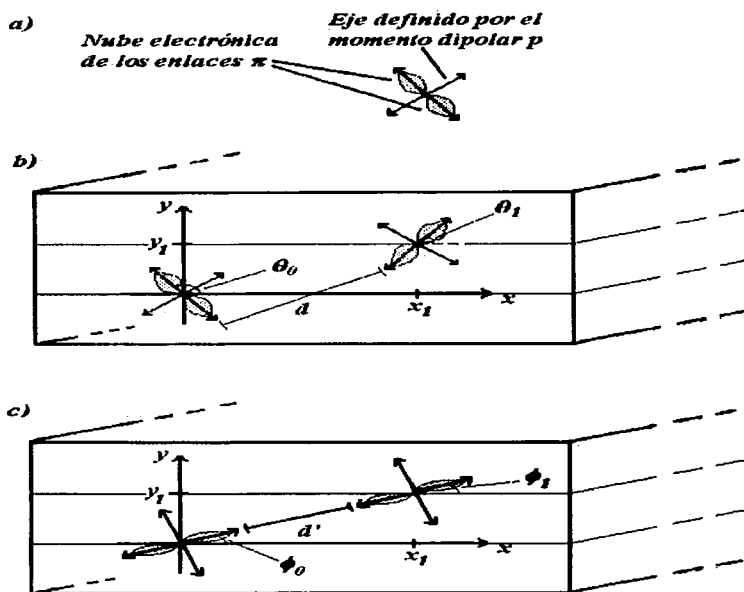


Figura 3.14. (a) Representación simplificada de una molécula DR1. El momento dipolar  $p$  es normal a la nube electrónica  $\pi$ . (b) Corte transversal de la película sol-gel dopada con DR1, mostrando dos moléculas del compuesto. Sus momentos dipolares tienen orientaciones arbitrarias, y hay una distancia  $d$  entre sus nubes  $\pi$ . (c) El campo de polarización orienta las moléculas en una dirección preferencial. Durante el proceso de orientación, la separación entre las nubes  $\pi$  cambia y puede llegar a un valor mínimo  $d'$ .

## e) Conclusiones

La fotoconductividad en las películas mesoestructuradas contaminadas con DR1 y carbazol es sensible a la polarización. Los parámetros de conductividad son menores en dos órdenes de magnitud comparados con aquellos de los cristales fotorefractivos. El incremento en la conductividad con la polarización se explica al considerar los saltos de los electrones  $\pi$  cuando las moléculas son orientadas perpendiculares al plano de la película. En estas moléculas al ser orientadas perpendiclarmente al plano de la película, las nubes de carga de los electrones  $\pi$  están más cerca, y el salto de una molécula a otra es más fácil, por ello se incrementa la conductividad. Se encontró además una polarización óptima, correspondiente a un tiempo de polarización de una hora.

### 3.1.3 Películas delgadas usando carbazol, Disperse Red 1(DR1) con fase hexagonal (CTAB)

Como se señaló anteriormente, se estudiaron películas delgadas con fase lamelar (SDS) usando las técnicas de efecto corona y fotoconductividad. La siguiente etapa era preparar películas con estructura hexagonal (tubos), DR1 y carbazol para investigar los mecanismos de transporte de carga y compararlos con aquellos de las películas con estructura lamelar. Sin embargo, al preparar las películas con 3.5 wt% de CTAB y 0.5 g de carbazol, encontramos que la fase hexagonal característica de películas delgadas con 3.5 wt % de CTAB había sido modificada a lamelar. Al reducir la cantidad de carbazol, las películas recuperaron la fase hexagonal. Para entender esta transformación, se estudiaron varias moléculas cuya estructura molecular es muy semejante a la del carbazol. Se encontró una segunda molécula, difenilamina que produce el mismo efecto que el carbazol. Ambas moléculas poseen el mismo enlace -NH. Otro hallazgo importante de esta investigación fue que el solvente THF tiene un efecto similar al carbazol, cambiando la fase hexagonal a mixta. Estos resultados son mostrados a continuación.

Esta sección se divide en dos secciones. En la primera sección se describe el efecto del solvente (en particular del THF y el benceno) en la mesofase de las películas delgadas con 3.5 wt% de CTAB. La segunda sección se dedicó a describir el efecto de las moléculas dopantes orgánicas en la mesofase de las películas con 3.5 wt% de CTAB.

#### a) Solventes que modifican la estructura en películas delgadas mesoestructuradas

Se ha reportado en la literatura que el solvente tetrahydrofuran (THF) modifica la fase hexagonal a una fase lamelar bien definida en polvos, usando una razón  $r = 20$  al 30 % (donde  $r$  es el porcentaje de solvente agregado en la solución micelar). Esto nos motivó a estudiar su efecto pero en películas delgadas. Para examinar el efecto del solvente THF en la formación de la mesoestructura en películas delgadas sol-gel, se prepararon varias soluciones con diferentes concentraciones de THF, sin añadir ninguna molécula dopante orgánica.

## Preparación de las muestras

Se limpiaron los sustratos de silica usando el proceso anteriormente descrito en la sección 3.2.1 (a). A continuación se describe la preparación de cada solución.

**Solución con THF:** Para examinar el efecto del solvente THF en la formación de la película, se prepararon los razones molares de CTAB:THF (1:25-109). La Tabla 3.4 muestra los volúmenes relativos de etanol y THF añadidos a la solución, y el tipo de estructura que se obtuvo en las películas. Definimos  $r$  como el porcentaje de solvente agregado en la solución micelar.

Tabla 3.4. Cambios estructurales producidos por el THF

Vol EtOH	Vol (THF)	CTAB:THF	espaciamiento (H)	espaciamiento (L)	Mesofase	$r$
(ml)	(ml)	Mole ratio	A	A		
19.7	5	1:25	33.6		Hexagonal	18%
17	7.7	1:41	31.3	25.4	Mixta	28%
7.7	17	1:84	32.2	26.0	Mixta	60%
3	21.7	1:109	35.6	25.2	Mixta	75%

El benceno es otro solvente que se añadió en la solución con carbazol para probar la eficiencia del mismo al cambiar la fase hexagonal a lamelar. La literatura reporta que el benceno modifica la fase hexagonal a lamelar también, pero en polvos [8]. Esto no se obtuvo en películas delgadas.

**Solución con Benceno:** Para las películas preparadas con benceno sin moléculas dopantes orgánicas, la composición de la solución fue modificada para obtener películas de alta calidad. Se utilizaron 5 ml de A2<sup>+</sup>, 0.2 ml de agua destilada, y 0.6 ml de HCl (0.07 N) para preparar una solución la cual fue agitada por 15 minutos, después se agregó etanol. Se añadió el 3.5 wt% de CTAB a esta solución, y el benceno. En la mayoría de los experimentos una razón molar de benceno: CTAB=30:1 fue utilizada, ver la Tabla 3.5.

Table 3.5. Cambios estructurales producidos por el Benceno

CTAB:Benceno	espaciamiento (A)	espaciamiento (cal.)* (A)	Mesofase	$r$
Razón molar				
1:0	37.8		Hexagonal	0%
1:4	34.8	28	Hexagonal	3%
1:10	35.6	31.8	Hexagonal	7%
1:20	35.1	30.1	Hexagonal	13%

\*: Después de ser calcinada la película a 500° por 4 horas.

La deposición de la película se hizo mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating). Todas las películas fueron extraídas a una velocidad de 3.55 cm/min. La estructura de las películas se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) a ángulo alto y bajo utilizando el equipo descrito anteriormente.

## Resultados.

En la figura 3.15(a) se muestra la estructura típica de la fase hexagonal de una película delgada de silica, la cual es reportada en la literatura para el 3.5 wt % de CTAB añadida a la solución con un pH=5. La fase hexagonal se identifica con la presencia de los picos característicos (100) y (200). Para el pico de primer orden el *espaciamiento* es de 39.8 Å.

La figura 3.15(b) muestra el espectro de difracción de rayos X de la película con CTAB:THF=1:84 o 60 wt% de THF agregado a la solución. La película posee una estructura mixta, entre hexagonal y lamelar. Al variar la cantidad de THF nunca se obtuvo la fase lamelar pura. La fase hexagonal se identifica con la presencia de los picos (100) y (200). El pico (100) en la posición  $2\theta=2.77^\circ$  tiene un *espaciamiento* de 31.9 Å. No se observa el segundo pico característico de esta fase (Figura 3.15a). La fase lamelar es identificada por la presencia de algunos picos de difracción que han sido indexados como (001), (002), ..., (008), la separación promedio entre picos adyacentes es de  $3.44^\circ$ . Este ordenamiento de un gran número de picos de difracción ha sido reportado en películas con fase lamelar mesoestructuradas utilizando el surfactante SDS [5]. El pico en  $2\theta=38.13^\circ$  tal vez sea otro ordenamiento molecular. En las otras concentraciones, los espectros de rayos X son muy similares al de la figura 3.15(b).

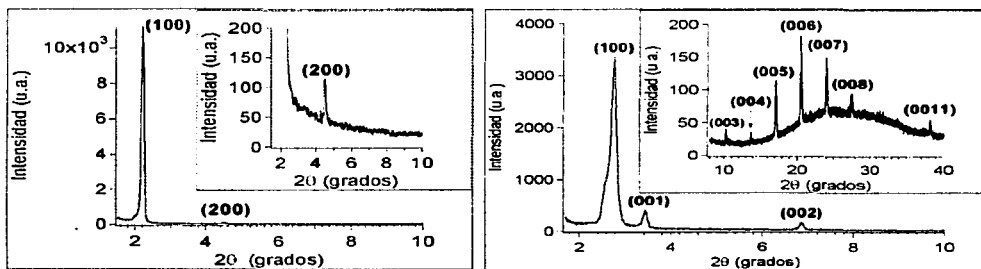


Figura 3.15. (a) Espectro de rayos X de una película de silica con 3.5 wt CTAB. No se agregó THF a la solución. (b) Espectro de rayos X de una película de silica con razón molar de CTAB:THF=1:84.

La figura 3.16 corresponde a la razón molar de CTAB:benceno=1:20. La mesoestructura es claramente hexagonal, para comprobar esto, la película fue calcinada a una temperatura de 400 °C por 4 horas, lo cual provoca un corrimiento de los picos (100), (200) característicos de la fase hexagonal bien definida en la estructura de la película, pero sin que se pierdan, como si ocurre en la fase lamelar después de calcinar.

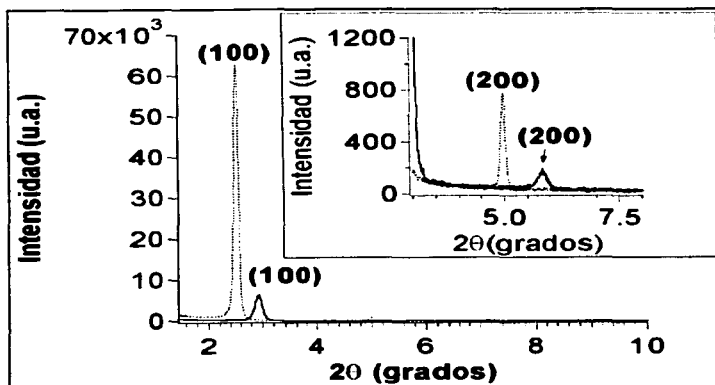


Figura 3.16. Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con razón molar de CTAB:benzoceno=1:20, antes (línea sólida) y después (línea punteada) de ser calcinada la película.

## b) Aditivos Orgánicos que modifican la estructura en películas delgadas mesoestructuradas

### Preparación de las muestras

Inicialmente se asumió que el carbazol es el principal responsable de esta modificación en la mesoestructura de la película, aunque el solvente THF logra un efecto similar, pero parcial. Para investigar la causa de este cambio se utilizaron otras moléculas dopantes orgánicas con una estructura similar a la del carbazol, éstas se muestran en la figura 3.17. A continuación se explica la preparación con cada molécula. La Tabla 3.6 muestra todas las concentraciones preparadas con los solventes antes estudiados.

Se preparó una solución estándar con 3.3 ml de la solución básica  $A2^{2+}$ , a la cual se agregó 0.1 ml de agua destilada, 0.4 ml (0.07 N) de ácido clorhídrico (HCl). Esta solución se agitó por 10 minutos. La reacción de hidrólisis se realizó bajo condiciones ácidas agregando 17 ml del solvente tetrahydrofuran (THF) para disolver la molécula dopante. Esta cantidad se mantuvo constante. Esta preparación es la que se utilizó con todas las demás moléculas.

**Solución con carbazol:** La cantidad de carbazol añadido a la solución estándar varió entre 0.05g-0.5g (0.01-0.10 M o CTAB:carbazol=1:0.1-1.2) y finalmente se agregó el 3.5 wt % de CTAB (0.82-0.91 g, o 0.081-0.088 M, dependiendo de la cantidad de carbazol utilizada). La concentración molar final de los constituyentes fue: 1 TEOS:22.5 EtOH: 5

H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.32-0.35 CTAB:0.042-0.42 carbazol. La solución final fue agitada por 2 horas.

*Solución con fluoreno:* A la solución estándar se agregó la cantidad 0.1-0.5 g de fluoreno (0.02-0.11 M) y 3.5 wt% de CTAB (0.83-0.84 g, o 0.082-0.083 M). La concentración molar final de los constituyentes fue: 1 TEOS:22.5 EtOH: 5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.32-0.33 CTAB:0.085-0.42 fluoreno.

*Solución con difenilamino:* A la solución estándar se agregó la cantidad 0.075-0.5 g de difenilamino (0.02-0.10M) y 3.5 wt% de CTAB (0.82-0.84 g, o 0.081-0.083 M). La concentración molar final de los constituyentes fue: 1 TEOS:22.5 EtOH: 5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.32-0.33 CTAB:0.063-0.42 difenilamino.

*Solución con difenilmetano:* A la solución estándar se agregó la cantidad 0.5-0.8 g de difenilmetano (0.10-0.17 M) y 3.5 wt% de CTAB (0.9-1.08 g, o 0.087-0.104 M). La concentración molar final de los constituyentes fue: 1 TEOS:22.5 EtOH: 5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.35-0.42 CTAB:0.42-.067 difenilmetano. Además, algunas soluciones con 0.2-0.4 g de difenilmetano y 3.5 wt% de CTAB (0.51-0.57 g, o 0.085-0.095 M) en 5 ml de THF fueron preparadas para examinar el efecto de cantidades pequeñas de THF en la mesofase de la película. En estos casos, las proporciones molares finales de los constituyentes fueron 1 TEOS:22.5 EtOH: 5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:8.7 THF:0.15-0.18 CTAB:0.17-0.34 difenilmetano.

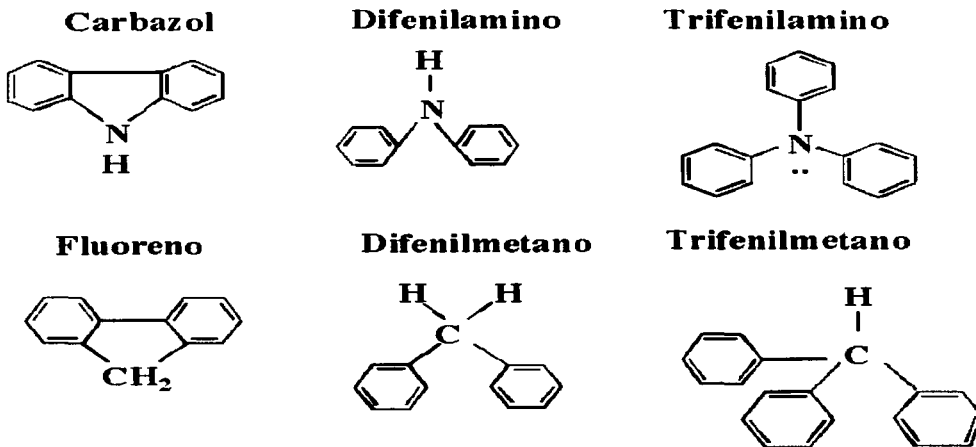


Figura 3.17. Estructura molecular de aditivos orgánicos similares al carbazol.

La deposición de película se hizo mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating) (Apéndice H). Todas las películas fueron extraídas a una velocidad de 3.5 cm/min. La estructura de las películas se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) a ángulo alto y bajo, utilizando el difractómetro de rayos X Siemens D500 descrito anteriormente.

Tabla 3.6. Concentraciones molares de CTAB: Aditivo orgánico. Comparación de las películas y mesofases obtenidas. H: Hexagonal, L: Lamelar.

Aditivo	Aditivo	CTAB:Aditivo	Vol THF	espaciamento (H)	espaciamento (L)	mesofase
	Peso (g)	Razón molar	(ml)	(A)	(A)	
Carbazol	0.05	0.1	17	29.6		Hexagonal
	0.08	0.2	17	30.3		Hexagonal
	0.17	0.41	17	35.3		Hexagonal
	0.18	0.43	17	34.0	32.4	Mixta
	0.2	0.5	17		30.46	Lamelar
	0.5	1.2	17		32.6	Lamelar
	0.3	0.62	20 (Benc.)		29.7	Lamelar
Difenilamino	0.075	0.18	17	34.4		Hexagonal
	0.15	0.36	17	32.2	30.7	Mixta
	0.3	0.76	17	32.0	30.7	Mixta
	0.5	1.2	17		30.6	Lamelar
Difenilmetano	0.4	1.6	5	33.85		Hexagonal
	0.5	1.2	17	32.7	26.5	Mixta
	0.8	1.6	17	34.4	26.2	Mixta
Trifenilamina	0.3	1	4	35.6		Hexagonal
	0.75	2.25	7.5	38.6		Hexagonal
	0.4	0.71	17	32.8	25.7	Mixta
	0.7	1.31	17	34.8	25.8	Mixta
Trifenilmetano	0.3	1.16	2	35.6		Hexagonal
	0.3	0.5	17	32.4	25	Mixta
	0.5	0.8	17	33.5	25.5	Mixta
	0.8	1.3	17	36	25.4	Mixta

## Resultados

La figura 3.18 muestra un espectro de difracción rayos X a ángulo alto y bajo para el carbazol en forma de polvo. El pico con valor de  $2\theta=9.3^\circ$  corresponde a la fase cristalina del carbazol, y aparece en todos los espectros de difracción de las películas preparadas con 3.5 wt% CTAB con fase lamelar. El carbazol posee una simetría ortorrómbica, del grupo espacial Pnam o Pn21, y sus parámetros de red son  $a=7.779$ ,  $b=5.722$ , y  $c=19.15$  Å. La estructura tiene 4 moléculas en la celda unitaria [85,86,87].

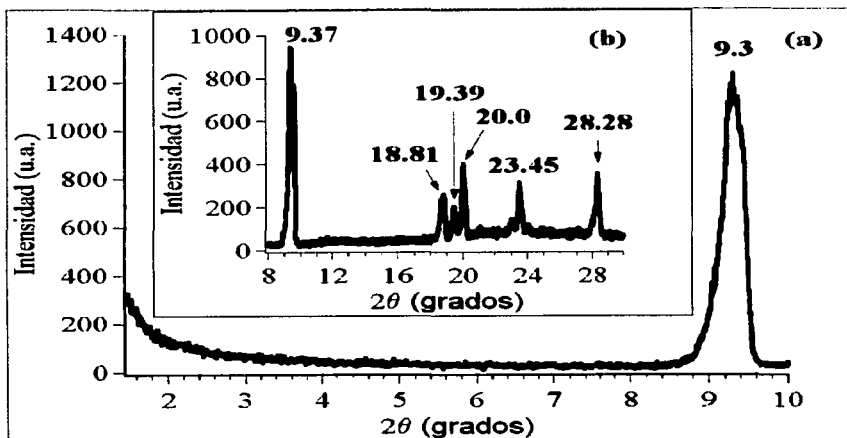


Figure 3.18. Espectro de difracción de rayos X del carbazol (polvo) a (a) ángulo bajo y (b) ángulo alto. En el espectro se identifica el pico característico en la posición  $2\theta = 9.3^\circ$  correspondiente a la estructura cristalina del carbazol. Este pico aparece en la misma posición en todos los espectros de difracción de las películas preparadas con 3.5 wt% CTAB con fase lamelar al incorporar el carbazol.

La figura 3.19 contiene los espectros de difracción de rayos X para las películas de sílica con 3.5 wt% CTAB para diferentes razones molares de CTAB:carbazol (ver Tabla 6). La figura 3.19(a) corresponde a la razón molar de CTAB:carbazol=1:0.1, se observa la fase hexagonal de la película que tiene un *espaciamiento* de 37.4 Å, y los picos indexados (100), (200). A la razón molar de CTAB:carbazol=1:0.41 (figura 3.19b), el espectro de difracción de rayos X indica que la mesoestructura sigue siendo hexagonal. La transición a la fase lamelar empieza con la adición de una cantidad ligeramente mayor de carbazol a la solución, como se observa en la figura (3.19c) con una razón molar de CTAB:carbazol=1:0.43. En este espectro se aprecia que la mesoestructura de la película es mixta, aunque predomina la fase hexagonal debido a la intensidad del pico (100), el cual puede contener el pico (001) correspondiente a la fase lamelar en la posición de  $2\theta = 2.70^\circ$ . Esta posición se calculó tomando en cuenta el espaciamiento entre picos adyacentes (002),..., (0010) que es de 2.8° en promedio. La concentración más alta de carbazol corresponde a la razón molar de CTAB:carbazol=1:1.2. Intensos picos de orden superior pueden observarse indicando la presencia de una fase lamelar con alto ordenamiento. El *espaciamiento* para el pico (001) es de 32.6 Å, y el espaciamiento promedio entre picos adyacentes es de 2.75°. Estos valores difieren de los reportados en películas que tienen THF sin carbazol.



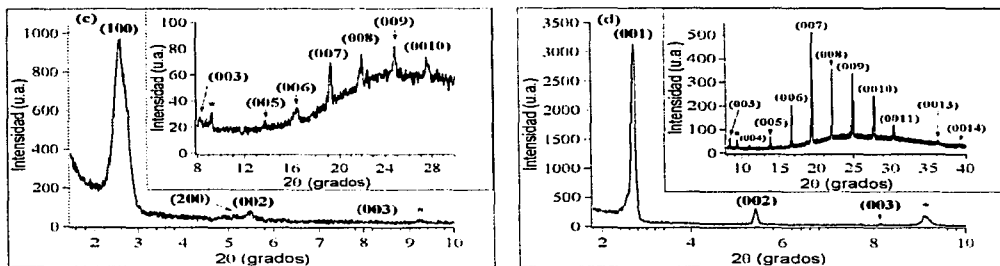


Figura 3.19. Espectro de difracción de rayos X en función del aumento de la concentración de carbazol. (a) Espectro DRX de una película con 3.5 wt% CTAB con una razón molar de CTAB:carbazol=1:0.2. (b) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:0.41. (c) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:0.43. (d) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:1.2. La marca \* indica el pico característico de la estructura del carbazol en polvo (figure 3.18).

Nuestro siguiente paso fue cambiar el solvente para comprobar si era el THF o el carbazol el responsable de esta modificación. El carbazol fue añadido a la solución con benceno (ver Tabla 3.6) y el espectro de difracción de rayos X reveló que la película tenía una estructura lamelar nuevamente, lo cual contrasta con la figura 3.12 que muestra la fase hexagonal al utilizar solo benceno. Este efecto se ilustra en la figura 3.20, donde se utilizó una razón molar de CTAB:carbazol=1:0.62 (o CTAB:benceno=1:82). El *espaciamiento* para el pico (001) es de 29.7 Å, y el *espaciamiento* promedio entre picos adyacentes es de 2.75°, estos valores son similares a los obtenidos con las películas con carbazol y THF como solvente.

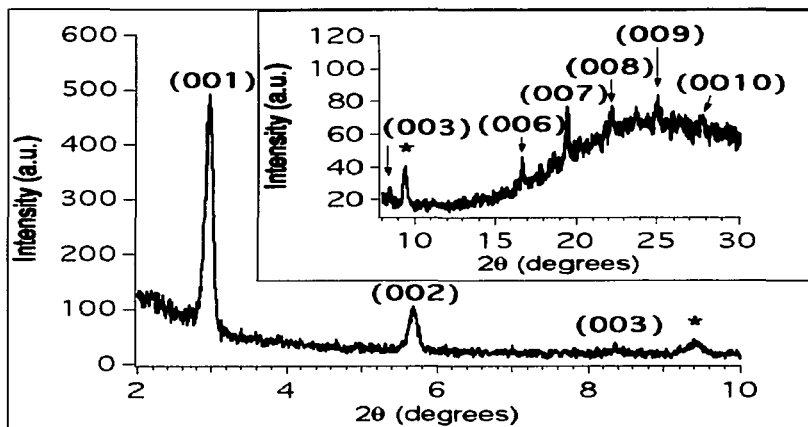


Figura.3.20. Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con razón molar de CTAB:carbazol=1:0.62 usando 20 ml de benceno como solvente a ángulo bajo. El recuadro corresponde al espectro de difracción de rayos X a ángulo alto de la misma película delgada.

El difenilamino tiene una estructura similar al carbazol. Ambas moléculas poseen el grupo  $-\text{NH}$ , pero la ausencia del enlace C-C entre los anillos fenil permite que la molécula no sea plana (figura 3.18). La Tabla 3.6 muestra las concentraciones molares estudiadas y el tipo de mesofase formada en las películas. A bajas cantidades de difenilamino, la mesofase en la película es hexagonal. Al aumentar la cantidad de aditivo orgánico a CTAB:difenilamino=1:0.36 (figura 3.21a), el espectro de rayos X sugiere una fase mixta en las películas. Los picos de difracción de las fases hexagonal y lamelar están asociados con la serie de picos (100) y (001), respectivamente. Este resultado para la razón molar de CTAB:difenilamino indica que la transición de hexagonal a lamelar empieza a ocurrir. El *espaciamiento* para el pico (001) es de 30.7 Å, y el *espaciamiento* promedio entre picos adyacentes es de  $2.89^\circ$ .

Las películas con otras concentraciones de difenilamino presentan esta fase mixta también. Incluso en la concentración de CTAB:difenilamino=1:0.76, aunque los picos de la fase lamelar son más intensos. Una estructura lamelar completa es observada para la razón molar de CTAB:difenilamino=1:1.2 (figura 3.21b). El *espaciamiento* para el pico (001) es de 30.6 Å, y el *espaciamiento* promedio entre picos adyacentes es de  $2.89^\circ$ .

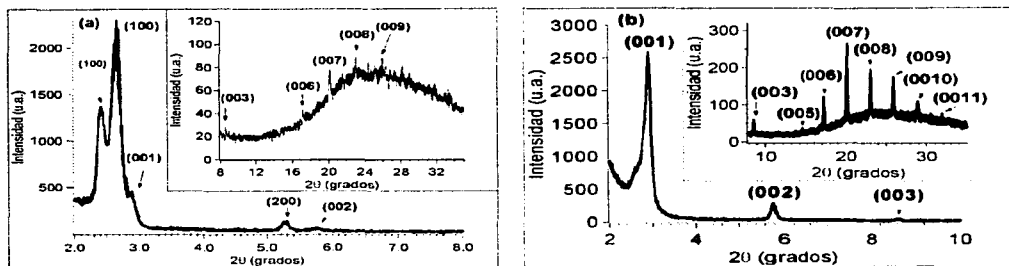


Figura 3.21. (a) Espectro de difracción para una película con CTAB:difenilamino=1:0.36, fase mixta. (b) Espectro de difracción para una película con CTAB:difenilamino=1:1.2, fase lamelar.

Otros aditivos orgánicos de estructuras similares han sido estudiados. El difenilmetano contiene dos anillos fenil como el carbazole, mientras el trifenilamino y el trifenilmetano tienen tres anillos fenil y una estructura tetrahedral. El efecto en la estructura al usar estos aditivos orgánicos es muy similar; todas las películas tienen una fase mixta, lamelar-hexagonal. Cuando la cantidad de THF agregado a la solución es baja, las películas muestran una estructura hexagonal aun cuando una gran cantidad del aditivo orgánico es añadida. Inicialmente no fue claro si la formación de la fase lamelar fue producido por el THF o por el aditivo orgánico. Pero al comparar los espectros de difracción de la fase mixta de las películas dopadas con estas moléculas con aquellos de las películas preparadas con THF se observa una gran similitud entre ambos. La única diferencia es la presencia del pico (200) de la fase hexagonal. Por lo tanto la fase lamelar es debida a la presencia del THF y no a la presencia de las moléculas dopantes, éstas no modificaron la mesofase.

### Análisis

La incorporación de moléculas dopantes dentro de las películas delgadas sol-gel mesoestructuradas se ha logrado para obtener propiedades deseables en estos materiales. Los dopantes son típicamente moléculas que contienen metales para aplicaciones en catálisis. Las moléculas luminiscentes se utilizan en estudios ópticos como los de transferencia de energía o en sistemas láser. A menudo, la molécula es insoluble en la solución inicial para formar la película, requiriéndose un solvente. La elección de solventes es limitada ya que el solvente no debe disolver solo la molécula dopante, también debe ser miscible dentro de esta solución inicial que contiene alcohol, agua y el tetraalcoxy; sin producir la gelación de los silanos y sin afectar la calidad de la película o el ordenamiento en la estructura. Dos solventes recomendados son el THF y el benceno, en cambio hay solventes no recomendables como el dietiléter, tolueno y diclorometano. La mayoría de las moléculas dopantes (incluyendo las estudiadas en este trabajo) son

insolubles en una solución moderadamente polar pero son muy solubles en benceno no polar o THF ligeramente polar.

Las películas delgadas mesoestructuradas que son templadas por CTAB exhiben estructuras que son dependientes de la concentración del surfactante utilizado en la solución.

Se han reportado diferentes estructuras que incluyen la hexagonal (2.5 wt% CTAB), cúbica (4.2 wt% CTAB), y lamelar (5.0 wt% CTAB) [51]. La figura 3.22 ilustra las mesofases lamelar y hexagonal 2-D correspondientes a los surfactantes SDS y CTAB, y sus patrones de difracción de rayos X, respectivamente. Las películas contienen dopantes orgánicos y solventes que son utilizados en el proceso de formación de las película. Estas estructuras poseen constantes de celdas unitarias ligeramente diferentes.

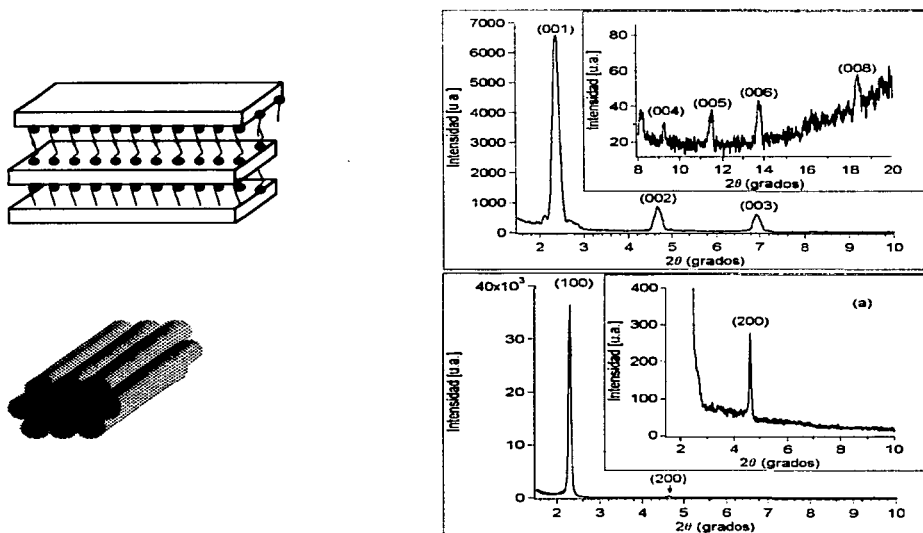


Figura 3.22. Esquematización de las mesofases y estructuras lamelar y hexagonal 2-D. También se observan sus correspondientes patrones de difracción. El patrón de la parte superior es la fase lamelar obtenida en una película preparada con 1.5 wt% de SDS. El patrón de difracción inferior corresponde a la fase hexagonal de una película preparada con 3.5 wt% de CTAB.

Sorpresivamente, un cambio relativamente pequeño en la cantidad de carbazol, una molécula orgánica luminiscente, origina un dramático cambio e fase. Antes de añadir

el carbazol, una estructura mixta se presenta en las películas debido a la presencia del solvente THF.

En las películas delgadas mesoestructuradas preparadas con 3.5 wt% de CTAB y una concentración de CTAB:carbazol= 1:0.1, la mesofase es totalmente hexagonal, de tubos (con o sin DR1). Al incrementar esta razón molar a CTAB:carbazol=1:0.41 con la misma cantidad de CTAB, la mesofase en la película es aún hexagonal. Sin embargo, cuando se incrementa ligeramente a 1:0.43, se presenta una fase lamelar parcial, y a la razón molar de 1:0.5 es completamente lamelar.

El cambio de la mesofase de la película de hexagonal a lamelar es acompañada por un cambio en el espaciamiento de la red de la mesoestructura cuando la concentración de carbazol se incrementa, el espaciamiento del pico (100) para la fase hexagonal se incrementa de 29.6 a 35.3 Å al incrementar la razón molar de CTAB/carbazol de 1:0.1 a 1:0.41. La transformación de la mesofase a lamelar disminuye el espaciamiento de la red. El pico (001) para la fase lamelar cae dentro del intervalo de 29.5-32.5 Å. La fase mixta posee el mayor espaciamiento.

La transformación completa de la mesoestructura de las películas de hexagonal a lamelar es mucho más gradual para la solución THF- difenilamino. Al añadir cantidades muy pequeñas de difenilamino en la solución, la mesofase resultante en la película es hexagonal. Se obtuvieron diversas fases mixtas intermedias a las razones molares de CTAB:difenilamino=1:0.36-1:0.76, finalmente a la razón de 1:1.2 se observa un fase totalmente lamelar. Por lo tanto, el carbazol es un modificador de la estructura más eficiente que el difenilamino.

Este cambio de la mesofase por la adición de moléculas dopantes está relacionado con cambio geométricos que gobiernan la formación de las micelas. La razón del tamaño entre la cabeza (headgroup) polar y la cola hidrofóbica determina la solubilidad de las moléculas del surfactante en solución acuosa y su comportamiento de agregación. El parámetro conocido como parámetro de empaquetamiento [107,108] proporciona un criterio empírico para predecir la forma que los agregados de un surfactante determinado adoptarán. El parámetro de empaquetamiento  $P$  está dado por:

$$P = \frac{v}{a \cdot l} \quad (3.6)$$

donde  $v$  es el volumen ocupado por la parte hidrofóbica de la molécula anfifílica,  $l$  es la longitud crítica de la conformación totalmente extendida y  $a$  es la sección transversal óptima ocupada por la cabeza (headgroup) anfifílica en la interfase agua-agregado. Ambos parámetros  $l$  y  $v$  pueden ser calculados para una cadena de hidrocarburos saturados de  $n$  átomos de carbono usando las ecuaciones de Tandford [109]:

$$\begin{aligned} l &= (1.5 + 1.265n) \text{ \AA} \\ v &= (27.4 + 26.9n) \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Los valores específicos de  $P$  están asociados con micelas esféricas ( $P < 0.33$ ), micelas tipo gusano ( $0.33 < P < 0.5$ ), vesículas ( $0.5 < P < 1$ ), bicapas planas ( $P = 1$ ), y micelas invertidas ( $P > 1$ ).

La transformación de la mesofase de hexagonal a lamelar es el resultado de la reducción de la curvatura micelar cilíndrica a una estructura plana más alargada inducida por la incorporación de las moléculas del solvente en el interior hidrofóbico de la micela. Por ejemplo, añadiendo diversas cantidades de un soluto orgánico (benceno o hexanol) a la solución durante la preparación de cristales líquidos de silicato-CTAB con pH alto (pH=12.5) se modifica la estructura [88]. Los cristales líquidos de silicato-CTAB con morfología hexagonal fueron formados utilizando una pequeña cantidad o casi nada de benceno (una razón molar de CTAB/benceno de 1:2.3 o menos). A una concentración alta de benceno (CTAB/benceno=1:3.5) o añadiendo alcoholes en cadena como hexanol (CTAB/hexanol=1:1.3), se producen fases lamelares. Este resultado fue atribuido al hinchamiento de las regiones hidrofóbicas de los agregados, permitiendo una curvatura reducida de las interfaces del agregado hidrofóbico-hidrofílico [107,108]. En términos de los valores del parámetro  $P$  durante la transformación de fase,  $P$  deberá incrementarse de  $1/3 < P < 1/2$  a un valor cercano a 1.

En este estudio de la formación de película delgadas mesoestructuradas hay dos aditivos orgánicos en la solución: una molécula luminiscente que es añadida como dopante y un solvente orgánico. El efecto del solvente fue examinado como experimento control. La explicación anteriormente dada sobre el origen de la transformación de fase de hexagonal a lamelar por la incorporación de moléculas dopantes dentro del interior de la parte hidrofóbica de las estructuras micelares formadas durante el proceso de formación de la película puede ser razonablemente aplicado a la incorporación de las moléculas del solvente. Sin embargo, la cantidad de benceno o THF que es necesaria para provocar tal efecto es mucho más alta para nuestra solución inicial ligeramente ácida. Por ejemplo, el THF es uno de los pocos solventes que puede cambiar la mesofase en polvos de sílica de una fase hexagonal a una lamelar cuando el porcentaje del solvente en la solución micelar es de 20-30% [91]. Sin embargo, en nuestro estudio de películas delgadas con THF, una transformación completa de la fase hexagonal a lamelar no fue observada, aun cuando el porcentaje es del 60-75%. Esto es verificado con los patrones de difracción de rayos X que muestran los picos de ambas fases, existiendo una gran porción de la fase hexagonal. Estos resultados sugieren que la cantidad de THF incorporada en la estructura micelar no es lo suficiente grande o el solvente no es lo suficientemente fuerte en la solución usada para la formación de la película.

Parte del origen por el cual el carbazol y el difenilamino pueden producir tal efecto al dirigir la estructuración de la película de una estructura hexagonal altamente ordenada a una estructura lamelar altamente ordenada puede ser atribuido a su incorporación dentro del interior micelar durante la formación de la película. Pero esta observación no es adecuada para explicar como otros aditivos orgánicos de estructura similar al carbazol (difenilmetano, trifenilamino, y trifenilmetano) no producen tal efecto. La forma de las moléculas dopantes juega un papel importante. Una molécula plana como el carbazol podría difundirse eficientemente dentro del interior de la micela, y afectar el arreglo de empaquetamiento de las moléculas del surfactante que se adaptarán a la estructura lamelar. Una molécula como el trifenilamino con una estructura molecular triangular piramidal puede no ser difundida efectivamente en el interior hidrofóbico porque su gran incorporación puede distorsionar el orden de empaquetamiento del surfactante y debilitar la estructura micelar. Así, este solvente no es eficiente para originar la modificación de la mesofase.

Además, el grupo -NH del carbazol y el difenilamino es importante. El carbazol y el difenilamino son aminos aromáticos y son básicos débiles. El grupo amino experimenta una formación de enlaces de hidrógenos con los grupos de silanos del marco de estructura (framework) de silicatos y su basicidad débil puede originar una condensación del TEOS ligeramente mayor. Cuando la forma micelar se ha transformado a una forma más plana y alargada necesaria para generar la fase lamelar, ocurre una condensación de silicatos ligeramente más rápida lo cual ocasiona que la red de silicatos inorgánica puede cerrarse sobre la mesoestructura de la película antes de darle oportunidad a las micelas de cambiar su forma para originar otras mesofases durante la formación de la película. Reportes recientes in situ de difracción de rayos X en películas de sílica-CTAB mesoestructuradas preparadas por dip-coating apoyan este argumento [105].

## **Conclusiones**

La estructura de alto ordenamiento de películas delgadas templadas con surfactantes es sensible a la adición de aditivos orgánicos y solventes polares. El efecto más notable es originado por el carbazol. Al incrementar la razón molar de surfactante a carbazol por solo unos cuantos centésimas de porcentaje (de 0.41 a 0.43) se provoca un cambio estructural de hexagonal 2-D a la melar con un alto grado de ordenamiento. Muchos dopantes requieren solventes para volverlos miscibles en la solución cuando la película es extraída. El solvente THF produce una fase mixta. El difenilamino, que es una molécula no plana similar al carbazol, es efectiva para cambiar la estructura. El origen de este cambio en la estructura de las películas es atribuido a dos efectos: a modificaciones en la forma de las micelas, y a efectos locales de las reacciones de reacción de hidrólisis y condensación provocadas por el grupo funcional amino aromático básico.

## **3.2 Películas Mesoestructuradas con surfactantes neutros (Copolímeros en bloque)**

Esta segunda sección se dedicará exclusivamente a los surfactantes neutros, que son los copolímeros en bloque, específicamente se estudiaron tres de ellos: Brij56, Brij58 y Pluronic F127.

Nuestro estudio se dividirá en dos partes, la primera ilustra el proceso de formación de las micelas al incorporar surfactantes neutros (Brij58 y Pluronic F127) en solución. Para ello se emplearon las técnicas de interferometría y dip-coating. Para detectar los cambios espaciales y temporales durante el proceso de deposición de la película sobre el sustrato se empleó una molécula prueba conocida como pirina. En la segunda parte se describe la preparación de las muestras, para lo cual se emplearon distintas recetas que permitieron obtener una fase cúbica o una fase hexagonal en las películas mesoestructuradas. Se muestran los espectros de difracción de rayos X de estos copolímeros en forma de polvo, para compararlos con los espectros de las películas preparadas con ellos, si no coinciden los picos, esto significa que se ha disuelto el copolímero en la solución, en la cual fue inmerso el sustrato, y la película depositada en éste posee la estructura detectada.

### 3.2.1 Formación de las micelas

En esta sección estudiamos la formación de las micelas y los cambios de composición del solvente usando las técnicas de interferometría y espectroscopía láser. Para esto, utilizamos una molécula de prueba llamada pirina cuya sensibilidad a la polaridad del medio que la rodea (solución) permite registrar la formación de la micela, el momento de su rompimiento y su participación para generar la estructura de la película. De esta forma se detectaron los cambios químicos y estructurales en la micela y la formación de la mesofase durante el proceso de extracción del sustrato mediante la técnica de dip-coating.

Se realizaron mediciones de la luminiscencia de la pirina, que fue incorporada en la solución en cada etapa del proceso de extracción (revisar sección 1.3 del capítulo 1).

#### a) Preparación de las soluciones

Se utilizaron sustratos de silicón, los cuales limpiados con una solución "piraña". A 7 gr de la solución A2\*\* (descrita previamente) se añadieron 19.4 ml de etanol, 1.4 ml de H<sub>2</sub>O, 38 µl de HCl (0.07 N) y el copolímero en bloque: 1g de Brij58 o 1g Pluronic F127. Se prepararon las soluciones con una razón molar de Brij58:pirina= 1:0.01 y PF127:pirina=1:0.1. También se preparó una solución sin surfactante como experimento control. El tiempo de agitación fue de 3 días para cada solución.

#### b) Luminiscencia de la pirina

Todos los experimentos fueron realizados a una temperatura de 19°C, por interferometría y espectroscopía láser, como se ilustra en la figura 3.23. El haz del láser de Ar<sup>+</sup> fue enfocado usando espejos de tal manera que llegara a la superficie del sustrato de silicio en el momento en que empezaba el proceso de dip-coating. La velocidad de extracción fue de 8 cm/min. Para poder observar el patrón de franjas que se forma sobre la superficie del sustrato se utilizaron un microscopio y una lámpara de Hg colocada a 45 °C. El haz reflejado desde el sustrato fue detectado por un monocromador simple. Esta señal es registrada por el OMA (Optical Multichannel Analyzer) para finalmente procesar la información en la computadora.

Este proceso se repitió para cada solución: sin surfactante, con Brij58 y con Pluronic F127. Primeramente se contó el número de franjas formada observadas sobre el sustrato para cada solución.

Después se tomó el espectro de luminiscencia de la pirina y resultó como el de la figura 1.19 del capítulo 1. Las variaciones en la intensidad de las banda vibrónica del pico III de la pirina fueron tomadas con respecto a la banda 0-0 (pico I). De este modo se calculó la razón  $R=III/I$  para distintas franjas. También se registró el espectro de luminiscencia de la solución con/sin surfactante y la pirina; y el espectro de una película ya seca. La figura 3.23 exhibe el valor de la razón R diferentes franjas, de la solución y de la película seca.



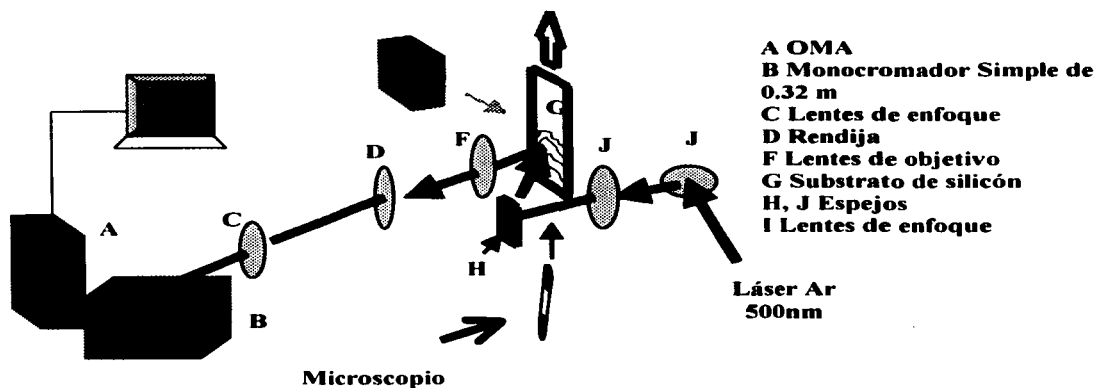


Figura 3.23. Dispositivo experimental que combina las técnicas de interferometría y espectroscopía láser para monitorear la formación de las micelas en la película.

La figura 3.24(a) corresponde a la solución sin surfactante, solo con pirina. Los valores son muy pequeños, esto significa que la molécula pirina esta en toda la solución dado que no hay ningún tipo de estructura. Se contaron 17 franjas. La figura 3.24(b) corresponde a la solución con Brij58:pirina= 1:0.01, se registraron tres valores altos; 1.65, 1.75, 1.5; y entre ellos aparecen valores muy bajos similares a los medidos en la figura 3.24(a) (sin surfactante). En este caso se registraron 14 franjas. En el caso de la solución con PF127:pirina=1:0.1 solamente se registró una vez un valor de 1.6, y se contaron 16 franjas.

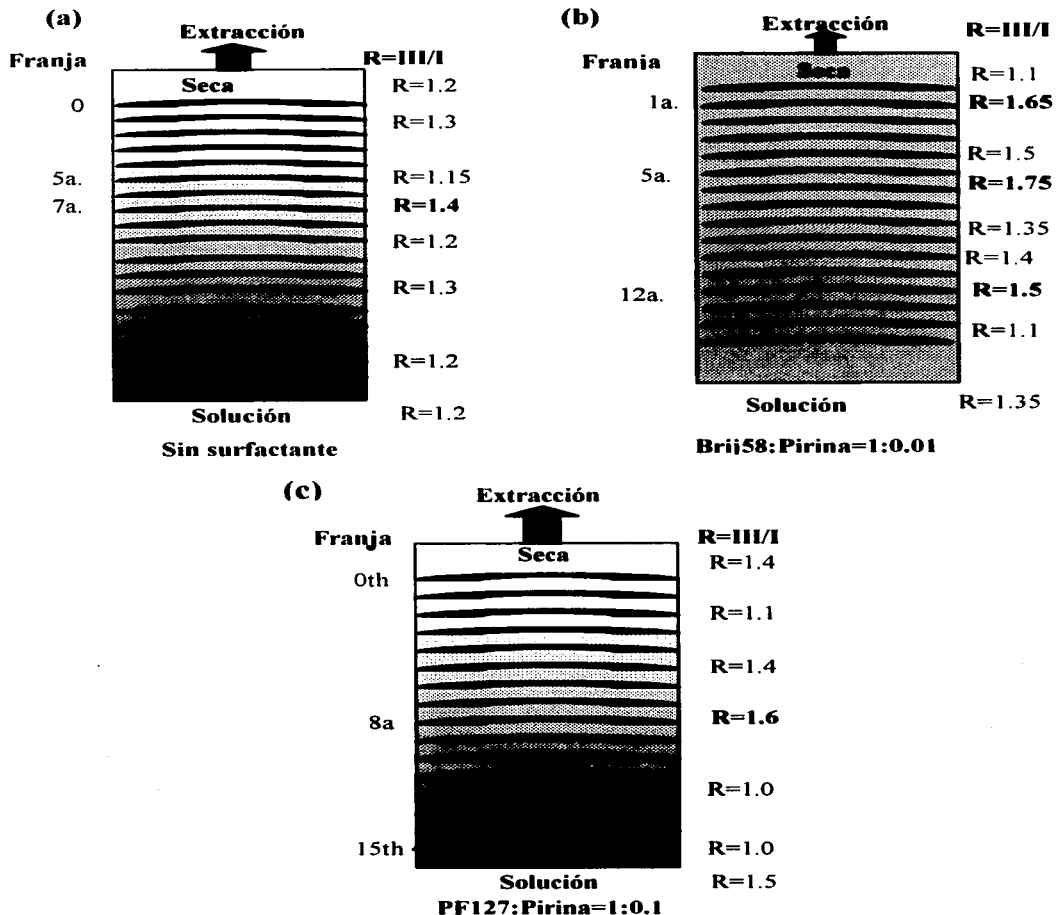


Figura 3.24. (a) Patrón de interferencia de la solución sin surfactante, presenta 17 franjas. (b) Patrón de interferencia de la solución preparada con el surfactante Brij58, presenta 14 franjas. (c) Patrón de interferencia de la solución con el surfactante Pluronic F127, presenta 16 franjas.

### c) Análisis

El estudio de la formación de la mesoestructura espacial y temporalmente utilizando la molécula prueba pirina usando surfactantes neutros nos ayudó a identificar el perfil de espesor de las películas obtenidas. La velocidad de extracción es un factor importante para obtener películas de alta calidad. En el perfil de espesor para surfactantes iónicos (SDS y CTAB) se aprecia que a la distancia de 4 cm a partir del nivel del reservorio la mesoestructura ya se formó en la película (figura 3.25a). Debido a la alta velocidad de extracción de las películas usando copolímeros de bloque (~8.3 c/min) es factible que su perfil de espesor sea mucho más delgado al ir extrayendo el sustrato, como se observa en la figura 3.25(b). La formación de la mesofase al usar el copolímero en bloque se forma mucho después que al usar un surfactante iónico, casi después de 10 cm por encima del nivel del reservorio. Las películas no son estables a temperatura ambiente, estos copolímeros son muy sensibles a los cambios de temperatura, lo cual contrasta con los surfactantes iónicos que sí son estables a temperatura ambiente.

La formación de las micelas fue medida al calcular la razón de las intensidades de las bandas vibrónicas I y III en el espectro de luminiscencia de la molécula de prueba, pirina, la cual se incorporó en la parte hidrofóbica de la micela. Los valores de la razón  $R=III/I$  varían notablemente, empezando con un valor de 1.2 para la solución inicial, después al iniciar el proceso de extracción del sustrato se detectó que aparecen valores altos entre 1.5-1.75 para las soluciones preparadas con Brij58 y Pluronic F127. Estos grandes valores indican que la pirina está en un medio no polar (hidrofóbico) y hay señales de la formación de las micelas. ( como lo denota el valor de  $R=1.65$  para el solvente polar hexano). Mientras que en las etapas intermedias los valores son muy bajos, entre 1.1-1.4, estos valores son medidos en la solución sin surfactante, lo cual indican que no hay formación de micelas. Esto nos indica que la micela muestra tres etapas, primero se forma, luego se rompe, y finalmente forma la estructura en la película casi al final del proceso.

En los primeros tres segundos del proceso de la formación de la película usando como surfactante el copolímero Brij58, la acción gravitacional probablemente domina sobre la evaporación del solvente. Todas las especies, incluyendo el solvente y los oligómeros de silicatos están continuamente drenando hacia abajo. La concentración del surfactante no excede el límite cmc y el flujo de material en la película inhibe la formación de la micela. Pero en tiempo posteriores del desarrollo de la película, la evaporación del solvente llega a ser el factor dominante que origina el encogimiento de la película. En este momento las especies sólidas ( las moléculas del surfactante y los oligómeros de silicatos) comienzan a ser retenidos en la película. La concentración del surfactante se ha incrementado y la cmc ha sido excedida y se da la formación de la micela, es el momento en que obtenemos un valor grande de  $R= 1.65$ . Después este valor decrece, es el momento en que se da el rompimiento de la micela. Al tiempo de 7 s se repite este proceso para obtener el siguiente valor de  $R = 1.75$  que registramos con este surfactante. Finalmente en la etapa final el último valor es de 1.5. En el caso de copolímero Pluronic F127, solo se registró un valor de  $R=1.6$ , lo cual indica que la formación de la micela es raquítica.

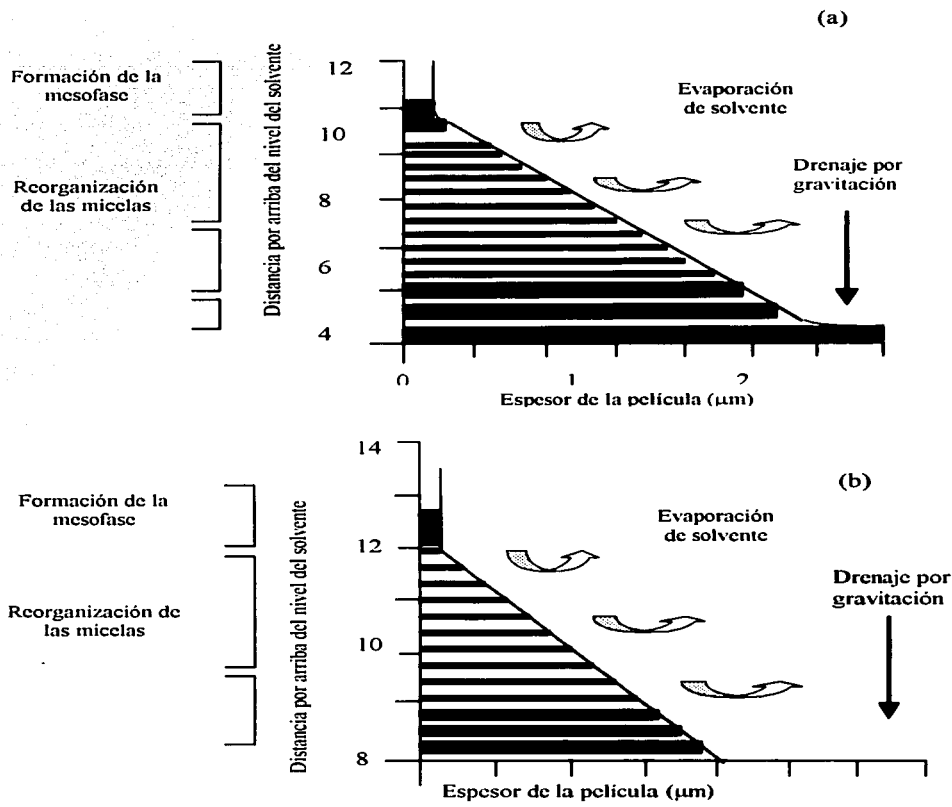


Figura 3.25. Diagrama esquemático del perfil de espesor de la película mesoestructurada templada con (a) un surfactante iónico y (b) con un surfactante neutro. Se muestran las etapas de organización del surfactante.

La Tabla 3.7 contiene los valores correspondientes a películas secas con cada tipo de solución que utilizamos:

Tabla 3.7. Valores de la razón R=III/I para una película seca.

	Tiempo	R=III/I
<b>Sin surfactante</b>	<b>0</b>	<b>1.4</b>
	<b>7 días</b>	<b>Excímero*</b>
<b>Brij58</b>	<b>0</b>	<b>1.1</b>
	<b>24 h</b>	<b>1.8</b>
	<b>7 días</b>	<b>No hay excímero*</b>
<b>PF127</b>	<b>0</b>	<b>1.4</b>
	<b>0.5 h</b>	<b>1.4</b>
	<b>1.5 h</b>	<b>1.4</b>
	<b>2 h</b>	<b>1.4</b>

\*: Excímero es cuando dos moléculas de pirina se unen, y su espectro de luminiscencia muestra una banda ancha en vez de los picos I-V característicos de la pirina.

En las películas seca preparadas con el copolímero Brij58 si existe la formación de micelas después de 24 horas, y por la tanto de algún tipo de estructura. Desafortunadamente, en el caso del Pluronic F127 no se dio el mismo comportamiento, esto puede explicarse por la longitud del copolímero, que es demasiado grande, y la concentración del 4% de PF127 no era la adecuada para la temperatura que se usó al trabajar con la solución de este copolímero (menor a 20°C). Esto se entiende mejor al revisar el diagrama de fases de la figura 1.15, capítulo 1, ya que en la región en donde cae nuestro experimento no hay formación de ninguna fase.

Con estos resultados, se determinó que si se lograba la formación de micelas, que la temperatura, longitud del copolímero, su peso molecular y la concentración que utilizábamos son factores que influyen en la obtención de algún tipo de estructura en nuestras películas delgadas. Se pudo determinar el espesor de las películas por interferometría. Se observó un patrón de franjas sobre la película al ser extraída debido a la interferencia que ocurre cuando el espesor de la película formada se expresa como:

$$h = \frac{(2m+1)\lambda}{4(n^2 - \sin^2\theta_L)^{1/2}} \quad (3.5)$$

Con  $m=1$  que corresponde a la última franja observable sobre la película

$n$  = índice de refracción del solvente, en este caso usamos etanol ( $n=1.362$ )

$\theta$  = ángulo de iluminación al cual se observa el patrón de interferencia =  $45^\circ$

$\lambda$  = 500 nm ( se utilizó una lámpara de Hg para poder observar el patrón de difracción)

Así, el espesor de nuestras películas preparadas con copolímeros en bloque es de 1322 Å.

La siguiente etapa consistió en determinar el tipo de estructura obtenida en las películas preparadas con estos copolímeros, Brij58 y Pluronic F127. Para entender mejor estos surfactantes neutros, se decidió estudiar otro copolímero, el Brij56 cuya longitud de bloque es la más pequeña, la mitad de la del Brij58.

### 3.2.2 Películas con Brij56 y Brij58

En esta sección se revisará la preparación de películas delgadas mesoestructuradas cuya fase es cúbica. Se utilizaron los surfactantes Brij56 y Brij58.

#### a) Preparación de las muestras

En la preparación de todas las películas se utilizaron sustratos de sílica, los cuales fueron limpiados por el método descrito en la sección 3.1.1 (b). A 7 gr de la solución A2\*\* (descrita previamente) se añadieron 19.4 ml de etanol, 1.4 ml H<sub>2</sub>O, 38 µl HCl (0.07 N) y el copolímero en bloque: 1g de Brij58 o 1 g Brij56. La velocidad de extracción de las películas fue de 5.3 cm/min. Todas las películas se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X a ángulo muy bajo.

#### b) Caracterización de la estructura

La figura 3.26(a) muestra el espectro de difracción del copolímero Brij56, en forma de polvo. Este copolímero proporciona una fase cúbica en películas delgadas sol-gel. Se preparó una película delgada con 0.5 g de Brij56, la solución fue agitada por 20 minutos. La figura 3.26(b) muestra su espectro de difracción de rayos X con un *espaciamiento* de 63.5 Å correspondiente al pico de orden (422).

Se hizo lo mismo con el copolímero Brij58, se presenta su espectro de difracción de rayos X del polvo y de la película delgada preparada con él en las figuras 3.27 (a) y (b) respectivamente. El *espaciamiento* es de 83.3 Å para la película delgada correspondiente al pico (332).

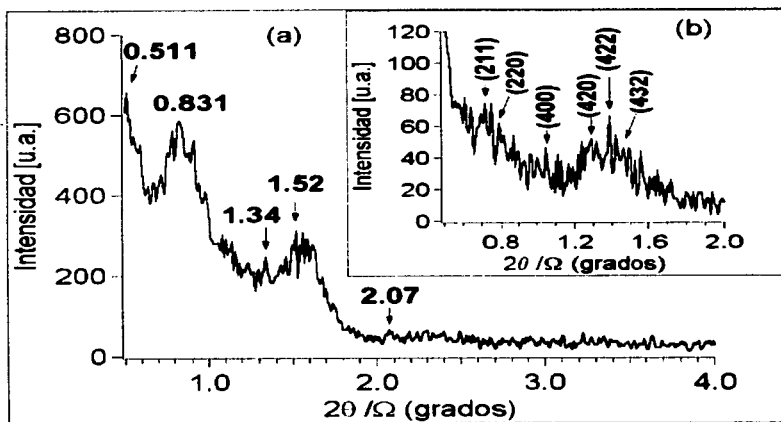


Figura 3.26. (a) Espectro de difracción de rayos X del copolímero Brij56 (polvo). (b) Espectro de difracción de rayos X de una película delgada a la cual se añadió el copolímero Brij56.

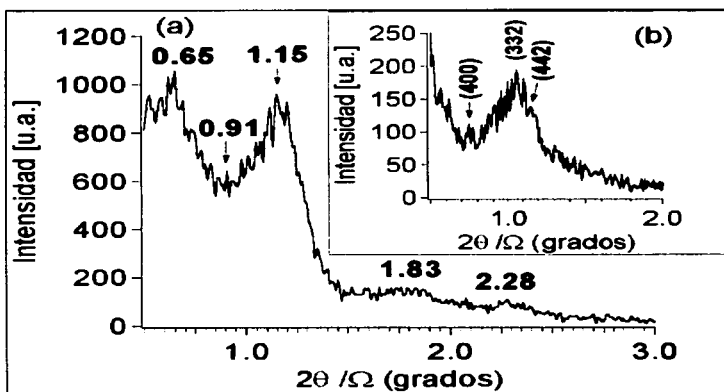


Figura 3.27. (a) Espectro de difracción de rayos X del copolímero Brij58 (polvo). (b) Espectro de difracción de rayos X de una película delgada a la cual se añadió el copolímero Brij58.

### 3.2.3 Películas con Pluronic F127

En esta sección se presentan dos procesos de preparación, ambos son comparados entre sí para determinar cual es el que proporciona una estructura definida en las películas delgadas.

#### a) Preparación de las muestras

Proceso 1: Se preparó una solución con 10 ml A2\*\*, 0.4 ml H<sub>2</sub>O y 1.2 ml HCl (0.07 N), la cual se agitó por 15 minutos. Después se agregó 1 g de Pluronic F127 y 23 ml de etanol. Esta solución final fue agitada hasta que el Pluronic se disolvió completamente, y la solución fuera clara y transparente. Las películas fueron extraídas a velocidades de 5 y 10 cm/min, para comparar entre sí cual proporciona una mejor estructura.

Proceso 2: Se añadió 0.5 g de PF127 a la solución descrita en la sección 3.2.2 (a). La velocidad de extracción de las películas fue de 5.3 cm/min.

#### b) Caracterización de la estructura

La figura 3.28 muestra el espectro de difracción para el surfactante Pluronic F127 (PF127), en forma de polvo.

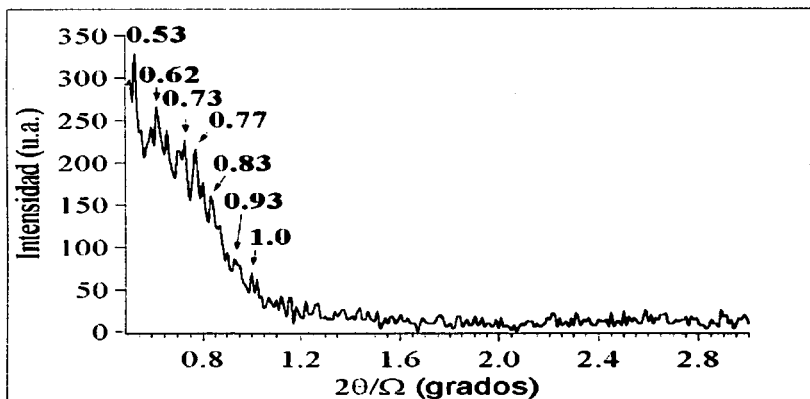


Figura 26. Espectro de difracción de rayos X para el surfactante PF127 (polvo).

Primero se prepararon películas delgadas utilizando el proceso 1. La figura 3.29 muestra el espectro de difracción de rayos X para tres muestras diferentes, en las cuales se agregó 1 g de Pluronic F127, pero la velocidad de extracción del sustrato varió. Las



figuras 3.29 (a) y (b) corresponden a la velocidad de 3.5 cm/min y 8.3 cm/min, respectivamente. Ambas películas fueron preparadas hace 1 año. La figura 3.29(c) tiene una preparación similar a las anteriores, pero con una velocidad de extracción de 5.3 cm/min y el tiempo de preparación es menor, dos meses. El espaciamiento para cada figura es: (a) 92.9 Å, (b) 103.8 Å y (c) 116.1 Å.

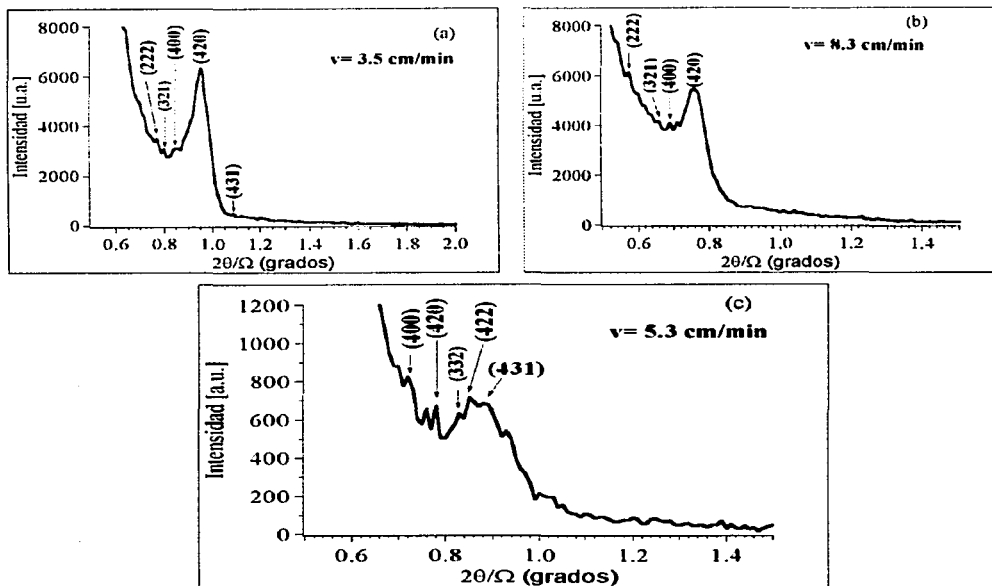


Figura 3.29. Espectro de difracción de rayos X de tres películas preparadas con 1 g de PF127 usando el Proceso 1, se usaron diferentes velocidades de extracción.

Ahora describiremos las películas que fueron preparadas por el proceso 2. Se prepararon dos tipos de películas (figuras 3.30 y 3.31). En dos de estos intentos no se pudo detectar ningún tipo de estructura. Por esta razón, ambas películas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 400°C por 4 horas. Con este proceso de calcinación se redujo el tamaño de poro conservando la estructura en las películas. En los espectros de difracción de rayos X se observan claramente los picos característicos de la fase cúbica de estos copolímeros, los picos son indexados como se reporta en la literatura [88].

La figura 3.30 muestra el espectro de difracción de rayos X de una película preparada con 0.5 g de PF127. La solución para preparar esta película se agitó por un

tiempo más largo, dos días, no se detectó ningún tipo de estructura. Al ser calcinada la película, de nuevo aparecieron los picos correspondientes a una estructura de tipo cúbica, los picos fueron indexados. El *espaciamento* es de 64.9 Å correspondiente al pico (400).

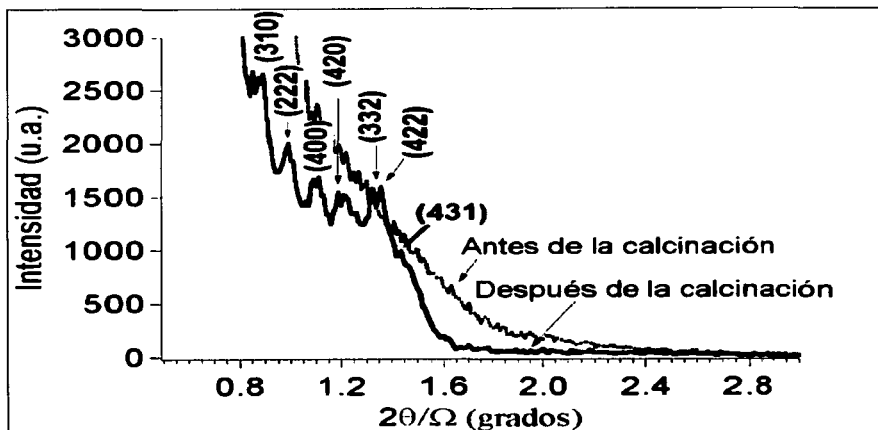


Figura 3.30. Espectro de difracción de rayos X de una película preparada con 0.5 g de PF127 antes de la calcinación (línea punteada), y después de la calcinación (línea sólida).

La figura 3.31 corresponde a una película preparada con 0.5 g de PF127, la solución para preparar esta película se agitó tres días, no se detectó ningún tipo de estructura. Después de la calcinación, la película posee una estructura cúbica cuyos picos fueron indexados. El *espaciamento* es de 71.8 Å correspondiente al pico (400).

### c) Análisis

Las películas preparadas con la solución básica A2\*\* y los copolímeros Brij56, Brij58 y extraídas a una velocidad de 5.3 cm/min, muestran una estructura cúbica pobre. Sin embargo, al comparar los espectros de difracción de las respectivas películas preparadas con ellos, se puede apreciar que la estructura de las películas preparadas con Brij58 es mejor que la estructura de las películas preparadas con Brij56, ya que puede observarse que la intensidad del espectro de DRX de las películas preparadas con Brij58 es el doble comparado con la intensidad del espectro de DRX de las películas preparadas con Brij56. Esto puede explicarse por la longitud de cada copolímero, ya que el Brij58 (C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>) tiene una longitud del bloque EO que es el doble de la del Brij56 (C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>).

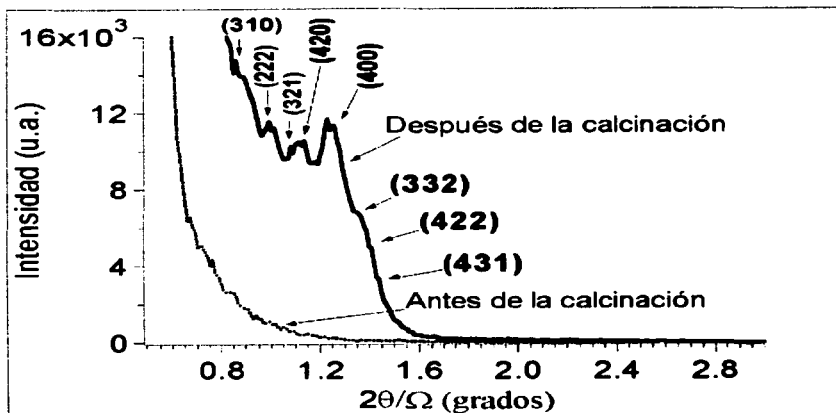


Figura 3.31. Espectro de difracción de rayos X de una película preparada con 0.5 g de PF127 antes de la calcinación (línea punteada), y después de la calcinación (línea sólida).

El caso del Pluronic F127 resulta más interesante. Se obtuvo una excelente fase cúbica al utilizar la solución básica A2\*\*. La velocidad de extracción del sustrato influye enormemente en la calidad de la película depositada sobre el mismo, al aumentar al doble (10 cm/min) la intensidad en su respectivo patrón de difracción se reduce a la mitad. Es decir, que a menor velocidad de extracción se obtiene una mejor mesoestructura. El segundo caso fue que las películas antes de ser calcinadas no tienen ningún tipo de estructura, y después del ser calcinadas se elimina el surfactante y se reduce el tamaño de poro, obteniendo exitosamente una excelente estructura cúbica en las películas.

#### d) Conclusiones

Se obtuvieron valores grandes de  $R=III/I$  varias veces en el caso de la solución con Brij58, y una vez en el caso del Pluronic F127, Esto indica que la molécula pirina puede estar dentro del surfactante en el momento que se forma la micela en un medio hidrofóbico.

La estructura detectada en las películas preparadas con Brij56 y Brij58 exhiben una estructura cúbica pobre. Las películas con Pluronic F127 presentan una excelente fase cúbica en dos casos: después de ser calcinadas, y al usar la solución A2\*\* sin calcinación usando velocidades de extracción de 5 y 10 cm/min.

## Capítulo 4

### Espectroscopía Raman

Este capítulo se dedicará al estudio de una técnica muy poderosa conocida como Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) en películas delgadas mesoestructuradas contaminadas con partículas metálicas de plata (Ag). Este estudio se divide en cuatro partes principalmente:

- 1) Preparación de películas delgadas mesoestructuradas usando como surfactante el copolímero en bloque Brij58.
- 2) La producción de coloides metálicos en las películas delgadas mesoestructuradas.
- 3) Estudio de la producción de coloides metálicos por absorción óptica y difracción de rayos X.
- 4) Obtención de la señal SERS en estas películas.

Dedicaremos un par de secciones a la teoría sobre coloides metálicos y la descripción del fenómeno SERS.

#### 4.1 Preparación de Películas Delgadas con Brij58 y nanopartículas de plata

Se prepararon dos soluciones, la primera con el copolímero Brij58 solamente; y en la segunda se añadió el nitrato de plata. Se describe la preparación de cada solución:

*Solución con Brij58:* Se mezclaron 4 g de H<sub>2</sub>O con 0.3 g de ácido nítrico, agitándolos por 5 minutos. Después se añadieron 4 g de Brij58, 1 g de metanol y 5.4 g de TMOS. Esta solución se calentó entre 50-70°C por 20 min y se agitó magnéticamente. Después se extrajo el sustrato a diferentes velocidades de extracción para detectar cual producía una mejor estructura al usar el Brij58 como surfactante. Las velocidades de extracción de las películas fueron: 4.3 cm/min, 6.1 cm/min y 9.3 cm/min.

*Solución con Brij 58 y AgNO<sub>3</sub>:* Se prepararon tres razones molares: AgNO<sub>3</sub>/Brij58= 0.5, AgNO<sub>3</sub>/Brij58= 0.7 y AgNO<sub>3</sub>/Brij58= 2.0. Primeramente se preparó una solución con 4 g de H<sub>2</sub>O, 0.3 g de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) y 0.3 g de ácido nítrico, la cual se agitó por 5 minutos. Después se añadieron 0.3-0.4 g Brij58, 1 g metanol y 5.4 g TMOS. Esta solución se calentó entre 50-70°C por 20 min y se agitó magnéticamente. La velocidad de extracción de las películas fue de 5.3 cm/min.

#### 4.2 Absorción Óptica y Caracterización de la estructura

La figura 4.1 muestra el espectro de difracción de tres películas preparadas solo con el surfactante Brij58 sin nitrato de plata a diferentes velocidades de extracción. Se obtiene una mejor estructura cuando la película tiene una menor velocidad de extracción, es decir un proceso de deposición más lento, permitiendo obtener películas de mayor calidad óptica. Se señala el espaciamiento correspondiente para cada curva.

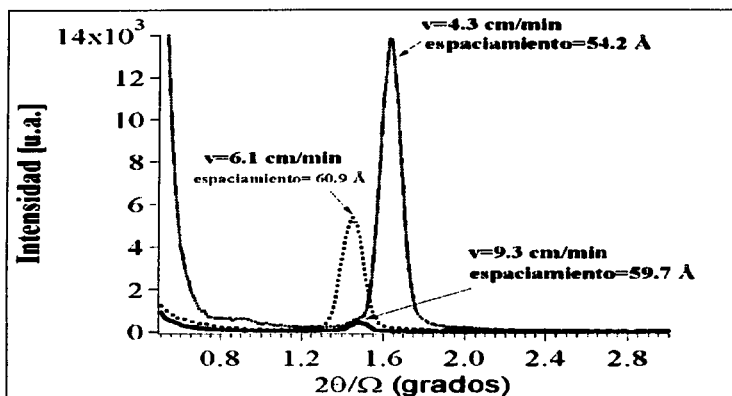


Figura 4.1. Espectro de difracción de rayos X de tres películas preparadas con Brij58 (sin  $\text{AgNO}_3$ ) extraídas a tres diferentes velocidades: 4.3 cm/min, 6.1 cm/min y 9.3 cm/min.

Después fueron incorporados los iones de  $\text{Ag}^+$  en las películas delgadas con Brij58, a diferentes razones molares de  $\text{Ag}^+/\text{Brij58}$ . Se caracterizó la estructura de las películas usando un difractómetro de rayos X Siemens D500 que tiene una radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  con  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$  a ángulo bajo. Todas las películas delgadas exhiben una fase de tipo hexagonal como se observa en la figura 4.2.

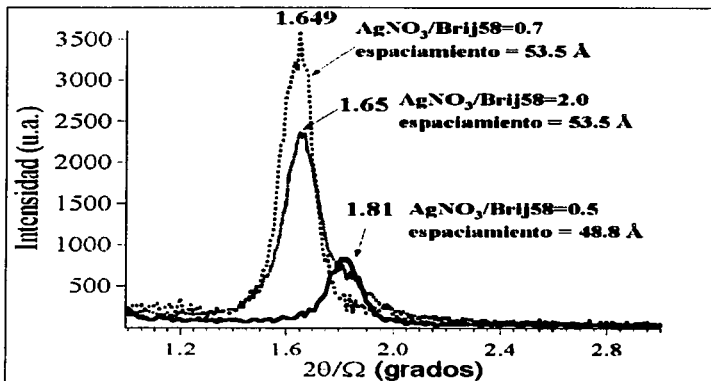


Figura 4.2. Espectro de difracción de rayos X de una película delgada con tres diferentes razones molares  $\text{Ag}^+/\text{Brij58}=0.5, 0.7, 2.0$ .

### 4.3 Producción de coloides de plata

Todas las películas recién preparadas que contienen nitrato de plata tienen un color transparente. La producción de los coloides de plata se produjo de dos formas:

- Se colocaron en una caja de color negro por un tiempo de cuatro meses. El color de las películas fue cambiando a una tonalidad café oscuro. Actualmente tiene un color casi negrozco. Esta secuencia de cambio de color indica que si está la producción de los coloides de plata en nuestras películas [89,90].
- El segundo método de reducción fotoquímica UV para la producción de coloides de plata requiere un tiempo mucho menor. Este consiste en la exposición de las películas a la luz de una lámpara de UV (ultravioleta).

La figura 4.3 exhibe los espectros de absorción típicos de dos películas con diferente razón molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5-0.7$ . La producción de coloides fue realizada por el método (a). La banda de absorción está centrada entre 400 y 500 nm.

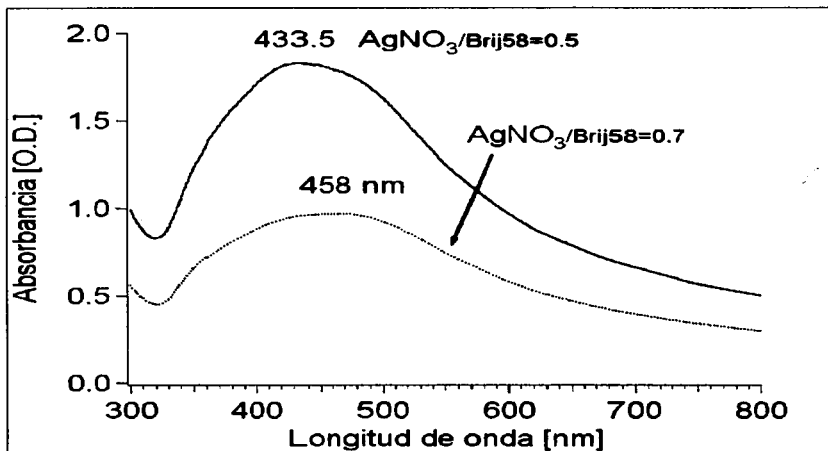


Figura 4.3. Espectros de absorción de dos películas mesoestructuradas con  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$  (línea continua), y  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.7$  (línea punteada).

Siguiendo el segundo método para producir los coloides de plata, una película con razón molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 2.0$  fue expuesta a luz ultravioleta a diferentes intervalos de tiempo, los cuales fueron incrementándose. Después de cada exposición se tomó el espectro de absorción y el difractograma de rayos X correspondiente. En la figura 4.4 se exhibe el espectro de absorción de esta película para diferentes tiempos de exposición.

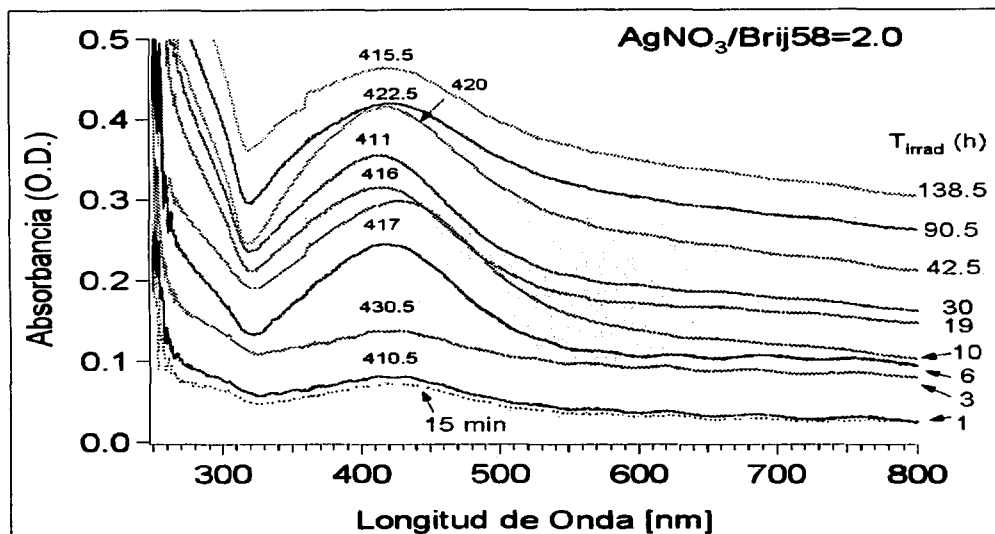


Figura 4.4 Espectros de absorción de una película con concentración molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=2.0$  tomados a diferentes tiempos de irradiación. La detección de la banda indica la formación de los coloides de plata en la película.

Se tomó la línea base en cada espectro de absorción y se midió la altura del máximo de la banda, esto se graficó en función del tiempo de exposición de la película como se ilustra en la figura 4.5.

Se realizó un estudio de control fue determinar si al irradiar la película con la luz ultravioleta, el proceso de producción de los coloides era por la irradiación o por el calentamiento de la muestra, o por una combinación de ambos procesos. Por ello, se eligió una película con una razón molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$  recién preparada, y se tomó su espectro de absorción en el cual no se aprecia ninguna banda. Posteriormente esta película se colocó en una mufla y se calentó por 3 horas a  $200^\circ\text{C}$ , y se volvió a tomar su espectro de absorción. Este segundo espectro exhibe la banda de absorción anteriormente detectada en la figura 4.3. Ambos espectros de absorción antes y después de la calcinación son ilustrados en la figura 4.7.

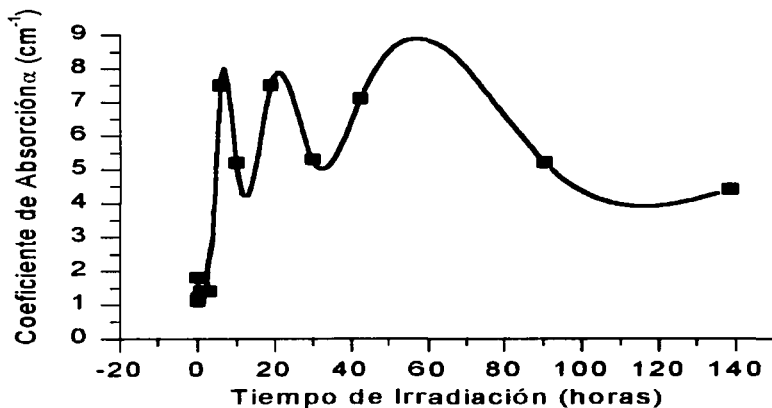


Figura 4.5. Gráfica de alturas del máximo de la banda de absorción de una película con razón molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}= 2.0$ . Cada valor se graficó en función del tiempo de exposición de la película.

Análogamente, se calculó el espaciamento de cada espectro de difracción de rayos X después de cada tiempo de exposición, esto puede verse en la figura 4.6.

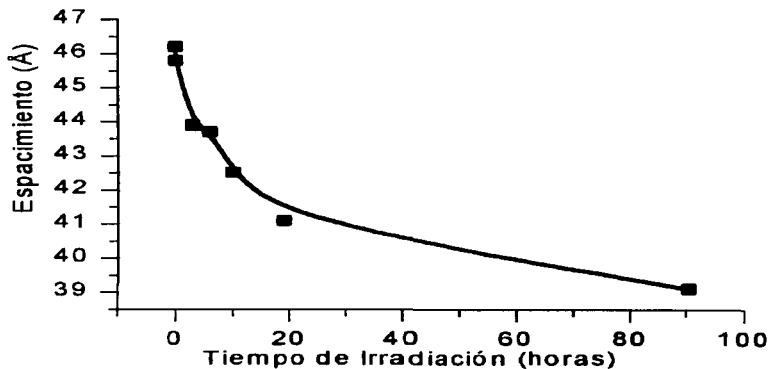


Figura 4.6. Gráfica del espaciamento en función del tiempo de exposición de una película con razón molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}= 2.0$ .



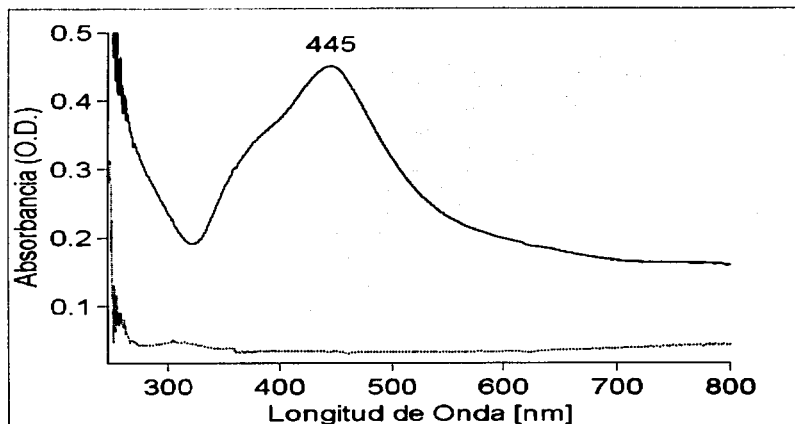


Figura 4.7. Espectro de absorción de una película con razón molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$  antes (línea punteada), y después (línea continua) del tratamiento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Se calculó el tamaño promedio de las partículas a partir de los espectros de difracción de rayos X, usando la ecuación de Scherrer [90]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

donde  $D$  es el tamaño de la partícula promedio,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  la anchura de la línea de difracción (en rad) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

Se utilizó una fuente de rayos X con longitud de onda de  $1.54056\text{ \AA}$ . Se escogió el mejor espectro de difracción de rayos X, del cual se obtuvo el parámetro  $\beta = 2.3 \times 10^{-3}$  rad, y  $\theta = 0.905$ . Sustituyendo los datos anteriores en la ecuación (4.1) se obtuvo que el tamaño de partícula promedio es de  $57.8\text{ nm}$ .

#### 4.4 Técnica de Espectroscopía Raman

El dispositivo experimental utilizado para poner en práctica la técnica de espectroscopia Raman se muestra en la figura 4.8. Se tiene una fuente de irradiación (láser de Ar o Kr), El haz del láser es enfocado con lentes y un diafragma para hacerlo incidir sobre la muestra (película delgada, en nuestro caso), y que el haz de luz sea enfocado a  $90^\circ$

a través de una lente de cámara y lentes colectoras. De esta manera se obtuvo un haz colimado que llega al monocromador doble. La información es procesada en un programa Raman de la computadora. El monocromador doble cuenta con un motor para programar el intervalo de barrido. El tubo fotomultiplicador detecta la señal.

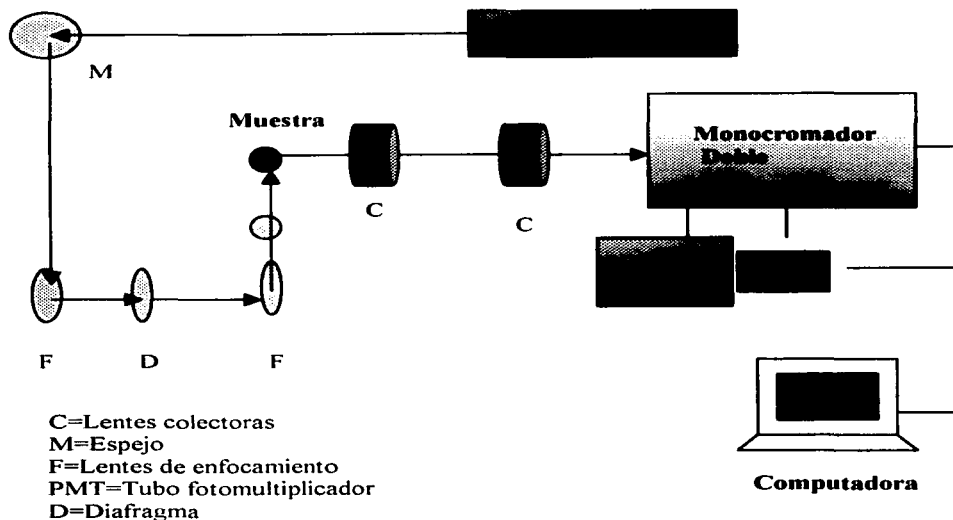


Figura 4.8. Dispositivo Experimental de la técnica de Espectroscopia Raman.

Se empleó la técnica de espectroscopia Raman usando diferentes muestras, para poder determinar si efectivamente lográbamos detectar SERS. Como se señaló en el capítulo 1, la señal SERS es la intensificación o aumento de la señal Raman detectada debido a la presencia de los coloides metálicos, en este caso, plata.

Comenzamos caracterizando el surfactante neutro Brij58, que es el surfactante que dio la estructura hexagonal en las películas delgadas. La figura 4.9 muestra su espectro Raman, se usó una longitud de onda de 530.9 nm de bombeo.

Se identificaron los picos estándares en el espectro como los correspondientes a las líneas del láser de Kr los cuales fueron señalados con \*. Los picos correspondientes a la sílica, los cuales son reportados en la literatura y se ilustran en la figura 4.10. La Tabla 4.1 contiene las estructuras correspondientes a las bandas Raman observadas durante la hidrólisis del TMOS. El solvente metanol tiene un pico localizado en  $1033-1036\text{ cm}^{-1}$ .

En el mismo espectro del Brij58, los picos de la sílica están localizados en  $695\text{ y }778\text{ cm}^{-1}$ . El resto de los picos son atribuidos a la estructura del Brij58:  $838, 855, 885, 955, 1061, 1129, 1230, 1271, 1429, 1446, 1468\text{ y }1521\text{ cm}^{-1}$ .

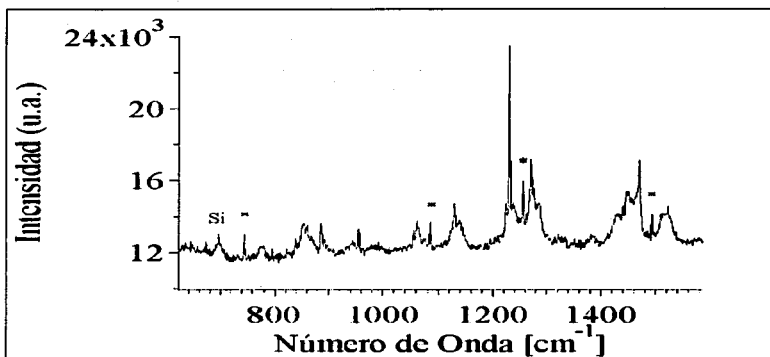


Figura 4.9. Espectro Raman del surfactante Brij58 puro. Las líneas del láser de Kr los cuales fueron señalados con \*.

Tabla 4.1. Bandas Raman del silica y otras estructuras identificadas durante la hidrólisis del TMOS

Estructuras asignadas a las bandas Raman observadas durante la hidrólisis del TMOS	
a. $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_4$	(646 $\text{cm}^{-1}$ ) monómero
b. $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	(673 $\text{cm}^{-1}$ )
OH	
c. $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_2$	(697 $\text{cm}^{-1}$ )
(OH) <sub>2</sub>	
d. $\text{Si}-\text{OCH}_3$	(725 $\text{cm}^{-1}$ )
(OH) <sub>3</sub>	
e. $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{OH})_n-(\text{OCH}_3)_{3-n}$	(609 y 589 $\text{cm}^{-1}$ ) grupo terminales
f. $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{OH})_m-(\text{OCH}_3)_{2-m}$	(525 $\text{cm}^{-1}$ ) cadenas, anillos
g. $\begin{array}{c}   \\ \text{O}-\text{Si}\equiv \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \end{array}$	(487 $\text{cm}^{-1}$ ) trisubstituted
h. $\begin{array}{c}   \\ (\text{O}-\text{Si}\equiv)_2 \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{O}-\text{Si}\equiv)_3 \end{array}$	(435 $\text{cm}^{-1}$ ) tetrasubstituted

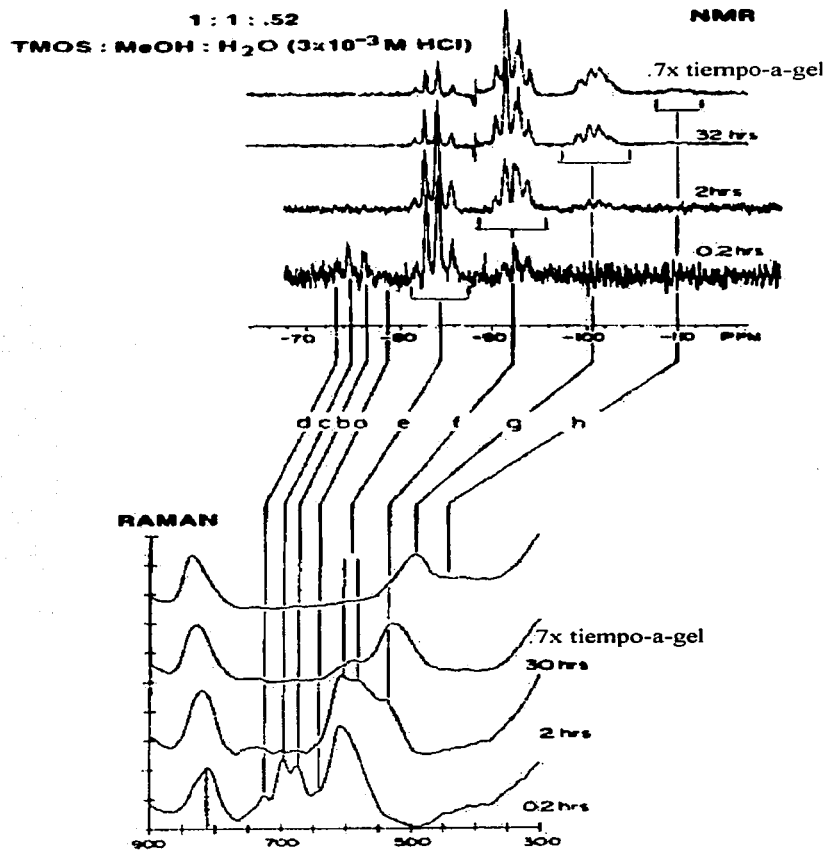


Figura 4.10. Espectros NMR y Raman obtenidos a diferentes tiempos durante la reacción sol-gel en una solución que contiene TMOS, MeOH, y  $3 \times 10^{-3}$  de HCl. Las bandas entre 500 y 900 nm corresponden al silica.

Continuamos nuestro estudio tomando el espectro Raman de una película delgada preparada solamente con el surfactante Brij58 usando la receta descrita en la sección 4.1. La figura 4.11 muestra el espectro correspondiente.

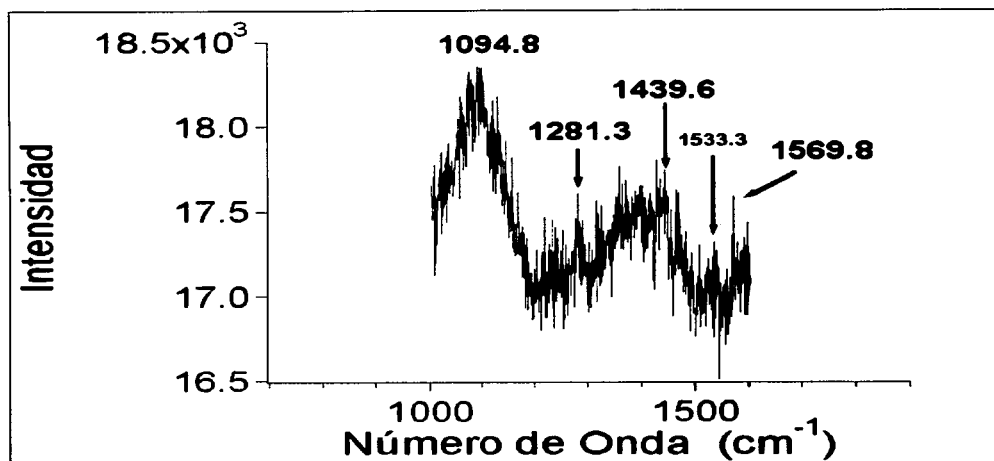


Figura 4.11. Espectro Raman de una película delgada preparada con el surfactante Brij58 sin  $\text{AgNO}_3$ .

Una vez identificadas las bandas correspondientes al copolímero en bloque Brij58 (surfactante) en los espectros Raman del mismo, como polvo (puro) y en la película delgada mesoestructurada, procedimos a obtener el espectro Raman de una película sin irradiar (esto es, sin la producción de coloides en la película) con Brij58 y el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en la concentración molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$ . En la figura 4.12 se exhibe el espectro Raman detectado en esta película.

Se identifica el pico de 789 que corresponde a la sílica. Mientras que el pico en 1022 proviene del metanol. Es importante hacer notar que existen bandas específicas como 1523, 1423 y 1588 que aparecen en este espectro y aparecerán en los subsecuentes también.

La producción de coloides o nanopartículas de plata en las películas con concentraciones de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$  y  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.7$  fue realizada por el método (a) descrito en la sección 4.3. Estas películas fueron guardadas en la oscuridad por un tiempo de tres meses. Durante este tiempo las películas cambiaron su coloración de transparente a negro, lo cual indica Samarskaya et al. [89] es un proceso de reducción de los iones de  $\text{Ag}^+$  a nanopartículas metálicas de plata.

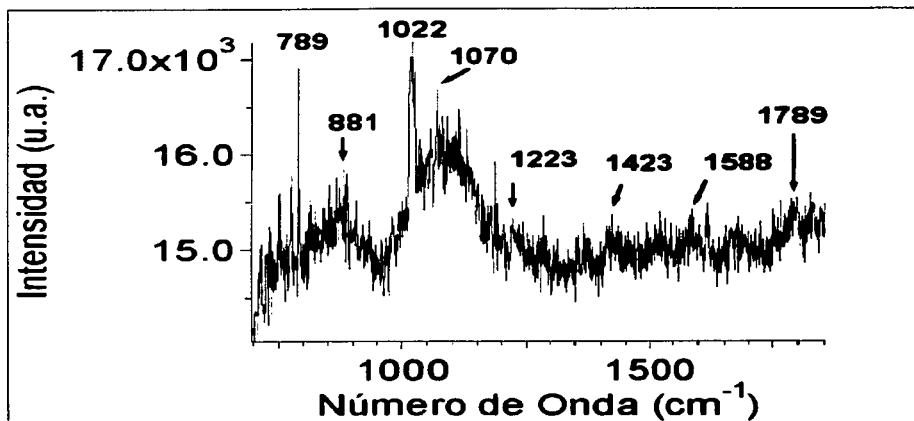
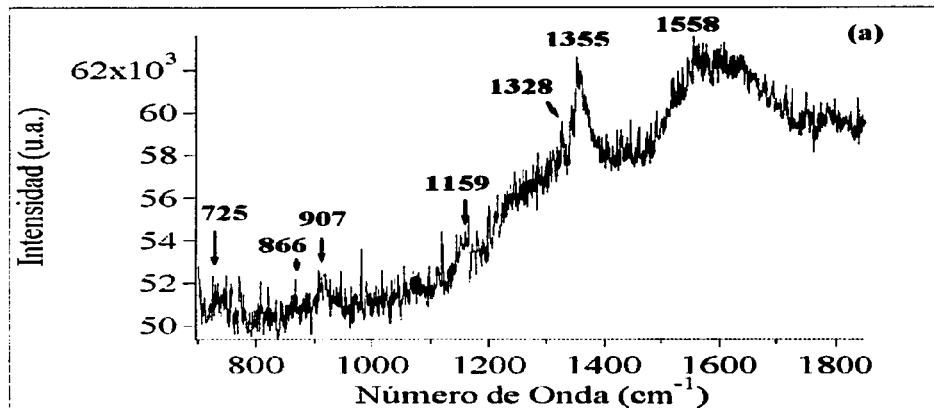


Figura 4.12. Espectro Raman de una película delgada con  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$  sin irradiar (sin coloides de plata).

Después se eligió una película con concentración molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$ , y se obtuvo su espectro Raman en tres longitudes de onda diferente 476.2, 514.5 y 530.9 nm, las cuales se ilustran en las figura 4.13 (a), (b) y (c) respectivamente.



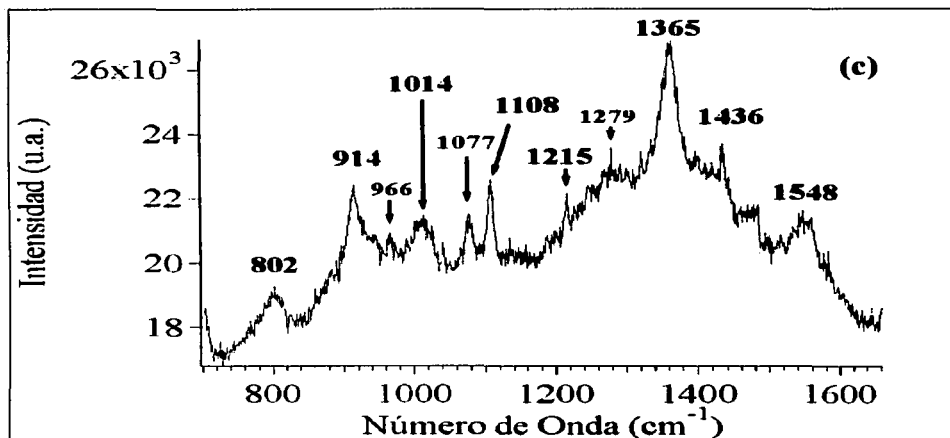
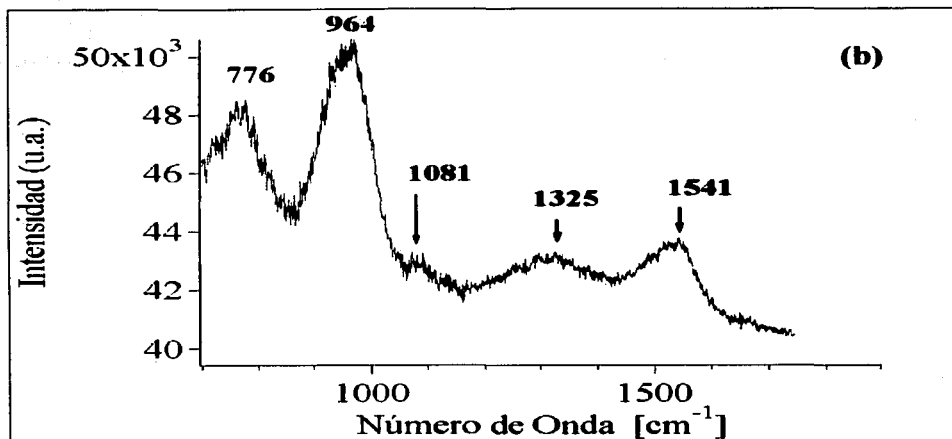


Figura 4.13. Espectro Raman de una película delgada con una concentración molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$  con (a)  $\lambda = 514.5$  nm, (b)  $\lambda = 530.9$  nm y (c)  $\lambda = 476.2$  nm.

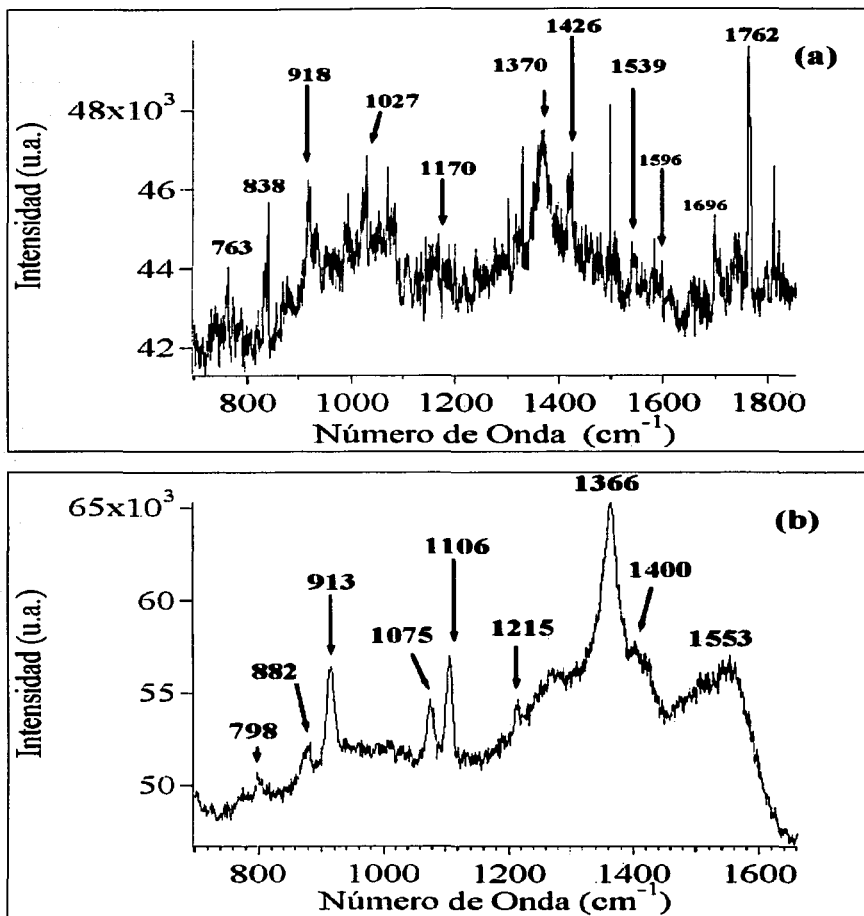


Figura 4.14. Espectro Raman de una película delgada con una concentración molar de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.7$  con (a)  $\lambda = 476.2 \text{ nm}$  y (b)  $\lambda = 530.9 \text{ nm}$ .



El siguiente paso fue utilizar una película delgada con otra concentración molar, de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.7$ , y se obtuvo su espectro Raman para dos longitudes de onda, 476.2 y 530.9 nm. Estos espectros se exhiben en la figura 4.14 (a) y (b).

La Tabla 4.2 contiene las bandas detectadas en cada uno de los espectros Raman, como puede observarse se repiten varias bandas, de las cuales identificamos las que corresponden a la sílica, al solvente metanol, y a las del copolímero Brij58. Las cuatro bandas restantes aparecen en todos los espectros, pero existen diferencias importantes.

Tabla 4.2. Se muestran las bandas detectadas de los espectros Raman realizados en diferentes películas y del copolímero Brij58. Las bandas fueron nombradas como B1, B2, ..., B9, y se señala la figura correspondiente al espectro que muestra los picos registrados en esta tabla.

#### PICOS RAMAN

Muestra	$\lambda(\text{nm})$	Sílica	B1	B2	Metanol	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	Figura
Brij58 powder	530.9		885	955	1033	1061	1129	1230	1271	1429	1521	1796	9
Película con Brij58	530.9					1094		1281	1395	1439	1569		11
$\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$	476.2	789	881		1022	1070		1223		1423	1558	1789	12
$\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$	476.2	725	866	907			1159		1355		1558		13 (a)
$\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$	514.5	802	914		1014	1077	1108	1215	1365	1436	1548		13 (b)
$\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$	530.9	776		964		1081			1325		1541		13 (c)
$\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.7$	476.2	763	838	918	1027		1170		1370	1426	1539	1762	14 (a)
$\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.7$	530.9	798	882	913		1075	1106	1215	1366	1400	1553		14(b)

En la figura 4.11 aparecen las bandas B3 a la B9 que corresponden al surfactante Brij58. En la figura 4.12 se observan las bandas B3, B7, B7, B8 y B9, esta película no fue irradiada, por lo cual la intensidad de estas bandas es baja a excepción de la banda B3. Como se señaló antes, los coloides de plata producidos en las películas con concentraciones de  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.5$  y  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58}=0.7$  fue realizado por el método de Samarskaya et al. [89], por el cual se hizo una reducción de los iones de  $\text{Ag}^+$  a los coloides de plata. Estos coloides de plata deberán incrementar la señal Raman del copolímero Brij58 detectada en las películas, lo cual se verifica en las bandas B4, B6, B8 y B9, la señal es mucho más intensa que cuando no fue irradiada la película (figura 4.12). Esto significa que el efecto SERS sí fue detectado en las películas mesoestructuradas con plata.

#### 4.5 Análisis

Se produjeron películas delgadas mesoestructuradas con una excelente fase hexagonal 2-d, en los canales de esta estructura se depositaron coloides de plata. La estructura de las películas con esta fase hexagonal mejora al incrementar la velocidad de extracción del sustrato por dip-coating como se aprecia en la figura 4.1. Se encontró que la concentración óptima de  $\text{Ag}^+/\text{Brij58}=0.7$  proporciona la mejor estructura en las películas (figura 4.2).

Mediante el método fotoquímico de exponer las películas a luz ultravioleta se produjeron los coloides de plata. Por absorción se encontró la banda de emisión centrada en

el intervalo de 400-500 nm correspondiente al nitrato de plata. Al ser expuesta la película a la luz UV durante tiempos que aumentaron gradualmente, dicha banda aumentaba su intensidad y el máximo se acentuaba al aumentar el tiempo de irradiación. Mediante la difracción de rayos X, se encontró que el espaciamiento se reducía gradualmente después de ser irradiada la película 80 h acumuladas. Ambos estudios ratifican la producción y presencia de los coloides de plata. El segundo método de producción de los coloides de plata fue la reducción de los iones de  $\text{Ag}^+$  obteniendo un cambio en la coloración de las películas (presentan un color café-negro) [90].

Se obtuvo el espectro Raman de tres diferentes películas: del copolímero Brij58 (surfactante que proporcionó la estructura hexagonal de las películas delgadas), de una película con surfactante Brij58 y nitrato de plata sin irradiar (sin coloides de plata), y de dos películas con dos diferentes concentraciones:  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.5$  y  $\text{AgNO}_3/\text{Brij58} = 0.7$ , en las cuales los coloides de plata fueron obtenidos por el método (a) ,sección 4.3. Se identificaron los picos correspondientes al copolímero, al solvente y a la sílica. Con esto, se detectaron 4 bandas situadas en 1106, 1365, 1558 y 1790, cuya señal Raman (comparada con la de la película sin irradiar) se ve notablemente aumentada en la película irradiada. Esto se atribuye al efecto de los plasmones de superficie de los coloides de plata producidos en las películas. Esto es un hallazgo interesante debido a que este estudio se realizó con películas que poseen una estructura. En la literatura se ha reportado el fenómeno de SERS en películas, polvos o soluciones, pero todos amorfos.

## **Conclusiones**

Se produjeron coloides de plata en películas delgadas mesoestructuradas que presentan una fase hexagonal 2-d. Los coloides de plata aumentan la intensidad de la señal Raman del copolímero Brij58.

## Conclusiones Globales

Este capítulo contiene todas las conclusiones sobre cada tema de investigación desarrollado en esta tesis. Además se incluye una parte que contempla el trabajo de investigación que seguimos y se seguirá desarrollando sobre algunos temas, los cuales falta explotar aún.

### 1. Ormosiles

Se logró encapsular el colorante láser rodamina 6G en una matriz de ormosil, la cual presenta poca estabilidad pero buena conducción. En cambio, los ormosiles con azul nilo muestran una excelente fotoestabilidad al recuperarse el material después de ser irradiado por 6 horas. Se reporta la presencia del fenómeno de fotoborrado de las moléculas de ambos colorantes debido a un proceso de fotodegradación de las mismas. Ambos materiales tiene una eficiencia mucho mayor que la reportada en geles de silica con rodamina 6G.

### 2. Películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes iónicos

#### a) Películas con PPV y los surfactantes SDS y CTAB

Las películas exhiben estructuras hexagonal y lamelar de alto ordenamiento. Las películas con fase lamelar (SDS) tienen una mejor fotoconductividad que las películas con fase hexagonal (CTAB), pero el efecto de la concentración es mucho más notable en estas últimas. Las películas templadas con SDS tienen una concentración óptima donde la conductividad alcanza un valor máximo. Posiblemente las largas cadenas del polímero PPV interactúan fuertemente lo cual funciona como una barrera para el transporte de cargas en las películas con CTAB y en las muestras con SDS a altas concentraciones de PPV. Los parámetros de transporte de cargas en películas con PPV son muy grandes comparados con los de las películas con fase lamelar y DR1. Los cristales fotorefractivos de niobato de potasio son menos fotovoltáicos y fotoconductivos que las películas mesoestructuradas con PPV.

#### b) Películas delgadas con DR1:SDS:carbazol= 1:20:20 (fase lamelar)

La fotoconductividad en las películas mesoestructuradas contaminadas con DR1 y carbazol es sensible a la polarización. Los parámetros de conductividad son comparables a aquellos de los cristales fotorefractivos. El incremento en la conductividad con la polarización se explica al considerar el salto de electrones  $\pi$  cuando las moléculas son orientadas. Estas moléculas al ser orientadas perpendicularmente al plano de la película, las nubes de carga de los electrones  $\pi$  están mas cerca, y el salto de una molécula a otra es más fácil, por ello se incrementa la conductividad. Se encontró una polarización óptima que corresponde a una hora de aplicación del campo de orientación.

### *c) Películas preparadas con DRI, CTAB y carbazol*

La estructura de alto ordenamiento de películas delgadas templadas con surfactantes es sensible a la adición de aditivos orgánicos y solventes polares. El efecto más notable es originado por el carbazol. Al incrementar la razón molar de surfactante a carbazol por solo unos cuantos centésimas de un porcentaje ( de 0.41 a 0.43) se provoca un cambio estructural de hexagonal 2-d a lamelar con un alto grado de ordenamiento. Muchos dopantes requieren solventes para volverlos miscibles en la solución cuando la película es extraída. El solvente THF produce una fase mixta. El difenilamino, una molécula no plana similar al carbazol, es efectiva al cambiar la estructura. El origen de este cambio en la estructura de las películas es atribuido a dos efectos: a modificaciones en la forma de las micelas, y a efectos locales de las razones de reacción de hidrólisis y condensación provocadas por el grupo funcional amino aromático básico.

### **3. Películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes neutros**

Se obtuvieron valores grandes de  $R=III/I$  varias veces en el caso de la solución con Brij58, y una vez en el caso del Pluronic F127, Esto indica que la molécula pirina puede estar dentro del surfactante en el momento que se forma la micela en un medio hidrofóbico.

Las películas preparadas con Brij56 y Brij58 exhiben una estructura cúbica pobre. Las películas con Pluronic F127 presentan una excelente fase cúbica en dos casos: después de ser calcinadas, y al usar la solución A2\*\* sin calcinación usando velocidades de extracción de 5 y 10 cm/min.

### **4. Espectroscopía Raman (SERS) realizada en películas delgadas mesoestructuradas preparadas con surfactantes neutros y nanopartículas de Plata (Ag)**

Se produjeron coloides de plata en películas delgadas mesoestructuradas que presentan una fase hexagonal 2-d. Los coloides de plata aumentan la intensidad de la señal Raman del copolímero Brij58.

## **Perspectivas**

Debemos aclarar que existen dos temas de esta tesis en los cuales no hemos llegado a su fase terminal: a) el polímero conductor PPV y b) la espectroscopía Raman. El polímero PPV que ha llamado la atención poderosamente por ayudar en la conducción en materiales aceptor-donor, y esto lo hemos comprobado con el estudio de fotoconductividad realizado en esta tesis. Una de las metas es diseñar un modelo teórico que responda satisfactoriamente las dudas y preguntas sobre la fotoconducción de este material. Sobre la espectroscopía Raman que se ha desarrollado en este trabajo, se han obtenido resultados satisfactorios que dan indicio de que será un proyecto exitoso que continuaremos explotando. Estos estudios son muy recientes y falta realizar más experimentos para encontrar una respuesta satisfactoria sobre el proceso que ocurre en estas películas

mesoestructuradas. Para lograr esta meta pronto se adquirirá un equipo para poner en práctica esta técnica, y así continuar con nuestros estudios, además de que publicaremos estos primeros resultados.

Otra meta importante es empezar la redacción de un artículo sobre el estudio de los copolímeros en bloque (sección 3.2.1) y que publicaremos el siguiente año.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brinker, C.J.; Scherer, G. *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1989.
- [2] Collinson, M.M. *Trends in Anal. Chem.* **21** (1), 30 (2002).
- [3] Li C.-Y.; Tseng J.Y.; Morita, K.; Lechner C.; Hu, Y.; Mackenzie J.D. *SPIE* **1758**, 410 (1992).
- [4] Collinson, M.M.; Howells, A.R. *Anal. Chem* **72**, 702 A (2000).
- [5] Li, H.R.; Zhang, H.J.; Lin, J.; Wang, S.B.; Yang, K.Y. *J. Non-Cryst. Solids* **278**, 218 (2000).
- [6] Litner, B.; Arfsten, N.; Dislich, H.; Schmidt, H.; Philipp, G.; Siefertling, B. *J. Non-Crystal. Solids* **100**, 378 (1988).
- [7] Avnir, D.; Klein, L.C.; Levy, D.; Schubert, U.; Wojcik, A.B. in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Editors), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. **2**, John Wiley and Sons, p. 2317 (1998).
- [8] Collinson, M.M. *Mikrochim. Acta* **129**, 149 (1998).
- [9] Tseng J.Y.; Li C.-Y.; Takada T.; Lechner C.; Mackenzie J.D. *SPIE* **1758**. *Sol-Gel Optics*, 612 (1992).
- [10] (a) Mackenzie, J.D.; Bescher, E.P. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **13**, 371-377 (1998). (b) Mackenzie, J.D.; Huang, Q.; Iwamoto, T. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **7**, 151 (1996).
- [11] Yuh, S.K.; Bescher, E.P.; Babonneau, F.; Mackenzie, J.D. *Sol-Gel Optics III*, *SPIE Proc.* (1995).
- [12] Stone, B.T.; Bray, K.L. in *Better Ceramic through Chemistry VII: Organic/Inorganic Hybrid Materials*, edited by B.K. Coltrain, C. Sanchez, D.W. Schaefer, and G.L. Wilkes (Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. **435**, Pittsburgh, PA, 1996), pp. 617-622.
- [13] Chaput F. et al., in *Better Ceramic through Chemistry VII: Organic/Inorganic Hybrid Materials*, edited by B.K. Coltrain, C. Sanchez, D.W. Schaefer, and G.L. Wilkes (Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. **435**, Pittsburgh, PA, 1996), pp. 583-588.
- [14] Lebeau B. et al., in *Better Ceramic through Chemistry VII: Organic/Inorganic Hybrid Materials*, edited by B.K. Coltrain, C. Sanchez, D.W. Schaefer, and G.L. Wilkes (Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. **435**, Pittsburgh, PA, 1996), pp. 395-401.
- [15] Chaput et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2**, 779-782 (1994).
- [16] Butler, T.M.; MacCraith, B.D.; McDonagh, C. *J. Non-Cryst. Solids* **244**, 249 (1998).
- [17] Makote, R.; Collinson, M.M. *Anal. Chim. Acta* **394**, 195 (1999).
- [18] McDonagh, C.; MacCraith, B.D.; McEvoy, A.K. *Anal. Chem.* **70**, 45 (1998).
- [19] Kim, W.; Chung, S.; Park, S.B.; Lee, S.C.; Sung, D.D. *Anal. Chem.* **69**, 95 (1997).
- [20] Yang, L.; Saavedra, S.S.; Armstrong, N.R. *Anal. Chem.* **68**, 1834 (1996).
- [21] Hamerton, I.; Hay, J.N.; Jones, J.R.; Lu, S.-Y. *Chem. Mater.* **12**, 568 (2000)
- [22] Lam, M.H.E.; Lee, D.Y.K.; Man, K.W.; Lau, C.S.W. *J. Mater. Chem.* **12**, 1825 (2000).
- [23] Kimura, k.; Yajima, S.; Okamoto, K.; Yokoyama, M. *J. Mater. Chem.* **10**, 1819 (2000).
- [24] Leventis, N.; Elder, I.A.; Rolison, D.R.; Anderson, M.L.; Merzbacher, C.I. *Chem. Mater.* **11**, 2937 (1999).

- [25] Chia, S.; Cao, J.; Stoddart, J.F.; Zink, J.I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (13), 2447 (2001).
- [26] Hua, L.; Tan, S.N. *Anal. Chem.* **72**, 4821 (2000).
- [27] Wang, J.; Pamidi, P. *Anal. Chem.* **69**, 4490 (1997).
- [28] Rabinovich, L.; Gun, J.; Tsionsky, M.; Lev, O. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 1077 (1997).
- [29] Bharati, S.; Fishelson, N.; Ley, O. *Langmuir* **15**, 1929 (1999).
- [30] Collinson, M.M. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **29**, 289 (1999).
- [31] Sasaki, D.Y.; Alam, T.M. *Chem. Mater.* **12**, 1400 (2000).
- [32] Sasaki, D.Y.; Rush, D.J.; Daitch, C.E.; Alam, T.M.; Assink, R.A.; Ashley, C.S.; Brinker, C.J.; Shea, K.J.;, en: Bartsch, R.A.; Maeda, M. (Editors), Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers, ACS Symposium Series, Vol. 703, p. 314.
- [33] Rahn, M.D.; King, T.A. Sol-Gel Optics III, J.D. Mackenzie, ed., *Proc. SPIE* **2288**, 382-391 (1994).
- [34] Avnir, D.; Lévy, D.; Reisfeld, R. *J. Phys. Chem.* **88**, 5956-5959 (1984).
- [35] Knobbe, E.T.; Dunn, B.; Fuqua, P.D.; Nishida, F. *Appl. Opt.* **29**, 2729-2733 (1990).
- [36] Kaminow, I.P.; Stilz, L.W.; Chandross, E.A.; Pryde, C.A. *Appl. Opt.* **11**(7), 1563-1567 (1972).
- [37] Ippen, E. P.; Shank, C.V.; Dienes, A. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE7**, 178 (1971).
- [38] Dubois, A.; Canva, M.; Brun, A.; Chaput, F.; Boilot, J-P. *Appl. Optics* **35**(18), 3193-3199 (1996).
- [39] Fork, R.L.; Kaplan, Z. BTL.
- [40] (a) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **359**, 710 (1992). (b) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. T.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.* **6**, 2317 (1994).
- [41] (a) Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **368**, 317 (1994). (b) Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **267**, 865 (1995). (c) Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2014 (1995). (d) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.; Chmelka, B.; Stucky, G. *Chem. Mater.* **11**, 2813-2826 (1999).
- [42] (a) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G. D. *Science* **279**, 548 (1998). (b) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024 (1998).
- [43] (a) Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G.A.; *Nature* **379**, 703 (1996). (b) Aksay, I. A.; Trau, M.; Manne, S.; Honma, I.; Yao, N.; Zhou, L.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Gruner, S. M. *Science* **273**, 892 (1996). (c) Ogawa, M. *Chem. Comm.* 1149 (1996).
- [44] (a) Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **10**, 1380 (1998). (b) Yao, N.; Ku, A. Y.; Nakagawa, N.; Lee, T.; Saville, D. Z.; I. Aksay, A. *Chem. Mater.* **12**, 1536 (2000).
- [45] Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999).
- [46] Huang, M.H.; Dunn, B.S.; Soyez, H.; Zink, J.I. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3739 (2000).
- [47] Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Frye, G. C.; Schunk, P. R.; Ashley, C. S. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 862 (1991).

- [48] Nishida, F.; McKiernan, J. M.; Dunn, B.; Zink, J. I.; Brinker, C. J.; Hurd, A. J. *J. Am. Ceram. Soc. Jpn.* **78**, 1640 (1995).
- [49] (a) Ogawa, M.; Kikuchi, T. *Adv. Mater.* **10**, 1077 (1998). (b) Yunfeng, L. et al. *Nature* **389**, 364-368 (1997).
- [50] Raman, N.K.; Anderson, M.T.; Brinker, C.J. *Chem. Mat.* **8**, 1682 (1996).
- [51] Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C.A.; Anderson, M.T.; Brinker, C.J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M.H.; Zink, J.I. *Nature*, **389**, 364 (1997).
- [52] Huang, M.H.; Dunn, B.S.; Soyez, H.; Zink, J.I. *Langmuir*, **14**, 7331 (1998).
- [53] Lohse, D.J.; Hadjichristidis, N. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 171 (1997).
- [54] Alexandridis, P.; Hatton, T.A. *Colloids Surf. A* **96**, 1 (1995).
- [55] Edens, M.W. *Surf. Sci. Ser.* **60**, 185 (1996).
- [56] Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 478 (1997).
- [57] Alexandridis, P.; Holzwarth, J.F.; Hatton, T.A. *Macromolecules* **27**, 2414 (1994).
- [58] Grieser F.; Drummond, C.J. *J. Phys. Chem.* **92**, 5580 (1988).
- [59] Turro, N.J.; Kuo, P.L. *Langmuir* **3**, 773 (1987).
- [60] Kalyanasundaram, K.; Thomas, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2041 (1997).
- [61] Nakajima, A. *J. mol. Spectrosc.* **61**, 467 (1976).
- [62] Kalyanasundaram, K.; Thomas, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2039 (1977).
- [63] (a) Vaschetto, M.E.; Monkman, A.P.; Springborg, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **468**, 181 (1999). (b) Nalwa, H.S. (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 1-4, John Wiley and Sons, Chichester, England, 1997 for a complete review of conjugated polymeric materials.
- [64] Kraft, A.; Grimsdale, A.C.; Holmes, A.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 402 (1998).
- [65] Yu, G.; Heeger, A.J. *Synth. Met.* **85**, 1183 (1998).
- [66] Holland, E.R.; Pomfret, S.J.; Adams, P.N.; Monkman, A.P. *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 2991 (1996).
- [67] Li, W.; Wu, M. *Synth. Met.* **92**, 121 (1998).
- [68] Borroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; MacKay, K.; Friend, R.H.; Burn, P.L.; Holmes, A.B. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [69] Onda, M. *J. Appl. Phys.* **78**, 1327 (1995).
- [70] Vaschetto, M.E.; Springborg, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **460**, 141 (1999).
- [71] Nagat, T.; Matsui, T.; Ozaki, M.; Yoshino, K.; Kajzar, F. *Synth. Met.* **119**, 607 (2001).
- [72] (a) Henglein A. *Chem. Rev.* **89**, 1861 (1989). (b) Schmid G. *Chem. Rev.* **92**, 1709 (1992). (c) Schmid G. *Clusters and Colloids*. VCH: Weinheim, 1994.
- [73] De, G.; Licciulli, A.; Massaro, C.; Tapfer, L.; Catalano, M.; Battaglin, G.; Meneghini, C.; Mazzoldi, P. *J. of Non-Cryst. Solids* **194**, 225 (1996).
- [74] Ritzer, B.; Villegas, M.A.; Fernández, J.M. *J. of Sol-Gel Sci. & Technol.* **8**, 917 (1997).
- [75] Garell, R.L. *Analytical Chemistry* **61** (6), 401A-410A (1989).
- [76] Boerio, F. J. *Thin Solid Films* **181**, 423-433 (1989).
- [77] Metiu, H.; Chang, R. K.; Furtak, T.E. (eds.) *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York, 1982, p. 1.
- [78] Chaput, F.; Riehl, D.; Boilot, J.P.; Cargnelli, K.; Canva, M.; Lévy, Y.; Brun, A. *Chem. Mater.* **8**, 312 (1996).



- [79] García M., J; Cruz, D.; Valverde A., G.; Zink, J.; Hernandez, R. *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* **26**, 1-4 (2003).
- [80] García M., J; Cruz, D.; Valverde A., G.; Zink, J.; Hernandez, R., Minoofar, P. *SPIE*, **4465**, 137 (2001).
- [81] Dubois, A.; Canva, M.; Brun, A.; Chaput, F.; Boilot, J-P. *Appl. Opt.* **35** (18), 3193-3199 (1996).
- [82] Daniel Cruz Vázquez. "Efecto de la Orientación de DR1 en la Fotoconductividad en películas mesoestructuradas de SiO<sub>2</sub>". Tesis de Licenciatura (Física) presentada el 7 de abril del 2002. Facultad de Ciencias, UNAM.
- [83] García J.; Mondragón M.A.; Hernández J.M.; Maldonado J.L. *Optical Materials* **3**,61 (1994).
- [84] Takimoto, A.; Wakemoto, H.; Ogawa, H. *Jpn. Appl. Phys.* **32**, 971 (1993).
- [85] Robinson, P.; Scott, H. Crystal structure of carbazole: a partial determination. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **5** (4), 405-411 (1969).
- [86] Clarke, P.; Spink, J. *Acta Crystallogr., Sect. B* **25** (Pt. 1), 162 (1969).
- [87] Kuhashi, M.; Fukuyo, M.; Shimada, A.; Furusaki, A.; Nitta, I. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **42** (8), 2174-2179 (1969).
- [88] Firouzi, A.; Schaefer, D.J.; Tolbert, S.H.; Stucky, G.D.; Chmelka, B.F. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9466-9477 (1997).
- [89] Samarskaya, O.; Dag, Ö. *J. of Colloid and Int. Sci.* **238**, 203-207 (2001).
- [90] Chakrabarti, K.; Whang, C.M. *Materials Sci. and Eng.* **B88**, 26-34 (2002).
- [91] Anderson, M.T.; Martín, J.E.; Odinek, J.G.; Newcomer, P.P. *Chem. Mater.* **10**, 311 (1998).
- [92] (a) Ellerby, L. M.; Nishida, F.; Yamanaka, s. A.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J.I.; *Science* **255** (1992) 1113. (b) Chung, K.E.; Lan, E.H.; Davidson, M.S.; Dunn, B.S.; Valentine, J.S.; Zink, J.I.; *Analytical Chem.* **67** (1995) 1505. (c) Dave, B.C.; Soyez, H.; Miller, J.M.; Dunn, B.; Valentine, J.S.; Zink, J.I. *Chem. Mater.* **7** (1995) 1431.
- [93] Dunn, B.; Zink, J.I. *Mater. Chem.* **1** (1991) 903.
- [94] Sakka, S.; Yoko, T. *Structure and Bonding* **77** (1992) 89.
- [95] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc.: Boston, 1990.
- [96] Hench, I. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990).
- [97] Brinker, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **359**, 720 (1992).
- [98] Skoog, D.A.; Leary, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. Fourth Ed.. Saunders College Publishing: New York, 1992, p. 123-149, 174-195.
- [99] Farges, J. P. *Organic Conductors*, Marcel Dekker Inc. E.U. 1994.
- [100] Moses, D.; Okumoto, H.; Lee, C.H.; Heeger, A.J. *Phys. Rev. B* **54** (7), 4748 (1996).
- [101] Lee, C.H.; Yu, G.; Kraebel, B.; Moses, D. *Phys. Rev. B* **49** (15), 10572 (1994).
- [102] Darracq B.; Canva M.; Chaput F.; Boilot J.-P.; Riehl D.; Lévy Y.; Brun A. *Appl. Phys. Lett.* **70** (3), 292 (1997).
- [103] Better Ceramics through Chemistry VII: Organic-Inorganic Hybrid Materials. Editors: Bradley K. Coltrain, Clément Sanchez, Dale W. Schaefer, Garth L. Wilkes. *MRS. Vol.* **435**, 583.
- [104] Brinker, C.J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999).
- [105] Grosso, D.; Soler-Illia G.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; Albouy, P.-A.; Brunet-Bruneau, a.; Balkenende, A. *Adv. Mater.* **13** (14), 1085 (2001)

- [106] Sellinger, a.; Weiss, P.M.; Nguyen, A.; Lu, Y.; Assink, R.A.; Gong, W.; Brinker, C. *J. Nature*, **394**, 256 (1998).
- [107] Nagarajan, R. *Langmuir* **18**, 31-38 (2002).
- [108] Israekachvili, J. N.; Marcelja, S.; Horn, R.G.; *Rev. Biophys.* **13**, 121 (1980).
- [109] Bhattacharya, S.; Haldar, J. *J. Colloids and Surfaces A.* (2002). In press.

## Apéndice A Proceso sol-gel

El proceso sol-gel comprende varias etapas, empieza con una solución de silicatos para formar después un sol, el cual se transformará luego en un gel, y finalmente tendremos un gel seco el cual posee una red entrelazada de sílica tridimensional, con numerosos poros interconectados. La figura A.1 presenta un esquema de las rutas de este proceso. El proceso sol-gel supera la preparación de sílica en vidrio tradicional debido a que es un método que se realiza a bajas temperaturas. Las moléculas biológicas tales como proteínas y enzimas pueden ser encapsuladas dentro de los poros y mantener su actividad [92]. Tales materiales tienen aplicaciones como biosensores. Otras clases de especies orgánicas u organometálicas pueden ser encapsuladas para producir materiales con las propiedades que se requieran [93]. Pueden prepararse muestras con una gran variedad de morfologías, como monolitos, películas, fibras y polvos. De estas opciones, las películas son las más importantes desde el punto de vista tecnológico [94].

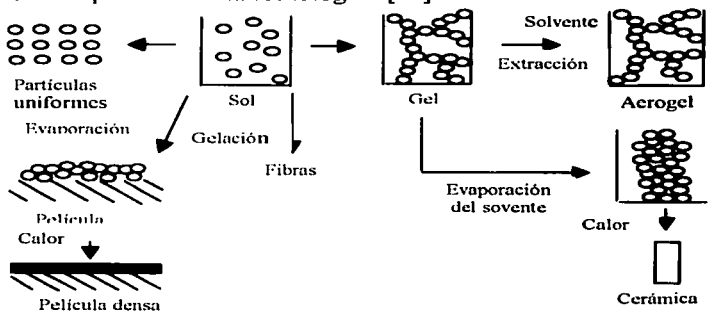


Figura A.1. Proceso sol-gel

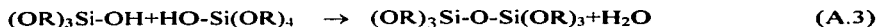
El proceso sol-gel comienza con la preparación de una solución de silicatos. El precursor sílica usado normalmente es el tetraetilortosilicato (TEOS) o el tetrametilortosilicato (TMOS). Ambos reaccionan rápidamente con el agua. Esta reacción es llamada hidrólisis y se representa con la siguiente ecuación [95]:



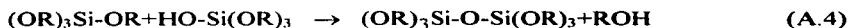
donde R representa el grupo metilo o etil. Las especies parcialmente hidrolizadas pueden ser representadas como  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ . La hidrólisis completa produce especies  $\text{Si(OH)}_4$ ,



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



o



La reacción de condensación continuará para producir moléculas más y más grandes mediante el proceso de polimerización, formándose muchos enlaces siloxanos del tipo Si-O-Si. Comúnmente se añade a esta solución inicial etanol o metanol como solvente. Una cantidad apropiada de agua es incorporada en el sol para producir la reacción de hidrólisis. También se añade una base o ácido a esta solución como catalizador (HCL= ácido clorhídrico) por ejemplo para acelerar la hidrólisis.

Las reacciones de policondensación resultan de la formación de oligómeros. Estos oligómeros de tamaño submicrónico, son partículas coloidales de silicatos que se encuentran suspendidas en la solución formando el sol, cuya viscosidad es baja y parece un líquido. Después, el sol es depositado en un contenedor, el cual se cubre con parafilm para evitar el colapsamiento del gel cuando el monolito está formándose. Con el tiempo las partículas coloidales de silicatos crecen y se unen para formar una red tridimensional. Durante la gelación, la viscosidad del gel aumenta definitivamente, y el sol se transforma en un gel monolito que no fluye [96].

La microestructura del gel depende de varios factores, como por ejemplo del solvente utilizado, de la razón molar molecular de los silicatos, del tipo de precursor utilizado (TEOS o TMOS), del pH de la solución y la temperatura de reacción. Experimentalmente el TMOS gela más rápido que el TEOS. Brinker et al [97] demostraron que una hidrólisis rápida y una condensación lenta favorecen la formación de polímeros lineales; de otro modo, una hidrólisis lenta y una condensación rápida producen polímeros más ramificados y largos.

Después de la gelación, el envejecimiento es el siguiente paso en el proceso sol-gel. Este proceso dura días durante los cuales el gel está completamente inmerso en líquido. El parafilm que cubre el contenedor previene la liberación del solvente de los poros. La policondensación continúa, incrementándose el espesor de los cuellos de las partículas y decreciendo la porosidad [96]. La resistencia del gel envejecido aumentará. Un gel envejecido desarrollará una buena resistencia para evitar el rompimiento durante el secado.

En la etapa del secado el líquido es removido de la red de poros interconectados. Esto es inducido al hacer pequeñas perforaciones en la cubierta de parafilm que cubre el contenedor. El solvente se evapora lentamente dejando un gel monolítico. La tensión capilar desarrolla flujos líquidos que previenen la exposición de la fase sólida por evaporación, y la red que es suficientemente flexible, es atraída dentro del líquido. Esto provocará el encogimiento del gel. Un monolito puede encogerse a 1/8 de su volumen al final de la etapa de secado. El secado también produce un gradiente de presión en la fase líquida del gel, lo cual provoca un encogimiento de la red. Cuando el exterior del gel trata de encogerse más rápido que el interior, la resistencia a la tensión tiende a fracturar la red en el exterior [97]. Para evitar el rompimiento, el gel debe envejecer lentamente para que

obtenga una buena resistencia. Este proceso de envejecimiento debe ser lento para que el exterior y el interior se equilibren y se ajusten a los cambios del medio ambiente. Un cambio drástico durante la evaporación, tal como la exposición de un área grande del gel al aire externo, puede producir que se fracture o colapse. El gel seco y solidificado es llamado xerogel.

Las películas sol-gel preparadas por la técnica de dip-coating también siguen etapas similares del proceso sol-gel. Sin embargo, debido a que es un proceso de formación rápido del material sol-gel, las diferentes etapas se traslapan. La formación del sol a gel y luego a xerogel puede ser completada en 10 segundos. El envejecimiento no es necesario debido a que la tensión capilar no causará fractura en la película cuando ésta es suficientemente delgada ( $<3000\text{Å}$ ).

## Apéndice B Absorción Óptica

La absorbancia de una solución se define con la siguiente ecuación [98]:

$$A = \log I_1/I \quad (\text{B.1})$$

Con  $I_1$  = intensidad que penetra la muestra,  $I$  = intensidad del haz incidente. La absorción de una solución aumenta cuando la atenuación del haz llega a ser más grande. La figura B.1 ilustra este proceso. La absorción de una solución se mide en el laboratorio del siguiente modo: se deposita la solución en un contenedor transparente o celda, y se hace incidir sobre ella un haz de determinada longitud de onda. Como lo muestra la figura B.2, la reflexión ocurre en las dos interfaces aire/pared y en las otras dos interfaces pared/solución. La atenuación del haz puede ocurrir por dispersión debido a moléculas grandes y algunas veces porque las paredes del contenedor absorben. Para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por una solución es comparada con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contenga solo el solvente que se está utilizando. La absorción experimental se aproxima a la real mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log (P_{\text{solvente}}/P_{\text{solución}}) \approx \log I_1/I \quad (\text{B.2})$$

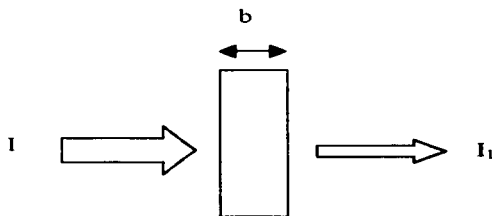


Figura B.1. Atenuación de un haz de radiación por una solución que absorbe.

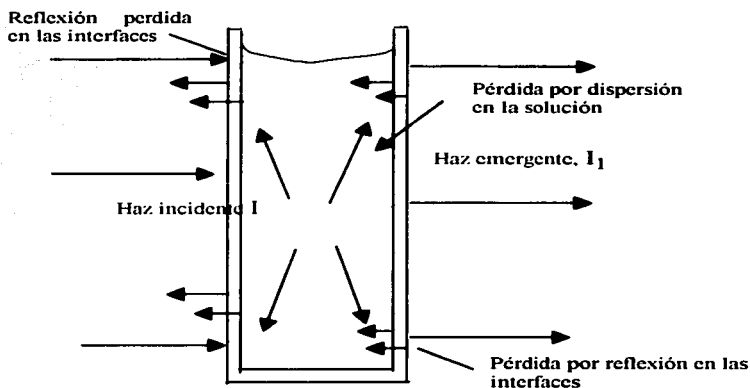


Figura B.2. Pérdidas por reflexión y dispersión.

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 B.3a.

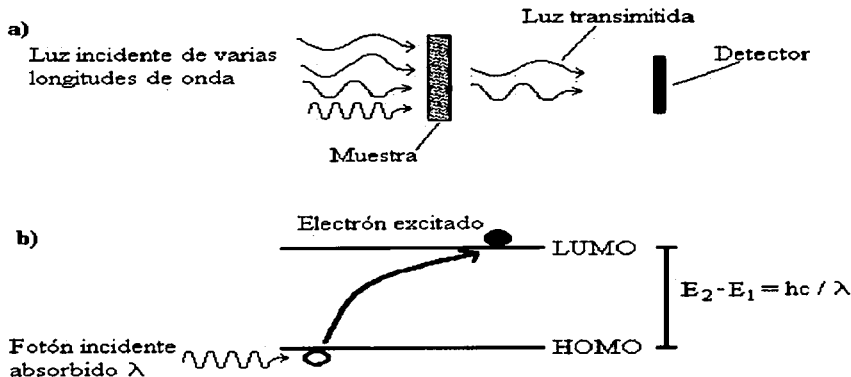


Figura B.3. a) Un espectrofotómetro detecta la radiación electromagnética que atraviesa una muestra de un material determinado, infiriendo así las longitudes de onda que son absorbidas por él. b) La incidencia de luz sobre un material orgánico puede excitar los electrones en sus moléculas, llevándolos 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 encuentren 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  $\lambda$  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 (B.3b); los fotones involucrados son absorbidos.

Un espectro de absorción se presenta usualmente como una gráfica de *densidad óptica* (*O.D.*, también llamada *absorbancia*) 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 [98,99], de acuerdo a la cual la intensidad dentro del medio está dada por

$$I = I_1 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (\text{B.3})$$

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*  $A$  (*O.D.*) es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala. Puede entonces verse fácilmente que la densidad óptica  $A$  (ec. B.2) está dada por

$$O.D. = \log_{10} \left( \frac{I_1}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (\text{B.4})$$

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  $\alpha$  se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación (B.4); y queda dado por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (\text{B.5})$$

En la figura B.4 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 absorbancia (*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 B.4 representa el espectro del sistema película-sustrato, la línea punteada representa el espectro del sustrato de vidrio, en ausencia de película. Entonces, si se resta el segundo del primero, el resultado será la densidad óptica de la película. Una vez realizada esta operación puede aplicarse la ecuación (B.5), hallándose así el coeficiente de absorción  $\alpha$  para la longitud de onda de interés.



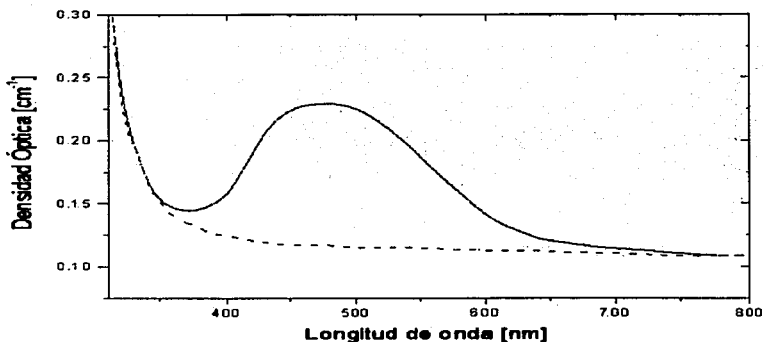


Figura B.4. Espectro de absorción típico de una película delgada dopada con DR1 y carbazol sobre un sustrato de vidrio. La línea sólida es el espectro del sistema película-sustrato. La línea punteada, el del sustrato sin película.

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, dos lámparas para iluminación en un amplio intervalo 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 B.5).

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 fueron 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.

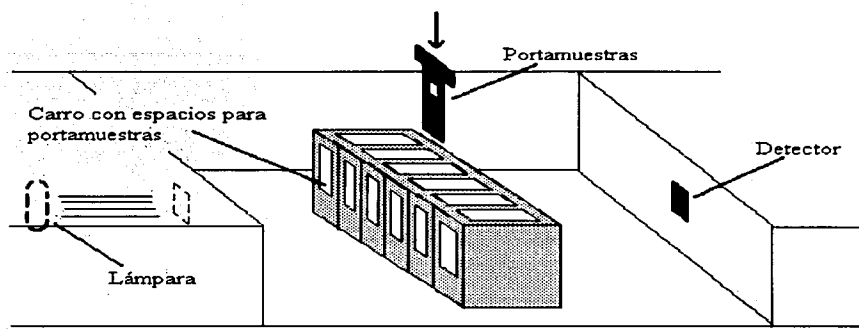


Figura B.5. Esquema del espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array. La muestra es colocada en el portamuestras y este en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite luz en las longitudes de onda deseadas y el detector en el otro extremo registra la radiación que no ha sido absorbida.

## Apéndice C

### Técnica de luminiscencia

La luminiscencia es el proceso de emisión de la luz por átomos o moléculas excitadas. Una molécula en el estado base es elevada al estado excitado debido a la absorción de fotones que tienen suficiente energía. Las moléculas excitadas experimentan una relajación vibracional del nivel de energía más bajo del estado excitado, mediante procesos no-radiativos y regresan al estado base emitiendo fotones.

La fluorescencia y la fosforescencia son iguales ya que la excitación proviene de la absorción de fotones. Por ello, ambos fenómenos son referidos con el término general de fotoluminiscencia. Como veremos más adelante, la fluorescencia difiere de la fosforescencia en que las transiciones de energía electrónica correspondientes a la fluorescencia no implican un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia tiene un tiempo de vida muy corto, la luminiscencia cesa inmediatamente ( $<10^{-5}$  s). En contraste, un cambio en el espín del electrón acompaña las emisiones de fosforescencia, las cuales se alargan más allá del tiempo que dura la excitación, a menudo son algunos segundos o más. En ambas instancias, la fotoluminiscencia, sea fluorescencia o fosforescencia, tienen una longitud de onda mayor que la radiación usada para su excitación.

Las características de los espectros de la fluorescencia y la fosforescencia pueden ser reconvertidos por medio de consideraciones orbitales moleculares. La fluorescencia y la fosforescencia son dos procesos radiativos [98], y son mostrados en la figura C.1.

La fosforescencia implica un cambio en la multiplicidad del espín; los estados de los espines del electrón promovido y del electrón en el estado base están desapareados y paralelos. Estos dan un estado triplete excitado que tiene una energía más baja que el estado singlete excitado. El tiempo de vida promedio del estado excitado es mucho más largo que el observado en las transiciones singulete/singulete.

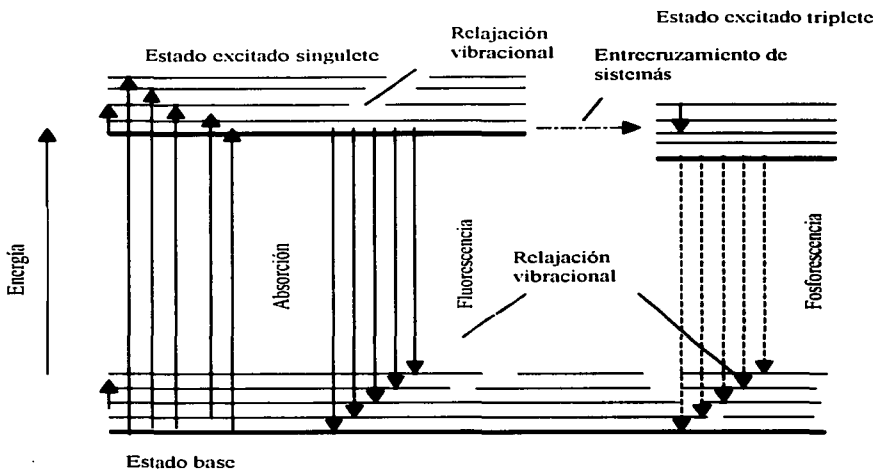


Figura C.1. Diagrama esquemático de los procesos de absorción y luminiscencia.

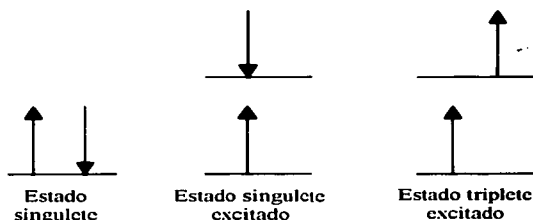
### Espín del electrón

El principio de exclusión de Pauli establece que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de los cuatro números cuánticos. La restricción requiere que no más de dos electrones pueden estar en un mismo orbital, además, los dos deberán tener los espines opuestos. Bajo estas circunstancias, se dice que los espines están apareados.

### Estados excitados singulete/triplete

Un estado electrónico molecular en el cual todos los espines de los electrones están apareados se llama estado singulete, y no se da una división de los niveles de energía cuando la molécula es expuesta a un campo magnético.

Cuando uno de los dos electrones en una molécula es excitado a un nivel de energía más alto, un estado singulete o triplete es permitido. En el estado excitado singulete, el espín del electrón promovido está aun apareado con el electrón que está en el estado base; en el estado triplete, sin embargo, los espines de ambos electrones se desaparean. Estos estados son representados como sigue, donde las flechas representan la dirección del espín



## Apéndice D

### Modelo teórico de fotoborrado

#### Solución analítica

El borrado de moléculas de colorante *isotrópicas* en un sólido puede ser analizado de la siguiente manera: cuando la exposición a la radiación del láser comienza a  $t=0$  solo están presentes las moléculas del colorante (especie 1), uniformemente distribuidas con una concentración volumétrica  $N_0$ . El haz de luz incidente viaja en la dirección  $z$  con  $z=0$  en la cara de entrada de bloque de espesor  $L$ . Durante la exposición la luz incidente progresivamente transforma las moléculas del colorante en moléculas borradas (especie 2). Las densidades de ambas especies son  $N_1(z, t)$  y  $N_2(z, t)$ , teniendo:

$$N_1(z, t) + N_2(z, t) = N_0 \quad (\text{D.1})$$

El número de moléculas por unidad de área en la longitud  $z$  para las dos especies :

$$J_1(z, t) = \int_0^z N_1(z', t) dz' \quad (\text{D.2})$$

$$J_2(z, t) = \int_0^z N_2(z', t) dz' \quad (\text{D.3})$$

De las cuales se tiene la relación

$$J_1(z,t) + J_2(z,t) = N_0 z \quad (\text{D.4})$$

El flujo local de fotones con longitud de onda  $\lambda$  es:

$$n(z,t) = n_0 \exp [-\sigma_1 J_1(z,t) - \sigma_2 J_2(z,t)] \quad (\text{D.5})$$

donde  $n_0$  es el flujo incidente y  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  son las secciones transversales de absorción para las dos especies. Usando la ec. (D.5), el flujo local de fotones puede describirse como:

$$n(z,t) = n_0 \exp [-\Delta\sigma_1 J_1(z,t)] \exp (-\sigma_2 J_2(z,t)) \quad (\text{D.6})$$

donde  $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ .

Definiremos  $B$  el número de borrado como el número promedio de fotones absorbidos (y disipados) por la molécula del colorante antes de ser borrado;  $B^{-1}$  es la eficiencia cuántica para el borrado. Entonces la velocidad de borrado local es

$$\frac{\partial N_1(z,t)}{\partial t} = -\sigma_1 N_1(z,t) B^{-1} n(z,t) \quad (\text{D.7})$$

Integramos ambos lados de la ecuación (D.6) sobre el espesor  $L$  obteniendo así la velocidad de borrado total:

$$\frac{dJ_1(L,t)}{dt} = \int_0^L -\sigma_1 N_1(z,t) B^{-1} n(z,t) dz \quad (\text{D.8})$$

De las ecuaciones (D.3) y (D.5):

$$\frac{dJ_1(L,t)}{dt} = \frac{\sigma_1 B^{-1} n_0}{\Delta\sigma} \int_0^L \frac{\partial}{\partial z} [-\Delta\alpha J_1(L,t)] \times \exp[-\Delta\alpha J_1(z,t)] \exp(-\sigma_2 N_0 z) dz \quad (\text{D.9})$$

La ecuación (D.9) no se puede resolver analíticamente. Tomando la aproximación de  $\sigma_2 N_0 z \ll 1$  cuando  $0 \leq z \leq L$ . La condición de validez es  $\sigma_2 N_0 L \ll 1$ . La ec. (D.9) se convierte en:

$$\frac{dJ_1(L,t)}{dt} = \frac{\sigma_1 B^{-1} n_0}{\Delta\sigma} [\exp(-\Delta\alpha J_1(L,t)) - 1] \quad (\text{D.10})$$

La ecuación (D.10) se puede describir como:

$$\frac{dx}{x(1-x)} = \sigma_1 B^{-1} n_0 dt \quad (\text{D.11})$$

Donde  $x = \exp[-\Delta\sigma_1 J_1(L, t)]$ . La integración resulta

De la condición inicial  $\ln \frac{x}{1-x} = \sigma_1 B^{-1} n_0 t + \text{const.}$   $J_1(L, 0) = J_0$  se obtiene (D.12)

$$\exp[-\Delta\alpha J_1(L, t)] = 1/[1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1) \exp(-\sigma_1 B^{-1} n_0 t)] \quad (\text{D.13})$$

La evolución del número de las moléculas del colorante por unidad de área (normalizada) es

$$\frac{J_1(L, t)}{J_1(L, 0)} = \frac{\ln[1 + \exp(\Delta\sigma J_0 - 1) \exp(-\sigma_1 B^{-1} n_0 t)]}{\ln[1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1)]} \quad (\text{D.14})$$

Esto puede escribirse como una función de la energía integrada por unidad de área E ( $E = n_0 t \cdot h \cdot \nu$ , donde h es la constante de Planck):

$$\frac{J_1(L, t)}{J_1(L, 0)} = \frac{\ln[1 + \exp(\Delta\sigma J_0 - 1) \exp(\beta E)]}{\ln[1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1)]} \quad (\text{D.15})$$

Donde  $\beta = (\sigma_1/h\nu) B^{-1}$ . La transmisión a través de la muestra puede ser calculada con

$$T(t) = n(L, t) / n_0 \quad (\text{D.16})$$

Usamos la ec. (D.6), tenemos:

$$T(t) = \exp[-\Delta\alpha J_1(L, t)] \exp(-\sigma_2 J_0) \quad (\text{D.17})$$

Ahora, utilizando la ec. (D.13) obtenemos

$$T(t) = \frac{\exp(-\sigma_2 J_0)}{1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1) \exp(-\sigma_1 B^{-1} n_0 t)} \quad (\text{D.18})$$

La transmisión puede escribirse como una función de la energía saliente integrada:

$$T(E) = \frac{\exp(-\sigma_2 J_0)}{1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1) \exp(-\beta E)} \quad (\text{D.19})$$

## Apéndice E

### Técnica de 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 [100]. El fenómeno es el 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 los electrodos para obtener una corriente. Los primeros estudios sobre el tema se enfocaron hacia sólidos covalentes como el germanio y el silicio.

La optimización de las propiedades de material para aplicaciones fotorrefractivas en cristales electroópticos [101], para la fotogeneración de cargas en polímeros conductores [102], y para conocer los procesos dinámicos en películas delgadas [103], requiere de un conocimiento detallado de los procesos microscópicos involucrados, como son los procesos de transporte de carga y por ello es importante medir parámetros de transporte tales como los asociados al efecto fotovoltaico ( $\phi_{l0}$ ) y al fotoconductor ( $\phi_{\mu\tau}$ ). Ambos parámetros determinan la fotosensitividad y la presencia de fotovoltajes del material, y pueden ser deducidos de las mediciones de la fotocorriente.

En la oscuridad la conductividad eléctrica está dada por la ecuación (E.1),

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{E.1})$$

como se hizo ver en la sección anterior. Cuando el material es iluminado, la radiación produce carga adicional  $\Delta n$  y  $\Delta p$ , dando una fotoconductividad  $\sigma_{ph}$  expresada como

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (\text{E.2})$$

En materiales inorgánicos covalentes la fotoconductividad es descrita con el modelo de bandas, del que se ha hablado antes. 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 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 E.1.

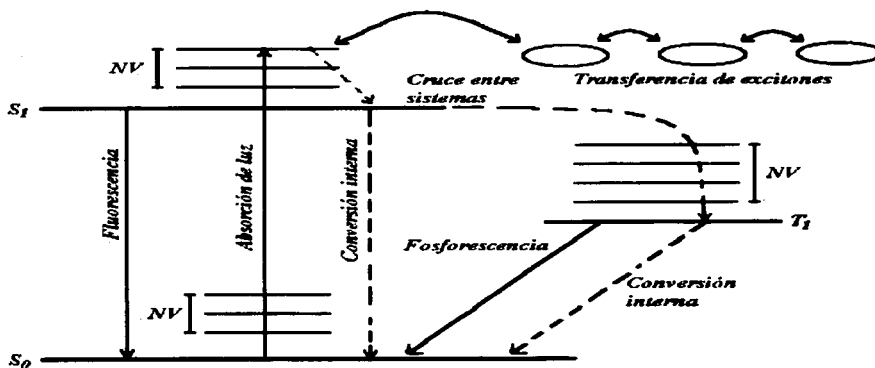


Figura E.1. Diagrama de niveles de energía de los electrones más externos de una molécula orgánica conjugada en el que se muestran las transiciones producidas por la absorción de luz y los distintos modos en que los estados excitados resultantes pueden ser desactivados. Aquí,  $S_0$  es el estado base,  $S_1$  el primer estado de singlete excitado,  $T_1$  el primer estado de triplete excitado y  $NV$  indica los niveles vibracionales.

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* ( $\phi$ ) como el número de portadores generados por cuanto de luz absorbido. Así la eficiencia cuántica puede escribirse como

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q [Q]} \quad (E.3)$$

donde  $k_{ph}$  es la tasa de producción de portadores,  $k_n$  la de procesos de desactivación no radiativos,  $k_{isc}$  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  $\phi$  depende del coeficiente de absorción, de la temperatura y del campo eléctrico aplicado [100].



Tomando en cuenta estos conceptos, es posible describir el transporte de carga en materiales aislantes por la ecuación (E.4), que expresa la densidad de corriente observada bajo el efecto de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda  $\lambda$ . El primer término de la ecuación (E.4) es el transporte por efecto fotovoltaico, el segundo es la conductividad en la oscuridad y el tercero es la fotoconductividad propiamente dicha [83]:

$$J = \frac{q\phi I_0}{h\nu} \alpha I + \left( qn_0\mu + \frac{q\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right) E \quad (\text{E.4})$$

$I$  es la intensidad de la iluminación (cuya energía es  $h\nu = hc/\lambda$ ),  $\phi$  es la eficiencia cuántica para excitar un portador libre,  $\mu$  es la movilidad de los portadores,  $E$  es el campo eléctrico aplicado,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción para una longitud de onda dada,  $\tau$  el tiempo de vida media de los portadores excitados,  $n_0$  la densidad de portadores que producen la conductividad en la oscuridad y  $I_0$  es su camino libre medio. Con ayuda de esta ecuación pueden determinarse los parámetros  $\phi I_0$  y  $\phi\mu\tau$ , midiendo únicamente la intensidad de la iluminación, la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad.

## Apéndice F

### Cálculo de los parámetros $\phi I_0$ y $\phi\mu\tau$

El transporte de carga en materiales aislantes puede describirse con la ecuación (E.4). Con ayuda de esta ecuación pueden determinarse los parámetros  $\phi I_0$  y  $\phi\mu\tau$ , midiendo únicamente la intensidad de la iluminación, la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad.

Para ello se realizan experimentos de fotoconductividad en los cuales se obtienen rectas  $E$  vs  $J$  en oscuridad y bajo iluminación —iluminación con longitud de onda e intensidad conocidas—, un despeje directo de la ecuación (E.4) lleva a las siguientes expresiones para  $\phi I_0$  y  $\phi\mu\tau$ .

$$\phi I_0 = (b_i - b_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I} \quad (\text{F.1})$$

$$\phi\mu\tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I} \quad (\text{F.2})$$

donde  $b_d$  y  $b_i$  son las ordenadas al origen de las rectas experimentales  $E$  vs  $J$  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  $\phi I_0$  es proporcional a la diferencia entre la ordenada al origen en oscuridad y la ordenada bajo iluminación ( $b_d - b_i$ ).  $\phi\mu\tau$  lo es a la diferencia entre la

pendiente en oscuridad y la pendiente bajo iluminación ( $m_d - m_l$ ). Se concluye que  $\phi_{l0}$  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.

## **Apéndice G**

### **Tratamiento de Polarización: Efecto Corona**

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 de una sola punta, aplicando un campo eléctrico en dirección perpendicular a la superficie de la película, usando una aguja metálica como electrodo suspendida a 12 mm por encima de la superficie de la película. Se aplicó un voltaje de 5.6 kV en la película. 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. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la película hasta que alcance la temperatura ambiente (~20°C) manteniendo el campo aplicado previamente [82,102]. Este intenso campo polarizador se requiere para generar la orientación dipolar [105] y se retira al alcanzar la muestra la temperatura ambiente. La figura G.1 muestra el dispositivo.

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.

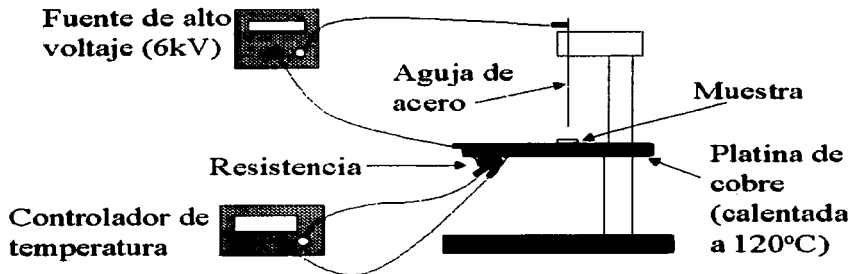


Figura G.1. Dispositivo de la técnica de Descarga Corona.

## Apéndice H

### Técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating)

El método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) es un proceso de formación continuo, mediante el cual grandes secciones del sustrato o superficie son cubiertas uniformemente. El proceso de dip coating se ha dividido en cinco fases, a saber: inmersión, extracción, depósito (acompañado usualmente de drenaje), drenaje y evaporación, estas se muestran en la figura H.1. En esta técnica es accionado un complejo mecanismo de autoensamblaje por evaporación inducida (evaporation-induced self-assembly) [106], e implica procesos paralelos que compiten entre sí en un periodo de tiempo muy corto:

- Evaporación del solvente (etanol / agua)
- Auto-ensamblaje y segregación en escala de nanómetros de las fases orgánica e inorgánica.
- Formación de una mesoestructura híbrida.
- La reacción de hidrólisis / condensación, auxiliada por la evaporación de HCl, y difusión de agua dentro de la película delgada.

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.

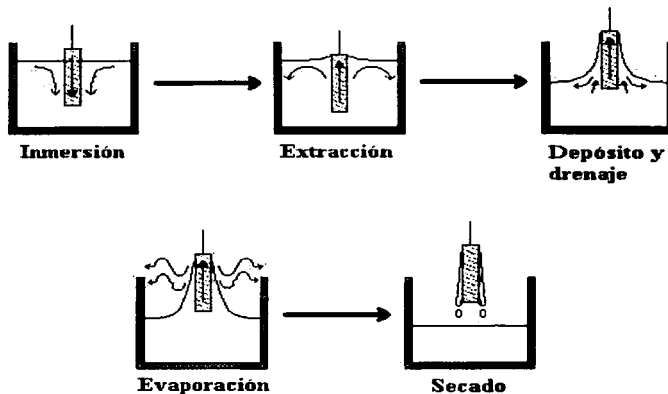


Figura H.1. Preparación de películas por inmersión (*dip coating*)

Las películas delgadas fueron preparadas por la técnica de dip-coating utilizando el equipo que se muestra en la figura H.2. En el reservorio vertimos la solución previamente preparada, después se coloca un sustrato en la punta de la cinta la cual pasa través de dos poleas sin fricción, para que la extracción sea sin saltos y continua, de esta forma la película depositada en el sustrato será uniforme en toda la superficie del mismo, la cinta es atada a un contrapeso que flota en el agua contenida en un vaso de vidrio, el cual tiene un conducto que va hacia la bomba. La bomba sirve para introducir agua elevando el nivel de líquido en el contenedor grande, esto provoca que se introduzca el sustrato en la solución que contiene el reservorio. Lo importante en este proceso es la extracción del sustrato. Esto se logra al determinar la velocidad de extracción constante y uniforme con una válvula de flujo calibrada la cual al abrirla, descende el nivel de líquido en el contenedor, y permite la extracción del sustrato.

Durante el proceso de extracción la película se adelgaza por evaporación del solvente, el efecto gravitacional y un posible gradiente de tensión superficial dirigidos por el flujo al extraer el sustrato. Cuando el movimiento de extracción es balanceado por la evaporación, se forma un perfil constante de la película (ver figura H.3), obteniendo una película delgada de 2 o 3  $\mu\text{m}$  de largo. La evaporación de alcohol provoca una película rica en agua cerca de la primera franja, por lo cual se seca para formar la película depositada.

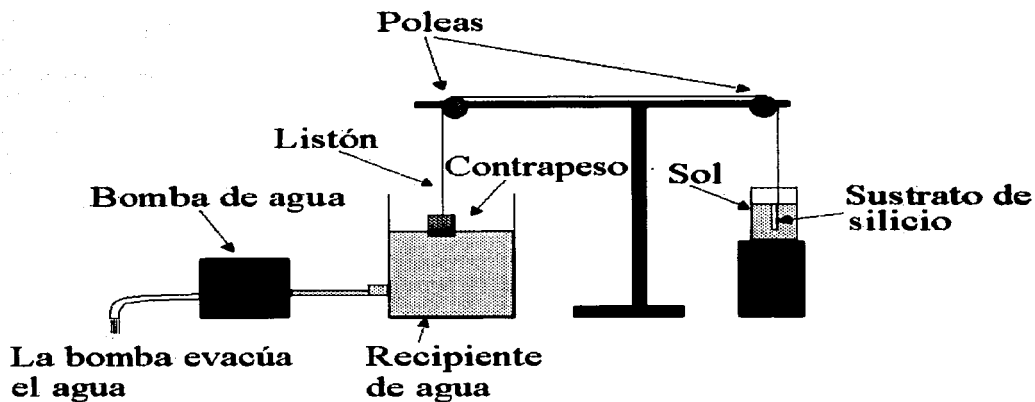


Figura H.2. Dispositivo experimental para la preparación de las películas delgadas usando la técnica de dip-coating.

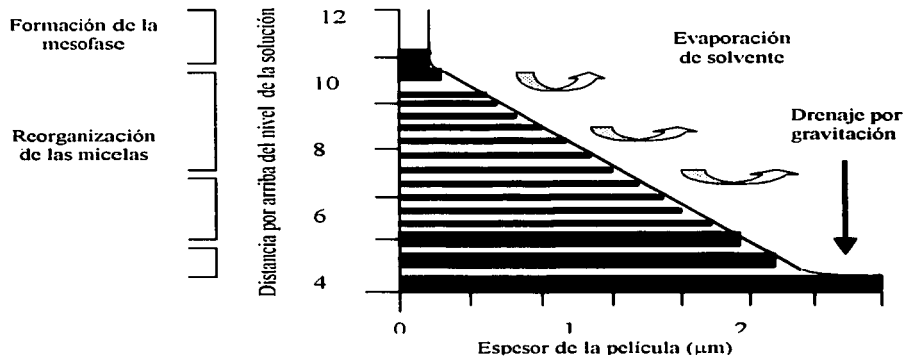


Figura H.3. Diagrama esquemático del perfil de espesor de la película durante su deposición sobre un sustrato de vidrio.

La evolución estructural durante la deposición de la película es muy compleja y rápida; la transformación de sol a gel y luego a xerogel se completa en 30 segundos. El resultado final es el traslape de la etapa del secado con las reacciones de condensación e hidrólisis.

La morfología de las películas delgadas no solo permite preparar materiales macroscópicos, nos permite que la química y la dinámica del proceso de ensamblaje se de en tiempo real debido a que los pasos implicados en la formación del material mesoestructurado están separados espacial y temporalmente. El punto inicial del proceso es una solución que contiene todos los componentes que se unen para formar el sólido final. Todos los pasos conducen al material final, incluyendo la formación de la micela y las reacciones de hidrólisis y condensación que forman la sílica, todo esto ocurre en la solución cuando es depositada en el sustrato que es extraído. Cuando el sustrato es extraído a una velocidad constante de la solución, este proceso ocurre a diferentes alturas y tiempos.

## Apéndice I

### Técnica de difracción de Rayos X

Cuando tratamos de identificar una sustancia no molecular y cristalina utilizamos la difracción de polvos de rayos X, además de realizar un análisis químico. Cada sólido cristalino tiene un patrón de difracción característico el cual es la "huella" para su identificación. Una vez que la sustancia ha sido identificada, la siguiente etapa es determinar su estructura, si no es aún conocida. Si la sustancia es de tipo cristalino puede utilizarse la cristalografía de rayos X.

En sustancias no moleculares se necesita conocer su estructura cristalina por su celda unitaria. Sin embargo, los defectos e impurezas son extremadamente importantes y algunas veces modifican las propiedades de la sustancia en estudio. En una sustancia molecular los defectos no son permitidos, mientras que en una sustancia no molecular los defectos e impurezas son inevitables. Un ejemplo de ello se muestra en la Tabla I.1.

Tabla I.1. Comparación de una sustancia molecular, tolueno,  $C_6H_5CH_3$ , y un sustancia no molecular,  $Al_2O_3$

	Tolueno	Alúmina
Estoquiometría	Fija, $C_6H_5CH_3$	Fija, $Al_2O_3$
¿Impurezas?	No permitida	Contaminada
Naturaleza del material	Líquido volátil	Puede ser: polvos, fibras, cerámicas, monocristal, película
Propiedades		Depende de la naturaleza del material y de las impurezas
Aplicaciones	Solvente	Abrasivo (polvo), aislante térmico, aislante eléctrico (película delgada o cerámica), electrolito sólido (alúmina-beta Na) y rubí (Cr dopado)

Para caracterizar un sólido se necesita conocer:

- La estructura cristalina, la cual es determinada por la celda unitaria, sus dimensiones y las coordenadas fraccionales de los átomos de la celda.
- Los defectos del cristal, su naturaleza, número y distribución.
- Las impurezas del material y si están distribuidas azarosamente o están concentradas en pequeñas áreas.
- Para sólidos policristalinos -polvos o cerámicas- el número, tamaño, forma y distribución de las partículas cristalinas.
- La estructura superficial, incluyendo las inhomogeneidades, las diferencias estructurales entre la superficie e interior.

*i) Generación de Rayos X*

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de  $\sim 1\text{Å}$  ( $10^{-10}$  m). Esto se localiza en parte del espectro electromagnético entre los rayos  $\gamma$  y ultravioleta. Los rayos X son producidos cuando partículas cargadas de alta energía, es decir electrones acelerados al aplicar  $\sim 30000$  V, colisionan con la materia. La emisión de rayos X tiene dos componentes, un espectro ancho de longitudes de onda conocido como radiación blanca y un número fijo, o longitudes de onda monocromáticas.

Los rayos X que son utilizados en todos los experimentos de difracción son producidos por un proceso diferente que produce rayos X monocromáticos. Un haz de electrones que son acelerados al aplicar un voltaje de 30 kV se impactan sobre una tarjeta metálica, comúnmente de Cu. Los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar algunos electrones 1s (capa K) del Cu (Fig. 1). Un electrón del orbital exterior ( $2p$  o  $3p$ ) cae inmediatamente para ocupar el nivel 1s vacante y la energía liberada en la transición aparece como radiación X. Para el Cu la transición  $2p \rightarrow 1s$ , llamada  $K\alpha$ , tiene una longitud de onda de  $1.5418 \text{Å}$ . Esta transición es un doblete, con  $K\alpha_1 = 1.54051 \text{Å}$  y  $K\alpha_2 = 1.54433 \text{Å}$ , debido a que la transición tiene una energía ligeramente diferente para los dos estados espines posibles del electrón  $2p$  el cual hace posible la transición, relativo al espín del orbital 1s vacante.

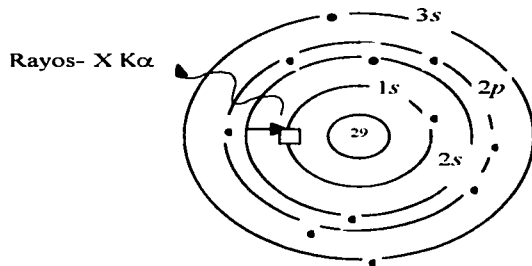
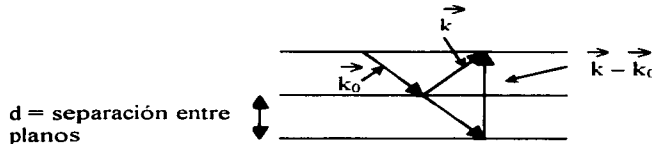


Figura 1.1. Generación de los rayos-X  $K\alpha$  Cu. Un electrón 1s es ionizado; un electrón 2s cae en el nivel 1s vacío ( $\square$ ) y el exceso de energía es liberado como rayos X.

## Apéndice J Ley de Bragg

En la siguiente figura se esquematiza una familia de planos paralelos que distan entre sí una distancia  $d$ :



Sea  $\vec{g} \Rightarrow \vec{k} \Rightarrow \vec{k}_0$  un vector de la red recíproca que es normal a estos planos. También se muestran en la figura los vectores de onda  $\vec{k}_0$  y  $\vec{k}$  de las ondas incidente y difractada respectivamente. De la misma figura se observa que el ángulo  $\theta$  que forma

el vector de onda  $\vec{k}_0$  con cualquier plano es el mismo que el formado por  $\vec{k}$  y los planos. Este ángulo recibe el nombre de ángulo de Bragg.

Tomamos el producto escalar de la ecuación  $\vec{g} = \vec{k} - \vec{k}_0$ :

$$|\vec{g}|^2 = |\vec{k} - \vec{k}_0|^2 = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = |\vec{k}|^2 + |\vec{k}_0|^2 - 2 \vec{k} \cdot \vec{k}_0$$

por conservación de la energía  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$

$$\Rightarrow |\vec{g}|^2 = |\vec{k}|^2 + |\vec{k}_0|^2 - 2|\vec{k}||\vec{k}_0|\cos 2\theta = 2|\vec{k}|^2 - 2|\vec{k}|^2 \cos 2\theta = 2|\vec{k}|^2(1 - \cos 2\theta) \quad (\text{J.1})$$

Sustituyendo la identidad trigonométrica  $\cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = 1 - 2\sin^2 \theta$  en (1):

$$|\vec{g}|^2 = 2|\vec{k}|^2(1 - 1 + 2\sin^2 \theta) = 4|\vec{k}|^2 \sin^2 \theta \quad (\text{J.2})$$

Recordando la igualdad  $d = |\vec{g}|^{-1}$  y el vector de onda se define como  $k = 1/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda, resulta de (J.2):

$$1/d^2 = 4(1/\lambda^2) \sin^2 \theta \Rightarrow \lambda = 2d \sin \theta$$

En general, esta última expresión se escribe:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ ,  $n$  entero

Conocida como la Ley de Bragg.



## Apéndice K Parámetro de empaquetamiento P

Es conocido que las moléculas de surfactante forman micelas, vesículas o agregados cuando son solubles en un medio acuoso al alcanzar cierta concentración. La presencia de grupos no-polar (hidrofóbico) y grupos polares (hidrofilico) en la misma molécula proporciona a estas moléculas su carácter amfifílico. Estas importantes características estructurales determinan su agregación para formar micelas u otras formas de agregados membranosos. La estructura de estos agregados influyen en las propiedades del surfactante en solución, como su solubilización en sustancias hidrofóbicas o su viscosidad y propiedades viscoelásticas. La selección de estas moléculas de surfactante determinará la estructura deseada en forma de micelas esféricas, globulares, o de tipo rodillo. Para ello es necesario conocer como la estructura molecular del surfactante controla la forma y tamaño del agregado resultante [107].

La razón del tamaño entre la cabeza (headgroup) polar y la "cola" (tail) determina la solubilidad de las moléculas en solución acuosa y su comportamiento de agregación. El parámetro de empaquetamiento introducido por Israekachvili, [108,109] proporciona un criterio empírico para predecir la forma que los agregados de un determinado surfactante adoptarán en soluciones acuosas. El parámetro de empaquetamiento, P esta dado por:

$$P = v/a \cdot l \quad (K.1)$$

Donde  $v$  es el volumen ocupado por la parte hidrofóbica de la molécula amfifilica,  $l$  es la longitud crítica de la conformación totalmente extendida y  $a$  es la sección transversal óptima ocupada por la cabeza (headgroup) amfifilica en la interfase agua-agregado. Ambos parámetros  $l$  y  $v$  pueden ser calculados para una cadena de hidrocarburos saturados de  $n$  átomos de carbono usando las ecuaciones de Tandford [109]:

$$\begin{aligned} l &= (1.5 + 1.265n) \text{ \AA} \\ v &= (27.4 + 26.9n) \text{ \AA}^3 \end{aligned} \quad (K.2)$$

Los valores específicos de P están asociados con micelas esféricas ( $P < 0.33$ ), micelas tipo gusano ( $0.33 < P < 0.5$ ), vesículas ( $0.5 < P < 1$ ), bicapas planas ( $P = 1$ ), y micelas invertidas ( $P > 1$ ).

## **CURRICULUM VITAE**

### **MARIA GUADALUPE VALVERDE AGUILAR**

#### **FORMACIÓN ACADÉMICA**

Licenciatura: Física (1989-1994)  
Institución: Facultad de Ciencias, UNAM.  
Fecha de titulación: **11 de Julio de 1995. Promedio general 8.72.**

Maestría: Maestría en Ciencias (Física) (1978-1980),  
Institución: Instituto de Física, UNAM.  
Fecha de examen: **2 de Febrero del 2000. Promedio General 8.86.**

Doctorado: Doctorado en Ciencias Físicas  
Institución: Instituto de Física, UNAM.  
Estudiante del 6o. Semestre. Falta Examen de Grado.

Los resultados de toda esta investigación han sido presentados en Congresos Nacionales e Internacionales:

#### **ASISTENCIA Y PARTICIPACIÓN A CONGRESOS**

- 1) Fotodegradación de geles de SiO<sub>2</sub>:Ftalocianina expuestos a un láser entonable de N<sub>2</sub>.  
J. García M., G. Valverde.  
International Materials Research Congress. Agosto 29-Septiembre 2 de 1999, Cancún Q.R.  
México. 29/08/1999. Resúmenes pág. 72.
- 2) Degradación de la luminiscencia y absorción óptica de geles de SiO<sub>2</sub>:Ftalocianina expuestas a un láser de N<sub>2</sub>.  
J. García M., G. Valverde.  
XLII Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física. 25-29 de Octubre de 1999, Villahermosa, Tabasco, México. Resúmenes pág. 101.
- 3) Fotoluminiscencia de ormosiles con azul nilo.  
G. Valverde, J. García M., J. Zink.  
XLIII Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física. 30 de Octubre al 3 de Noviembre del 2000, Puebla, Puebla. Resúmenes pág. 55.
- 4) M. G. Valverde, J. García M.  
Luminiscence of polyamide SiO<sub>2</sub> ormosils.  
International Materials Research Congress. Agosto 27-31 de 2000, Cancún Q.R., México.  
Resúmenes pág. 52.
- 5) J. A. García-Macedo, D. Cruz, G. Valverde.  
Charge transport under illumination in mesoporous continuous films.  
SPIE 's 46 th Annual Meeting, Exhibition & Education Program.  
Optical Science and technology. San Diego, California. USA.  
02/08/2001. Resúmenes pág. 83.

- Proc.SPIE **4465**, 2000.
- 6) J. García M, G. Valverde A. , J. Zink, P. Minoofar.  
Photoconductivity on sol-gel thin films doped with CTAB and SDS.  
International Materials Research Congress, Cancún 2001. Cancún, Qro., México.  
08/26/2001. Resúmenes pág. 98.
- 7) D. Cruz, J. García M, G. Valverde A. , J. Zink.  
Transport charge parameters in mesoporous films.  
International Materials Research Congress, Cancún 2001. Cancún, Qro., México.  
08/26/2001.  
Resúmenes pág. 101.
- 8) J. García M., Daniel Cruz, G. Valverde. J.I. Zink, R. Hernández.  
Photoconductivity in mesoporous continuous thin films.  
11 th. International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites  
from Gels. Padua, Italia. Resúmenes pág. 210.  
16/09/2001.
- 9) J. García, G. Valverde, J.I. Zink, M.H. Huang, R. Hernández.  
Mesophase changes in CTAB-Templated silica sol-gel thin films using carbazole as a  
structural modifier  
International Materials Research Congress, Cancún 2002. Cancún, Qro., México.  
08/24/2002. Resúmenes pág. 27-2
- 10) G. Valverde, J. García M., , J.I. Zink, R. Hernández.  
Luminescence studies and characterization of dip-coated cubic and Hexagonal Phase Clock  
Copolymers Mesostructured silica Thin Films  
International Materials Research Congress, Cancún 2002. Cancún, Qro., México.  
08/24/2002. Resúmenes pág. 27-5.
- 11) P.Schabes-Retchkiman, L. Rondón, J. García M., G. Valverde  
Electrón Microscopy on  $\text{SiO}_2$  Mesoporous Materials.  
International Materials Research Congress, Cancún 2002. Cancún, Qro., México.  
08/24/2002. Pág. 27-3.
- 12) G. Valverde, J. García M., R. Hernández, J.I. Zink.,  
Estudios de Luminiscencia y caracterización de películas delgadas mesoestructuradas  
preparadas con copolímeros en bloque.  
XLV Congreso Nacional de Física. León, Guanajuato 28/10/2002.  
Supl. Bol. Soc. Mex. Fis. **16-3**, 2002. Resúmenes pág. 101.
- 13) G. Valverde, J. García M., J.I. Zink.,  
Cambios estructurales en películas delgadas de silica provocados por aditivos orgánicos.  
XLV Congreso Nacional de Física. León, Guanajuato 28/10/2002.  
Supl. Bol. Soc. Mex. Fis. **16-3**, 2002. Resúmenes pág. 126.

## **PUBLICACIONES**

1. Jorge García, Daniel Cruz, Guadalupe Valverde, Jeffrey Zink, Raquel Hernández, Payam Minoofar.  
Charge transport under illumination in mesoporous continuous films.

- Proc. SPIE **4465**, 2001.
2. G. Valverde, J. García M., D. Cruz, J.I. Zink, R. Hernández  
Photoconductivity in mesoporous continuous thin films  
Journal of Sol-Gel Science and Technology **26**,1-4, 2003.
  3. J. García M., G. Valverde, D. Cruz, A. Franco, J.I. Zink, P. Minoofar  
Structure and PPV concentration effect on the Photoconductivity response from  
mesostructured silica films  
Journal of Physical Chemistry.  
En revisión, 2002.
  4. M. Huang, F. Kartono, B. Dunn, J. Zink, G. Valverde, J. García  
Hexagonal to Lamellar Mesostuctureas Changes in Silicate Films Caused by Organic  
Additives  
Aceptado. Chemistry of Materials, 2002.

La realización de este trabajo fue posible durante las siguientes estancias:

#### **ESTANCIAS EN EL EXTRANJERO**

- 1) Proyecto del UCMEXUS 2000: "Síntesis y Propiedades de Películas Mesoporosas Periódicas Continuas". Duración: 1 mes. Del 29 de Junio al 28 de Julio del 2000.
- 2) Proyecto del UCMEXUS 2001: "Fotoconductividad y óptica no lineal en películas mesoporosas continuas".
- 3) Estancia Doctoral de 1 año en la Universidad de California, Los Angeles bajo la supervisión del Dr. Jorge García Macedo y el Profesor Jeffrey I. Zink. De Junio -2001 a Junio-2002.
- 4) Proyecto "Convenio de colaboración académica para promover el desarrollo de estancias de intercambio académico" entre la UNAM y UCLA (UCMEXUS). Duración: 3 meses. Del 23 de Junio al 14 de Septiembre, 2002.

#### **SEMINARIOS IMPARTIDOS**

- 1) Seminario Sotero Prieto. Depto. de Edo. Sólido y Materia Condensada, UNAM  
"Carbazol como modificador estructural de películas delgadas sol-gel. Fecha: 15/01/03.



## Photoconductivity in Mesostructured Thin Films

G. VALVERDE, J. GARCÍA MACEDO\* AND DANIEL CRUZ  
*Instituto de Física, UNAM, Apartado Postal 20-364, 01000 Mexico, D.F. Mexico*  
gumaj@fisica.unam.mx

J.I. ZINK AND R. HERNÁNDEZ  
*Department of Chemistry and Biochemistry, UCLA, Los Angeles, CA 90095*  
zink@chem.ucla.edu

**Abstract:** Mesostructured silica films are widely studied due to their different structures, properties and variety of possible applications. Sodium dodecyl sulfate (SDS)-templated sol-gel silica films possess highly ordered lamellar phase structure. It is expected that molecules and polymer chains line up with these layered structures when incorporated into the films. Mesostructured thin films were doped with Dispersed Red 1 (DR1) and carbazole ((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH)). The films were poled by corona discharge at 120 °C. Absorption spectra were recorded as function of the polarization time. Dependence of the absorption coefficient with polarization time was fitted with a Langevin-Debye equation. It shows a saturation level after 60 minutes of polarization. We compare the efficiency of mesostructured thin films with that of amorphous films. The photoconductivity technique was used to determine the charge transport mechanism of these films. From current density versus electrostatic applied field, the parameters for the photovoltaic effect and photoconductivity were determined. Results of the mesostructured thin films are also compared to those of KNbO<sub>3</sub> crystals.

**Keywords:** sol-gel, photoconductivity, mesostructure and thin films

### Introduction

To synthesize these mesostructured silica thin films, four reagents are generally required: water, a surfactant, a silica source (such as TEOS), and a catalyst. Mesostructured silica films use surfactants to template or provide ordered structure to the amorphous silica matrix. The mesostructured thin films consist of two distinct regions: the "framework" that is formed by the sol-gel metal oxide, and the "organic" region that is formed by the template. When the template is an ionic surfactant (SDS), then an "ionic" region will be formed at the interface between the organic and framework regions (Fig. 1). Molecules and polymer chains incorporated into the films can be expected to line up within the layer. This feature may allow electron transport from

one end of the film to the other if the electron transferring species are densely aligned in the planes across the entire length of the film.

Dip coating in conjunction with surfactant-templating has been applied to the production of continuous, macroscopic films as thin as ~0.1 μm that contain long-range mesostructural order [1]. The potential applications for optical information processing and holographic image storage have been studied by photorefractive response on crystals [2] and amorphous materials [3]. In the past five years organic materials have emerged as an important new class of photorefractive media [4, 5]. The photorefractive effect can be evidenced from multifunctional materials that combine photosensitivity, photoconductivity, and electro-optic properties. The most commonly used charge transporting groups are carbazole units. We prepared sol-gel thin films by using the dip-coating technique with a

\*To whom all correspondence should be addressed.

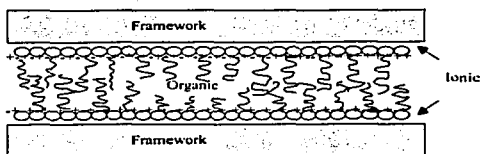


Figure 1. The spatial regions of a mesostructured film when the structure-directing agent is an ionic surfactant (SDS).

second-order chromophore (DR1) and a charge transporting molecule (carbazole).

Then, the dipole orientation of the nonlinear active chromophores was achieved by the single-point corona poling technique using a sharp metallic needle as electrode.

Photoconductivity studies on these films give information about the charge transport mechanism. It is important to determine the charge transport mechanism in order to improve the material properties for photorefractive applications. Improving the material properties can only be achieved by controlling the structure of these films.

### Experimental

The sol was prepared by refluxing TEOS (Aldrich), ethanol, water and HCl (molar ratio: 0.14:0.52:0.13:3  $\times 10^{-3}$ ) at 60°C for 90 min. This forms the stock solution [1, 6], designed to minimize the siloxane condensation rate. The hydrolysis was performed under acidic conditions with tetrahydrofuran (THF) as a common solvent. The molar concentration was defined as: DR1:SDS:SiK = [1:20:20]. Typically 0.1 ml of water, 0.4 ml of 0.07 N HCl, 15.7 ml of ethanol, 17 ml of THF, 0.046 g of DR1 and 0.5 g of carbazole were added to 3.3 ml of the stock solution. The sol was stirred for three days at room temperature.

The films were drawn with the equipment described previously that uses hydraulic motion to produce a steady and vibration-free withdrawal of the substrate from the sol [7]. The films were withdrawn at a speed of 5 cm/min.

The structure of the final films was characterized with X-ray diffraction (XRD) using Cu K $\alpha$  radiation with  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . The film was cut and polished to get a small sample, whose dimensions were 0.6 cm  $\times$  0.5 cm.

Optical absorption spectra were taken with a Perkin Elmer Lambda 900 Spectrophotometer. The sample was maintained in a  $10^{-5}$  Torr vacuum cryostat at room temperature in order to avoid problems with humidity. Silver electrodes were painted on the sample prior to placing it in the cryostat. In order to measure photocurrents on the films they were illuminated with an Oriol 79309 10-mW He-Ne laser. Currents were measured with a 642 Keithley electrometer connected in series with the voltage power supply. The applied electrostatic field  $E$  was parallel to the thin film. Light intensity was measured at the sample position with a Spectra Physics 404 power meter [8]. DR1 molecules were oriented under Corona electric field poling at 120°C as function of time, and the field was taken away once the sample reached room temperature.

### Results

Mesostructured silica films templated by SDS can be obtained by adding 0.86 gr of SDS to the TEOS sol. X-Ray diffraction (XRD) show peaks at  $2\theta = 4.51^\circ$  and  $6.78^\circ$ . They probably arise from packing of the hydrocarbon chains within the surfactant layers. The XRD patterns are most consistent with a lamellar-phase structure with alternating surfactant and silica layers [9]. The  $d$ -spacing was  $\sim 42 \text{ \AA}$  calculated from the position of the (001) peak for 2 wt% SDS films [1]. Mesostructured SDS sol-gel powders have also been reported to display lamellar structure with a  $d$ -spacing of 35  $\text{\AA}$  [10].

Absorption spectra evolution as a function of the poling time is illustrated in Fig. 2. A clear decrease is observed when the poling time increases. The absorption

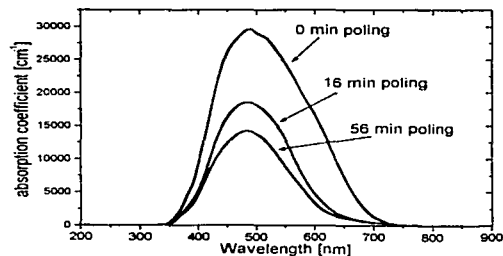


Figure 2. Absorption coefficient evolution with poling time.

coefficient compared with the initial one, changes continuously until saturation is reached after 60 minutes of poling.

Absorption diminished because the initial DR1 dipoles have a random orientation in the film plane. Due to the electric Corona Field, applied perpendicular to this plane, the molecules are oriented in the same direction. The electric field from the light reaching the sample during absorption measurements (that is contained in the film plane) sees less transversal dipoles as they become oriented, that is why the absorption diminishes when the poling time increases. With data from Fig. 2, the order parameter was calculated according to [11]:

$$\rho = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0} \quad (1)$$

where  $A_{\perp}$  ( $A_0$ ) is normal absorption after (before) poling. Results are depicted in Fig. 3. This behavior is due to polarization saturation that follows the Langevin-Debye equation. Data satisfactorily fit this equation, as Fig. 3 shows (black line).

The molecular orientation is corroborated by the increment in the order parameter as a function of poling time, as it is shown in Fig. 3. The figure shows saturation after 2 hrs of poling with a 55% value, indicating there is an asymptotical polarization from the molecules. To date, this is the highest reported order value. Data from amorphous films made in France and studied at Mexico [12] are included in Fig. 3. As it is shown, the final order parameter is 57% higher in the mesostructured films, due to the lamellar structure.

Photoconductivity results are shown in Fig. 4. A straight line was easily fit to the data. This indicates an ohmic behavior. The slope from the illumination current curve is larger than the dark current curve at

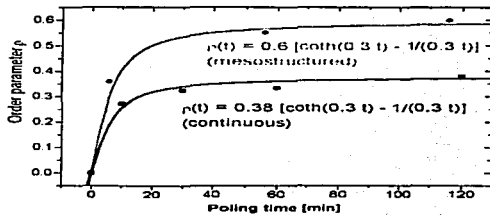


Figure 3. Order parameter evolution with poling time.

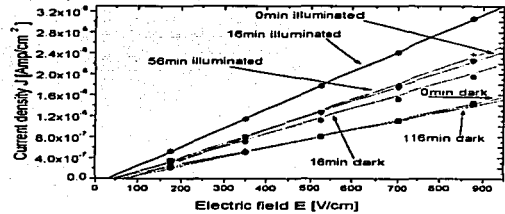


Figure 4. Dark and illuminated current curves for different poling times.

16 minutes of polarization time. We also observed a change in the slope between the illuminated curve and the dark curve at zero minutes.

Charge transport in insulating materials is given by [8]:

$$j = e\phi l_0 \alpha I / h\nu + (en_0\mu + e\phi\mu\tau\alpha I / h\nu)E \quad (2)$$

The first term is the photovoltaic effect transport, the second one is the dark conductivity  $\sigma = en_0\mu$ , and the third one is the photoconductivity itself. In this equation,  $I$  is the light intensity with energy  $h\nu$ ,  $\phi$  is the quantum efficiency for exciting a free carrier,  $\mu$  is the charge mobility,  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $\tau$  is the half life of the excited carriers,  $n_0$  is the carrier density that produces dark conductivity and  $l_0$  is the mean free path. With this equation, by measuring  $I$ , the dark conductivity and the conductivity under illumination, and fitting the data by least squares method, as it is shown in Fig. 3, the  $\phi l_0$  and  $\phi\mu\tau$  parameters are obtained. They are reported in Table 1. Their magnitudes are lower than those obtained in photorefractive crystals [8].

As it is shown in Fig. 4, conductivity increases with poling time until a maximum is reached, and then it decreases. This is better shown in Fig. 5, which illustrates the slope change from photoconductivity results. As it is observed, there is an optimal polarization time at approximately 35 minutes that produces the maximum conductivity response for both, dark conductivity and photoconductivity. We have observed the same result several times. Data are fitted by a gaussian equation (continuous lines). By considering the arguments from Takimoto et al. [13], working on films with oligo-p-phenylene sulfide, on which they observed that carriers were more easily transported perpendicular to the molecular chain axis than along that axis, we can

Table 1. Transport parameters.

<i>t</i> (min)	DR1 with carbazole		KNbO <sub>3</sub> :Fe	
	$\phi I_0$ (cm × 10 <sup>-11</sup> )	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V × 10 <sup>-11</sup> )	$\phi I_0$ (cm × 10 <sup>-11</sup> )	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V × 10 <sup>-11</sup> )
0	6.63	0.23	850	23.38
6	8.29	0.15	—	—
16	3.87	0.46	—	—
56	20.97	0.22	—	—
116	19.54	0.16	—	—

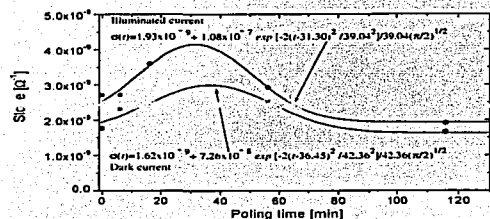


Figure 5. Slope of lines in Fig. 4, as a function of the poling time.

explain the photoconductivity increment with poling. According to these authors, when the molecules are oriented perpendicular to the film plane, the charge clouds from the  $\pi$  electrons in the molecules, are closer so they have a better chance to hop from one molecule to another; therefore increasing the photoconductivity. We should state that there is no clear explanation why there is an optimal poling time. More experiments are being conducted to clarify this point.

## Conclusions

We produced mesostructured thin films doped with DR1 and SiK with highly ordered lamellar phase structure by dip-coating. These thin films exhibit photosensitivity under high electric field poling. The obtained values for photovoltaic and photoconductivity parameters are smaller than those from photorefractive crystals. Order parameter evolution with poling time follows a Langevin-Debye equation. The increment in conductivity with poling can be explained by the increase in  $\pi$  electron hopping when the molecules are oriented perpendicular to the plane of the film. The

efficiency in our mesostructured thin films (55%) is 57% larger than those from amorphous films [12]. This is the highest reported value to date.

## Acknowledgments

This work has been supported by UCMEXUS, DGAPA UNAM IN103199 and CONACYT 34582-E.

## References

- M.H. Huang, B.S. Dunn, and J.I. Zink, *Journal of the American Chemical Society* **122**, 3739 (2000).
- P. Gunter and J.P. Huignard, in *Topics in Applied Physics*, edited by P. Gunter and J.P. Huignard (Springer-Verlag, Berlin, 1989), p. 205.
- F. Chaput, D. Riehl, J.P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Levy, and A. Brun, *Chemistry of Materials* **8**, 312 (1996).
- K. Sutter and P.J. Guenter, *Journal of the Optical Society of America B* **12**, 2274 (1990).
- W.E. Moerner and S.M. Silence, *Chemical Reviews* **94**, 127 (1994).
- C.J. Brinker et al., in *Access in Nanoporous Materials*, edited by T.J. Pinnavaia and M.E. Thorpe (Plenum, New York, 1995), p. 123.
- F. Nishida, J.M. McKierman, B. Dunn, J.I. Zink, C.J. Brinker, and A.J. Hurd, *Journal of American Ceramic Society* **78**, 1640 (1995).
- J. García M., M.A. Mondragon, J.M. Hernandez A., and J.L. Maldonado R., *Optical Materials* **3**, 61 (1994).
- Q. Huo, D.J. Margoloses, and G.D. Stucky, *Chemical Materials* **8**, 1147 (1996).
- M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, and T. Kijima, *Langmuir* **13**, 5252 (1997).
- B.J. Tabor, E.P. Magre, and J. Boon, *European Polymer Journal* **7**, 1127 (1971).
- J.A. Reyes-Esqueda, A. Franco, M. Bizarro, J. García M., M. Canva, B. Darraeq, Y. Levy, K. Lahlit, F. Chaput, and J.P. Boilot, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**(1-3), 1011 (2003), XI Workshop Sol-Gel 2001.
- A. Takimoto, H. Wakemoto, and H. Ogawa, *Japanese Applied Physics* **32**, 971 (1993).





PROCEEDINGS OF SPIE  
SPIE—The International Society for Optical Engineering

## ***Organic Photovoltaics II***

Zakya H. Kafafi  
*Chair/Editor*

2 August 2001  
San Diego, USA

*Sponsored and Published by*  
SPIE—The International Society for Optical Engineering



**Volume 4465**

SPIE is an international technical society dedicated to advancing engineering and scientific applications of optical, photonic, imaging, electronic, and optoelectronic technologies.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Charge transport under illumination in mesoporous continuous films.

Jorge García M.<sup>1</sup>, Daniel Cruz<sup>1</sup>, Guadalupe Valverde<sup>1</sup>, Jeffrey Zink<sup>2</sup>, Raquel Hernández<sup>2</sup>, Payam Minoofar<sup>2</sup>

1. Instituto de Física UNAM, 2. Department of Chemistry and Biochemistry, UCLA.

## ABSTRACT.

Recent developments in the preparation of surfactant-templated mesostructured sol-gel silica materials have extended the morphology from the originally discovered powders, with particle sizes on the order of microns, to mesoporous continuous thin films. These films could find applications in membrane-based separations, selective catalysis and sensors. Particularly, sodium dodecyl sulfate (SDS)- templated sol-gel films formed by the rapid dip-coating sol-gel method possess highly ordered lamellar phase structure. The interest in the potential applications of these films and the introduction of new properties lead to the research of their chemical modifications. The improvement of their photorefractive response requires a knowledge of the microscopic processes in the charge transport mechanism. The photoconductivity technique provides information about that mechanism, and it allows measuring the transport parameters. Mesoporous continuous films were prepared by the dip-coating method on glass substrates. The films were doped with SDS, carbazole (SiK) and dispersed red one (DR1) at 1:20:20 molar concentration. Photoconductivity studies were done on them at different illumination wavelengths in order to know the transport mechanism and surfactant influence. The electric field versus current density plot shows a linear behavior, i.e. an ohmic response. The conductivity slope dependence with the polarization time shows a gaussian behavior. And there is an exponential decay from the absorption coefficient with the accumulated polarization time. Interpretation of these results is presented and the obtained charge transport parameters are reported.

Key word: Mesoporous films, thin films, photoconductivity, sol-gel, dip-coating.

## INTRODUCTION.

Mesostructured mesoporous silica films are a new class of material that use surfactants to template or provide ordered structure to the amorphous silica matrix. The mesostructure types that have been observed show hexagonal, cubic, and lamellar phase structures. Dip coating in conjunction with surfactant-templating has been applied to the production of continuous, macroscopic films as thin as  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  that contain long-range mesostructural order<sup>1</sup>. Since 1990, the potential applications to optical information processing and holographic image storage have been studied by photorefractive response<sup>2,3</sup>. In the past five years organic materials have emerged as an important new class of photorefractive media<sup>4,5,6</sup>. There is a considerable interest in the development of photorefractive polymers owing to their large nonlinearities, low dielectric constant, structural flexibility and low cost. To be photorefractive, polymers have to exhibit photosensitivity, photoconductivity and electro-optic effect. The polymeric matrix itself supports charge transport. The most commonly used charge transporting groups are carbazole units. We prepared sol-gel thin films by fast dip-coating with a second-order chromophore (dispersed red one DR1) and a charge transporting molecule (carbazole).

Then, the alignment of the nonlinear optical side groups in the sol-gel polymer films was achieved by single-point corona poling technique using a sharp metallic needle as electrode.

Photoconductivity studies on these films give information about charge transport mechanism. It provides a fundamental part to get a detailed knowledge on microscopic process. Therefore the material properties will be improved in photorefractive applications. This was possible through a structure control on these films.

Molecules and polymer chains, when incorporated into the films can be expected to line up these layered structures. This feature may allow electron transport from one end of the film to the other if the electron transferring species are densely aligned in the planes across the entire length of the film.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## EXPERIMENTAL.

SDS-templated sol-gel silica films possess a highly ordered lamellar-phase structure. It was combined with carbazole groups (SiK) and dispersed red one (DR1).

The sol was prepared by refluxing TEOS (Aldrich), ethanol, water and HCl (molar ratio: 0.14: 0.52: 0.13:  $3 \times 10^{-3}$ ) at 60 °C for 90 min. This forms the stock solution<sup>1,7</sup>, designed to minimize the siloxane condensation rate. The hydrolysis was performed under acidic conditions with tetrahydrofuran (THF) as a common solvent. The molar concentration was defined as: DR1: SDS: SiK = [1:20:20]. Typically 0.1 ml of water, 0.4 ml of 0.07 N HCl, 15.7 ml of ethanol and 17 ml of THF were added to 3.3 ml of the stock solution. The sol was stirred for three days at room temperature.

The films were drawn with the equipment described previously that uses hydraulic motion to produce a steady and vibration-free withdrawal of the substrate from the sol<sup>8</sup>. Glass substrates (9 cm x 1 cm x 1 mm) were cleaned with Nochromix (Godax Laboratories Inc.) and then rinsed with and stored in deionized water prior to use. These substrates were connected, through a ribbon, to a weighted float in a cylindrical water tank whose drainage was controlled by a flow valve. On top of the sol reservoir a transparent Pyrex cover was placed to reduce the air current and to slow the evaporation rate. Convection-free drying was critical to obtaining high optical quality films. The films were withdrawn at a speed of 5 cm/min.

The structure of the final films was characterized with X-ray diffraction (XRD) patterns. Then, the film was cut and polished to get a small sample, whose dimensions were 0.6 cm x 0.5 cm.

Optical absorption spectra were taken with a Milton Roy 3000 array Spectrophotometer. The sample was maintained in a  $10^{-5}$  Torr vacuum cryostat at room temperature in order to avoid humidity. Silver electrodes were painted on the sample, previously. In order to measure photocurrents on the films, they were illuminated with an Oriel 79309 10-mW He-Ne laser. Currents were measured with a 642 Keithley electrometer connected in series with the voltage power supply. The applied electrostatic field E was parallel to the thin film. Light intensity was measured at the sample position with a Spectra Physics 404 power meter<sup>9</sup>. DR1 molecules were orientated under Corona electric field poling at 120 C as function of time, and the field was taken away once the sample reached room temperature.

## RESULTS

Absorption spectra evolution as a function of the polarization time is illustrated in Fig. 1. A clear decrease is observed when the polarization time increases. The absorption coefficient, compared with the initial one, changes continuously until saturation level is reached after 60 minutes of polarization as it is depicted in Fig. 2.

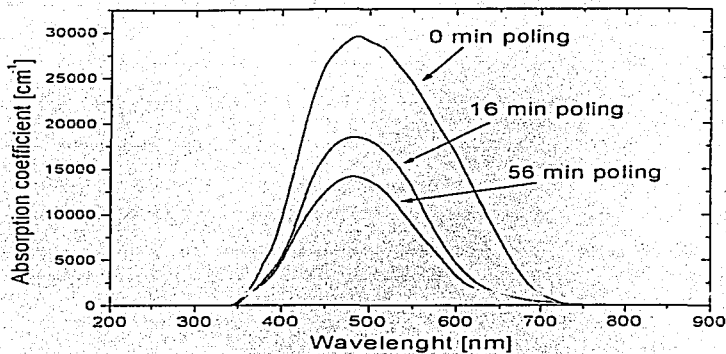


Fig. 1 Absorption coefficient evolution with poling time

This behavior is due to polarization saturation that follows the Langevin-Debye equation. Data satisfactorily fit this equation, as Fig. 2 shows (black line). Absorption diminished because the initial DRI dipoles have a random orientation in the film plane. And due to the electric Corona Field, applied perpendicular to this plane, the molecules are orientated in the same direction.

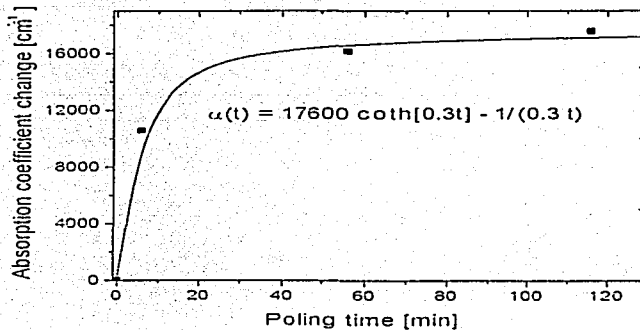


Fig. 2 Absorption change with poling time

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

The electric field from the light reaching the sample during absorption measurements (that is contained in the film plane) sees less transversal dipoles as they become oriented, that is why the absorption diminishes with the poling time increment. Therefore, each carbazole molecule presents a smaller absorption cross section to incoming photons, and absorption diminishes.

Photoconductivity results are shown in Fig. 3. A straight line was easily fitted to the data. This indicates an ohmic behavior.

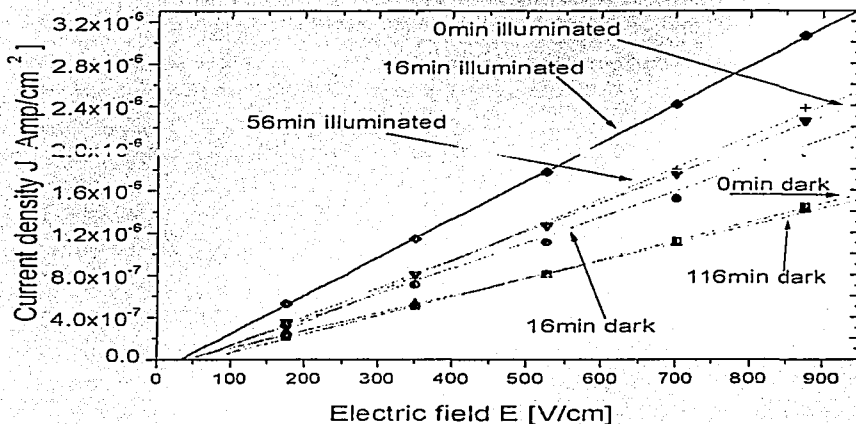


Fig. 3 Dark and illuminated current curves for different poling times

Charge transport in insulating materials is given by<sup>9</sup>:

$$j = e\phi_l \alpha I / h\nu + (en_d \mu + e\phi \mu \tau \alpha I / h\nu) E \quad (1)$$

The first term is the photovoltaic effect transport, the second one is the dark conductivity  $\sigma = en_d \mu$ , and the third one is the photoconductivity itself. In this equation,  $I$  is the light intensity with energy  $h\nu$ ,  $\phi$  is the quantum efficiency for exciting a free carrier,  $\mu$  is the charge mobility,  $E$  is applied electric field,  $\alpha$  the absorption coefficient,  $\tau$  is the half life of the excited carriers,  $n_d$  is the carrier density that produces dark conductivity and  $l_0$  is the mean free path. With this equation, by measuring  $I$ , the dark conductivity and the conductivity under illumination, and fitting the data by the least squares method, as it is shown in Fig. 3, the  $\phi l_0$  and  $\phi \mu \tau$  parameters are obtained. They are reported in table 1. Their magnitudes are similar to those obtained in photorefractive crystals<sup>9</sup>.

## CONCLUSIONS

Photoconductivity on mesoporous sol-gel films doped with DR1 and SiK is poling sensitive. Conductivity parameters are comparable to those of photorefractive crystals. Absorption change with poling can be well fitted with a Langevin-Debye equation. Increased in conductivity with poling can be explained by considering the increase in  $\pi$  electrons hopping when the molecules are oriented perpendicular to the plane of the film. There is an optimal poling whose origin is under study.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by UCMEXUS: DGAPA UNAM IN103199 and CONACYT 3-4582-E.

## REFERENCES

1. M. H. Huang, B. S. Dunn, and 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.
2. Photorefractive materials. MRS Bull. 1994, XIX, No. 3.
3. F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Levy, and A. Brun. New Nonlinear Sol-Gel Films Exhibiting Photorefractive. *Chem. Mater.*, **8**, pp. 312-314, 1996.
4. K. Sutter, P. J. Guenter. Photorefractive gratings in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane. *Opt. Soc. Am. B7*, **12**, pp. 2274-2278, 1990.
5. W. E. Moerner, S. M. Silence. Polymeric photorefractive materials. *Chem. Rev.*, **94**, pp. 127-55, 1994.
6. B. Kippelen, K. Sandalphon, K. Meerholz, B. Volodin, S. R. Lyon, A. B. Padias, H. K. Hall Jr., N. Peyghambarian. Photorefractive and photoisomerization in azo-dye-doped polymers. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **328**, pp. 577-82, 1994.
7. C. J. Brinker et al. *In Access in Nanoporous Materials*; Pinnavaia, T. J., Thorpe, M. F., p. 123. Eds: Plenum: New York, 1995.
8. F. Nishida, J. M. McKierman, B. Dunn, J. I. Zink, C. J.; Brinker, A. J. Hurd. *J. Am. Cer. Soc.* **1995**, **78**, 1640.
9. J. Garcia M., M. A. Mondragon, J. M. Hernandez 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.
10. A. Takimoto, H. Wakemoto, H. Ogawa. "Molecular orientation and anisotropic photoconduction of evaporated oligo-p-phenylene sulfide films". *Jpn. Appl. Phys.*, **32**, pp. 971-978, 1993.

\* contact author. [gamaj@fenix.ifisicacm.unam.mx](mailto:gamaj@fenix.ifisicacm.unam.mx) . phone ++56161535, fax ++56161535. Instituto de Física UNAM, Apartado Postal 20-364, 01000 México D.F.

## Hexagonal to Lamellar Mesostructural Changes in Silicate Films Caused by Organic Additives

Michael H. Huang, Francisca Kartono, Bruce Dunn, and Jeffrey I. Zink\*

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California,  
Los Angeles, California 90095

Guadalupe Valverde and Jorge García

Instituto de Física, UNAM, Apartado Postal 20-364, 01000, Mexico D. F.

Received July 1, 2002. Revised Manuscript Received October 7, 2002

The presence of dopant molecules and cosolvents in the sols from which mesostructured silicate thin films are pulled can have profound influences on the resulting structure and long range order. Dopants are frequently desired in order to induce a function such as luminescence. An important luminescent molecule, carbazole, is very effective at converting the film mesophase from hexagonal to lamellar. A very small change in the mole ratio of carbazole to the structure-directing surfactant, from 0.41 to 0.44, causes a very abrupt change of the structure of CTAB-templated mesostructured silica from two-dimensional hexagonal to lamellar. A molecule with a very similar structure, fluorene, also affects the structure in a similar manner, but much higher concentrations are necessary and the final order is not as high. Molecules having similar functional groups (especially amine groups) but nonplanar structures show that both the shape and the presence of the amine group play a role in causing the structural change. Many luminescent molecules require cosolvents in order to incorporate them into the sol from which the films are pulled. The effects of cosolvents, especially THF and benzene, on the structures of the films are also studied. The reasons for the structural change from 2-d hexagonal to lamellar as the concentrations of these molecules are increased are discussed in terms of modifications in the effective shapes of the micelles, and subtle local effects on the hydrolysis and condensation reaction rates caused by the basic aromatic amine functional group.

### Introduction

Incorporation of photoactive molecules in mesostructured silicate films is attracting increasing interest.<sup>1–4</sup> In the one-step, one-pot synthesis approach, all components, including the photoactive molecules and the structure-directing agents, are dissolved in the starting sol. The dip coating of this sol onto a substrate produces doped mesostructured films. The earliest one-step, one-pot preparations of films used luminescent molecules that were designed to probe the film formation.<sup>5–7</sup> In these studies, very low concentrations of a luminescent probe were used to monitor micelle formation and to correlate this process with changes in solvent composi-

tion during the rapid film formation. Probes that are preferentially incorporated in, and report the properties of, specific regions of the film are therefore used, and the final films contain the luminescent molecules in the specific locations. Recently, deliberate placement of luminescent molecules in three spatially separated regions of mesostructured films (the silicate matrix, the hydrophobic core of surfactant micelles, and the intervening ionic interface between surfactant headgroups and the silica framework) was reported.<sup>8</sup> Designed placement of two or more molecules simultaneously has also been demonstrated.<sup>9</sup>

The formation of structured films with long range order is a delicate process that can be easily disrupted. The long range order is especially sensitive to the presence of dopant molecules. Frequently a desired molecule is insoluble in the starting sol and cosolvents are needed. The choice of cosolvents is limited because they can easily prevent the formation of high quality films or inhibit the formation of long range order. Even the relative humidity and the concentration of alcohol vapor in the film-pulling environment can drastically affect the structure. In addition, the film quality is

\* To whom correspondence should be addressed. Phone: 310-825-1001. Fax: 310-206-9880. E-mail: zink@chem.ucla.edu.

(1) Li, H.; Fu, L.; Liu, F.; Wang, S.; Zhang, H. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 674.

(2) Franville, A.-C.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10335.

(3) Wiersberger, G.; Scott, B. J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1450.

(4) Lebeau, B.; Fowler, C. E.; Hall, S. R.; Mann, S. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2279.

(5) Lu, Y.; Ganigull, R.; Drexler, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I. *Nature* **1997**, *389*, 364.

(6) Huang, M. H.; Dunn, B. S.; Soyez, H.; Zink, J. I. *Langmuir* **1998**, *14*, 7331.

(7) Huang, M. H.; Dunn, B. S.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3739.

(8) Hernandez, R.; Franville, A.-C.; Minoofar, P.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1248.

(9) Minoofar, P. N.; Hernandez, R.; Chia, S.; Dunn, B.; Zink, J. I.; Franville, A.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14388.

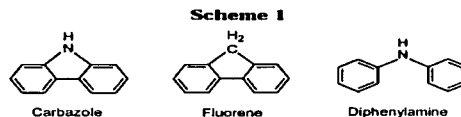
Table 1. Structural Changes Caused by Organic Dopants and Co-solvents

additive	additive wt (g)	additive/CTAB mole ratio	vol. THF (mL)	d-spacing (H) (Å)	d-spacing (L) (Å)	mesophase
carbazole	0.05	0.12:1	17	29.6		hexagonal
	0.08	0.19:1	17	30.3		hexagonal
	0.17	0.41:1	17	35.3		hexagonal
	0.18	0.44:1	17		34.0	lamellar
	0.2	0.50:1	17		30.5	lamellar
	0.5	1.23:1	17		32.6	lamellar
diphenylamine	0.3	0.62:1	20 (benzene)		29.7	lamellar
	0.075	0.18:1	17	34.4		hexagonal
	0.15	0.38:1	17	32.2		mixed
	0.3	0.76:1	17	32.0		mixed
	0.5	1.2:1	17		30.6	lamellar
	0.2	0.53:1	17	34.5		hexagonal
fluorene	0.3	0.79:1	17		34.2	lamellar
	0.4	1.06:1	4		37.3	lamellar
	0.4	1.6:1	5	33.9		hexagonal
	0.5	1.2:1	17	32.7		mixed
diphenylmethane	0.8	1.6:1	17	34.4		26.5
	0.3	1:1	4	35.6		26.2
	0.75	2.25:1	7.5	38.6		hexagonal
	0.4	0.71:1	17	32.8		hexagonal
triphenylamine	0.7	1.31:1	17	34.8		25.7
	0.3	1.16:1	2	35.6		25.8
	0.3	0.5:1	17	32.4		hexagonal
	0.5	0.8:1	17	33.5		mixed
	0.8	1.3:1	17	36.0		25.5
						25.4

sensitive to the composition of the initial sol; the acidity and concentrations of reactants severely constrain the range of preparations that can be used successfully.

During the course of our studies of CTAB-templated hexagonal phase silica films doped with carbazole, we discovered that carbazole is very effective at converting the film mesophase from hexagonal to lamellar. A very small change in the amount of carbazole causes a very abrupt change of the structure. CTAB-templated mesostructured silica evolves from hexagonal through cubic to lamellar structures upon increasing the concentration of CTAB in the starting sol.<sup>5</sup> At the concentration of CTAB added to the sol in our study (3.5 wt %), only the hexagonal mesostructure is formed. In the dip-coating process, a substrate is slowly withdrawn from the sol reservoir. The moving substrate entrains the sol, forming an initially liquid film. The film thins by solvent and gravitational draining and its profile is wedge-shaped until it reaches a thickness (~150–200 nm) beyond which it is essentially constant.<sup>10–12</sup> Concurrent with this process is the formation of both silica and micelles and their transformation into the ordered mesostructure. The presence of dopants can profoundly influence the nature of the final structure.

In this paper we report the results of our studies of the effects of dopant molecules and of cosolvents on the structures of surfactant-templated thin films. Carbazole (Scheme 1), a widely used dopant in sol-gel silicates,<sup>13</sup> has the greatest effect on the structure; a change in the mole ratio of carbazole to surfactant from 0.41 to 0.44 causes the structure to change from 2-d hexagonal to lamellar. The latter structure is very highly ordered. A molecule with a very similar structure, fluorene (Scheme



1), also affects the structure in a similar manner, but much higher concentrations are necessary and the final order is not as high. Both of these molecules have planar structures; experiments with molecules having similar functional groups (especially amine groups) but non-planar structures show that both the shape and the presence of the amine group play a role in causing the structural change. Many molecules require cosolvents in order to incorporate them into the sol from which the films are pulled. The effects of cosolvents, especially THF and benzene, on the structures of the films are also studied. The reasons for the structural change from 2-d hexagonal to lamellar as the concentrations of these molecules are increased are discussed in terms of changes in the shape and size of the hydrophobic region of the micelle relative to that of the ionic headgroup.

### Experimental Section

**Sol Preparation.** The sol was prepared by refluxing 61 mL of TEOS (Aldrich), 61 mL of ethanol, 4.8 mL of water, and 0.2 mL of 0.07N HCl (mole ratio 1:3.8:1:5  $\times 10^{-4}$ ) at 60 °C for 90 min. Then 0.1 mL of deionized water, 0.4 mL of 0.07 N HCl, and 7.7 mL of ethanol were added to 3.3 mL of the sol and stirred for 10 min to prepare the stock solution. This procedure is designed to hydrolyze TEOS but minimize the siloxane condensation rate.<sup>14</sup> The films are prepared using the stock solution with dopant molecules and cosolvents as described below. Table 1 lists the dopant molecules that were studied and the resulting film mesostructures.

**Carbazole Sol.** To prepare the sol containing carbazole, 17 mL of THF was added to 11.5 mL of the stock solution. The

(10) Nishida, F.; McKiernan, J. M.; Dunn, B.; Zink, J. I.; Brinker, C. J.; Hurd, A. J. *Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 1640.

(11) Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, C. C.; Ashley, C. S. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *117 & 118*, 424.

(12) Brinker, C. J.; Frey, C. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S. *Thin Solid Films* **1991**, *201*, 97.

(13) Chaput, F.; Riehl, D.; Bollot, J. P.; Carnegelli, K.; Canva, M.; Lévy, Y.; Brun, A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 312.

(14) Brinker, C. J.; Sherer, C. W. *Sol-Gel Science*; Academic: San Diego, CA, 1990; p 120.



Table 2. Structural Changes Caused by THF

vol. THF (mL)	vol. EtOH (mL)	THF/CTAB mole ratio	d-spacing (H) (Å)	d-spacing (L) (Å)	mesophase	wt % THF
5	19.7	25:1	33.6		hexagonal	18%
7.7	17	41:1	31.3	25.4	mixed	28%
17	7.7	84:1	32.2	26.0	mixed	60%
21.7	3	109:1	35.6	25.2	mixed	75%

concentration of HCl in the sol is 2.7 mM with this amount of THF. To the sol was then added 0.05–0.5 g (0.01–0.10 M) of carbazole and finally 3.5 wt % CTAB (0.82–0.91 g, or 0.081–0.088 M, depending on the amount of carbazole used). The final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.32–0.35 CTAB:0.042–0.42 carbazole. In one preparation, 20 mL of benzene was added to a sol with 0.3 g carbazole to examine the effect of benzene as a cosolvent.

**Fluorene Sol.** To prepare the sol containing fluorene, 17 mL of THF was added to 11.5 mL of the stock solution. To the sol was then added 0.1–0.5 g fluorene (0.02–0.11 M) and 3.5 wt % CTAB (0.83–0.84 g, or 0.082–0.083 M). The final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.32–0.33 CTAB:0.085–0.42 fluorene. In one preparation only 4 mL of THF was added to a sol with 0.4 g fluorene.

**Diphenylamine Sol.** For the preparation of diphenylamine sol, again 17 mL of THF was added to 11.5 mL of the stock solution. Diphenylamine (0.075–0.5 g, 0.02–0.10 M) and 3.5 wt % CTAB (0.82–0.84 g, or 0.081–0.083 M) were then added to the sol. The final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.32–0.33 CTAB:0.063–0.42 diphenylamine.

**Diphenylmethane Sol.** For the preparation of diphenylmethane sol, 17 mL of THF was added to 11.5 mL of the stock solution. To the sol were then added 0.5–0.8 g diphenylmethane (0.10–0.17 M) and 3.5 wt % CTAB (0.90–1.08 g, or 0.087–0.104 M). The final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.35–0.42 CTAB:0.42–0.67 diphenylmethane. In addition, in some sol preparations 0.2–0.4 g of diphenylmethane and 3.5 wt % CTAB (0.51–0.57 g, or 0.085–0.095 M) in 5 mL of THF were made to examine the effect of a smaller amount of THF on the film mesophase. In these cases, the final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:8.7 THF:0.15–0.18 CTAB:0.17–0.34 diphenylmethane.

**Triphenylamine Sol.** To prepare the sol containing triphenylamine, 17 mL of THF was added to 11.5 mL of the stock solution, 0.4 or 0.7 g of triphenylamine (0.057 or 0.100 M, respectively), and 3.5 wt % CTAB (0.84 or 0.80 g, or 0.081 or 0.076 M, respectively) were then added. The final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.31–0.33 CTAB:0.23–0.40 triphenylamine. In two sol preparations, 4 and 7.5 mL of THF were used with 0.3 and 0.75 g, respectively, of triphenylamine.

**Triphenylmethane Sol.** For the preparation of triphenylmethane sol, 17 mL of THF was added to 11.5 mL of the stock solution. Triphenylmethane (0.3–0.8 g, 0.043–0.115 M) and 3.5 wt % CTAB (0.91–0.93 g, or 0.088–0.134 M) were then added. The final molar proportions of the constituents were 1 TEOS:22.5 EtOH:5 H<sub>2</sub>O:0.011 HCl:29.6 THF:0.35–0.36 CTAB:0.17–0.46 triphenylmethane. In one sol preparation 2 mL of THF was used in a sol with 0.3 g triphenylmethane.

**Sol Preparation with Cosolvents Only.** **Tetrahydrofuran Sol.** To examine the sole effect of THF on the mesostructure formation in the sol-gel films, a few sols containing only the THF cosolvent were made. Several molar ratios of THF:EtOH (0.3:1–5.2:1) were used. Table 2 lists the amounts of THF and EtOH that were used and the resulting film mesostructures.

**Benzene Sol.** For films containing benzene but without any organic dopant molecules, the sol composition had to be modified to obtain high quality films. A 5-mL aliquot of the starting sol, 0.2 mL of deionized water, and 0.6 mL of 0.07 N HCl were mixed and stirred for 15 min, followed by a dilution

Table 3. Structural Changes Caused by Benzene

benzene/CTAB mole ratio	d-spacing (Å)	d-spacing calcined (Å)	mesophase	wt % benzene
0:1	37.8	28.0	hexagonal	0%
4:1	34.8	31.8	hexagonal	3%
10:1	35.1	31.8	hexagonal	7%
20:1	35.1	30.1	hexagonal	13%
30:1	31.8	no peaks	lamellar	18%

with 2 equiv of ethanol. CTAB (3.5 wt %) was then added to the sol, and benzene was added last. In most experiments a benzene/CTAB mole ratio of 30:1 or less was used; details are listed in Table 3.

**Film Pulling.** The films were withdrawn using the equipment described previously.<sup>10</sup> Polished Si (100) substrates (9 cm × 1 cm × 0.5 mm) or typical microscope slides cut in half (7.5 cm × 1.25 cm × 1 mm) were cleaned in a hot bath of 4 parts H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1 part H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for half an hour. The substrates were then rinsed with deionized water and transferred to a deionized water bath that was then heated to boiling for 30 min. Finally, the substrates were rinsed and stored in deionized water prior to use. These substrates were withdrawn at a speed of 5 cm/min from the sols described above. A cover was placed on top of the sol reservoir to reduce air currents and to slow the evaporation rate. Convection-free drying produces high-optical-quality films.

**Characterization of the Films.** *XRD* and *TEM*. The film mesostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD) patterns using a locally constructed X-ray diffractometer. Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation at  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  was used. The ranges of XRD measurements were usually from 1.5 to 50° 2 $\theta$ . In some experiments, calcination of the films at 400 °C for 4 h was carried out to remove the surfactant. XRD patterns taken before and after calcination often assist in the determination of the mesostructure present in the films.

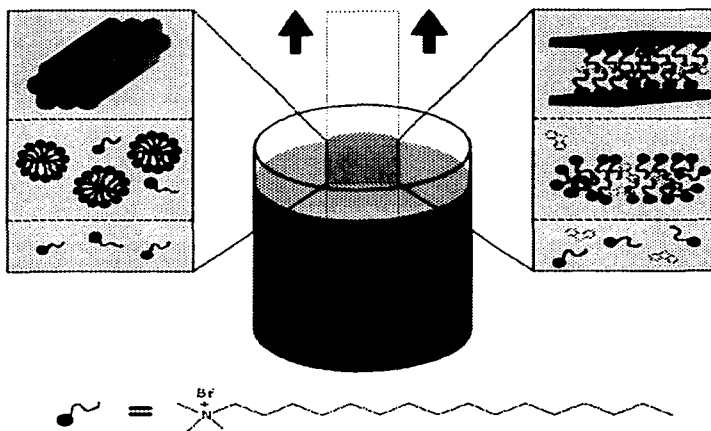
Transmission electron microscopy (TEM) was used to image films containing carbazole or diphenylamine. The films were scraped off the substrate surface and dispersed in ethanol, and then drops of the ethanol solution were added to Cu grids. TEM images were taken using a JEOL model 100 CX electron microscope operating at 100 keV.

**Luminescence Spectroscopy.** Luminescence spectra of carbazole and diphenylamine in the mesostructured and pure silica films, in THF, EtOH, and water, and in powder form, were taken using a Spex Fluorolog spectrofluorometer. The films were excited at 290 nm.

## Results

**Structural Changes Caused by Dopant Molecules.** The effects of dopant molecules on the structure of the mesostructured thin films are presented in this section. Carbazole (Scheme 1) has the most striking effect: a small change in the concentration causes a sharp change in the film structure from 2-d hexagonal to lamellar. Other dopant molecules have similar effects, but larger concentration changes are necessary to cause the structure to change from 2-d hexagonal to lamellar. Figure 1 illustrates the change of micellar mesophase from 2-d hexagonal to lamellar during film formation upon the incorporation of carbazole dopant molecules.

**Structural Changes Caused by Carbazole.** Figures 2 a–c show the XRD patterns of 3.5 wt % CTAB sol-gel



**Figure 1.** Schematic diagram of the film pulling process. The panel on the left shows (from bottom to top) the changes that occur as the individual surfactant molecules form micelles and finally form an ordered 2-dimensional hexagonal structure. The panel on the right shows the same sequence when carbazole is present. Incorporation of carbazole in the evolving micelle promotes the formation of the lamellar phase structure.

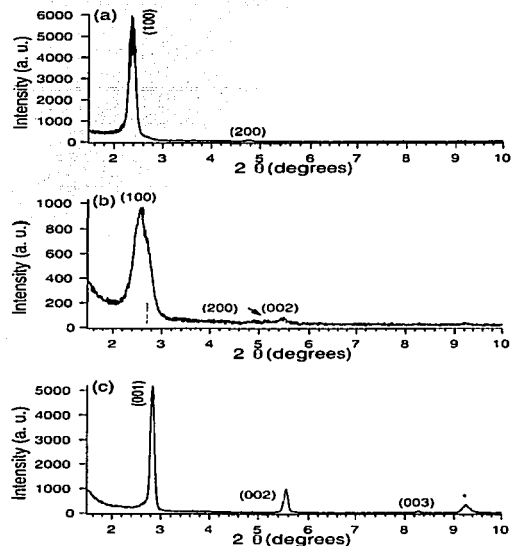
silica films with various amounts of carbazole added to the sol. Table 1 lists the sol conditions and the corresponding surfactant mesophases exhibited in the films. The amount of THF cosolvent in the sol is the same in all cases.

At a carbazole/CTAB mole ratio at or below 0.41:1, the XRD patterns suggest that the mesostructure present in the films is 2-d hexagonal with the typical (100) and (200) peaks, as shown in Figure 2a. (The XRD peaks are indexed according to the literature assignments for the different phases of mesostructured films<sup>5</sup> and are described in terms of those structures for clarity in describing the films.) The transition to the lamellar phase structure starts to occur with the addition of slightly more carbazole to the sol, as shown in Figure 2b with a carbazole/CTAB mole ratio of 0.44:1. The film mesostructure is mixed, but still is primarily hexagonal at this carbazole concentration. At a still higher carbazole/CTAB mole ratio (0.5:1), the film mesostructure becomes completely lamellar, similar to that shown in Figure 2c. Figure 2c shows the XRD pattern of a film with a carbazole/CTAB mole ratio of 1.23:1. Similar XRD patterns have been reported in the lamellar mesostructured sol-gel films templated with surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS).<sup>6,7</sup>

The  $d$ -spacing for the lamellar phase (001) peak is 32.6 Å, and the average spacing between adjacent peaks is  $2.75^\circ 2\theta$ . These values are significantly different from those of the films without addition of carbazole. A peak marked with an asterisk is due to a carbazole aggregate; this peak also appears in the carbazole powder XRD pattern as the most intense peak. The crystallite size is estimated to be about 500 Å using the Sherrer equation.<sup>15</sup>

The structural changes induced by carbazole are not unique to the films prepared from sols using THF as the cosolvent. For example, benzene is another cosolvent that mixes well with the sol and produces excellent quality films. In the absence of carbazole, the structure is 2-d hexagonal, but when carbazole is added to the sol containing benzene, the XRD patterns reveal that the films possess pure lamellar mesostructure. The XRD pattern of a 3.5 wt % CTAB sol-gel film with a carbazole/CTAB mole ratio of 0.62:1 and benzene/CTAB mole ratio of 82:1 shows the  $d$ -spacing for the (001) peak of the lamellar phase is 29.7 Å, and the average spacing between adjacent peaks is also  $2.75^\circ 2\theta$ . The concentration data are listed in Table 1.

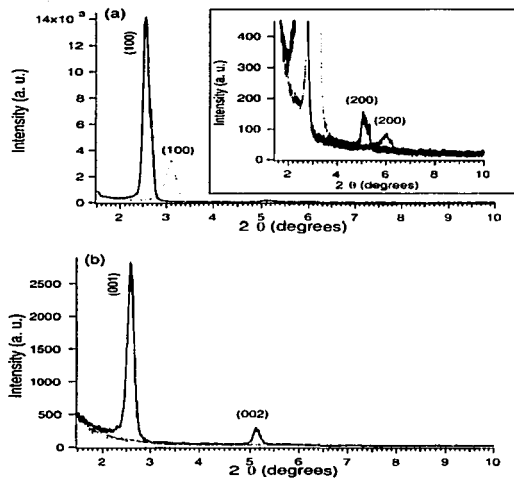
**Structural Changes Caused by Fluorene.** Fluorene has a structure similar to that of carbazole but with the -NH group replaced by a -CH<sub>2</sub> group. It is interesting to determine if fluorene can also be used to modify the film mesostructure. Table 1 lists some selected fluorene sol conditions and the resulting film mesostructures. XRD patterns of the CTAB sol-gel films at different fluorene/CTAB mole ratios before and after calcination were taken to determine the film mesostructures. At a fluorene/CTAB mole ratio of 0.53:1, the film mesostructure is hexagonal, as shown in Figure 3a. Calcination of the film at 400 °C for 4 h leads to a slight shrinkage in  $d$ -spacing from 34.5 to 28.5 Å (or 17%) for the (100) peak, but the film still maintains the well-organized hexagonal phase structure. When the fluorene/CTAB mole ratio is increased to 0.79:1, the film mesostructure is lamellar, as shown in Figure 3b, and the diffraction



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns as a function of increasing carbazole concentration. (a) XRD pattern of a 3.5 wt % CTAB sol-gel silica film with a carbazole/CTAB mole ratio of 0.2:1. (b) XRD pattern at a carbazole/CTAB mole ratio of 0.44:1. The dashed line at  $2.70^\circ 2\theta$  indicates the expected location of the (001) peak, and the asterisk indicates the peak from the ordered packing of carbazole. (c) XRD pattern at a carbazole/CTAB mole of 1.23:1.

peaks disappear after calcinations because removal of surfactant leads to the collapse of the layered structure. Higher-order peaks (i.e., diffraction peaks beyond the second-order peak) never appear in the fluorene-containing films even when the film mesostructure is lamellar. It is interesting to note that the intensity of the second-order peak in the lamellar phase films is usually much stronger than that of the second-order peak of the hexagonal phase films.

**Structural Changes Caused by Diphenylamine.** Diphenylamine has a structure related to that of carbazole, but the absence of the C-C bond between the phenyl rings allows the molecule to become nonplanar. Table 1 lists the sol conditions and the mesophases formed in the films containing diphenylamine. At low concentrations of diphenylamine in the sol, the film mesophase is hexagonal as expected. When the amount of diphenylamine is raised to a diphenylamine/CTAB mole ratio of 0.36:1 the XRD pattern suggests the presence of a mixed phase structure in the films. Diffraction peaks from the hexagonal and lamellar phases are associated with the (100) and (001) series of peaks, respectively. This result shows that at a mole ratio of 0.36:1 of diphenylamine/CTAB the phase transition from hexagonal to lamellar



**Figure 3.** Effect of calcination on films containing fluorene. (a) XRD pattern of a 3.5 wt % CTAB sol-gel silica film with a fluorene/CTAB mole ratio of 0.53:1 before (solid line) and after calcination (dotted line). The peaks shift to higher  $2\theta$  angles after calcination. (b) XRD pattern at a fluorene/CTAB mole ratio of 0.79:1 before (solid line) and after calcination (dotted line). The diffraction peaks disappear after calcination.

begins to occur. The  $d$ -spacing for the (001) peak is 30.7 Å, and average spacing between adjacent peaks is  $2.89^\circ 2\theta$ . A peak at  $2.41^\circ 2\theta$ , and small peaks between 3 and  $5^\circ 2\theta$  may be due to the presence of an  $Ia3d$  cubic phase. Such cubic phase structure has been reported in mesostructured silica powder templated with CTAB surfactant and diethyl ether as a cosolvent.<sup>16</sup> In that case the peak at  $2.41^\circ 2\theta$  can be indexed as the (211) diffraction peak of the cubic phase structure, and the (220) peak is embedded under the (100) and (001) peaks (data not shown). TEM images and selected area electron diffraction patterns reveal the presence of cubic phase silica.

Films exhibit this mixed phase structure over a wide diphenylamine concentration. In fact, the mixed phase is still observed at a diphenylamine/CTAB mole ratio of 0.76:1, although at this concentration ratio the peaks arising from lamellar phase structure have stronger intensities.

A complete lamellar phase structure is observed when the diphenylamine/CTAB mole ratio reaches 1.2:1. The  $d$ -spacing for the (001) peak is 30.6 Å, and the average spacing between adjacent peaks is  $2.89^\circ 2\theta$ .

**Effect of Diphenylmethane, Triphenylamine, and Triphenylmethane.** Three other organic additives of similar molecular structures have also been examined in this

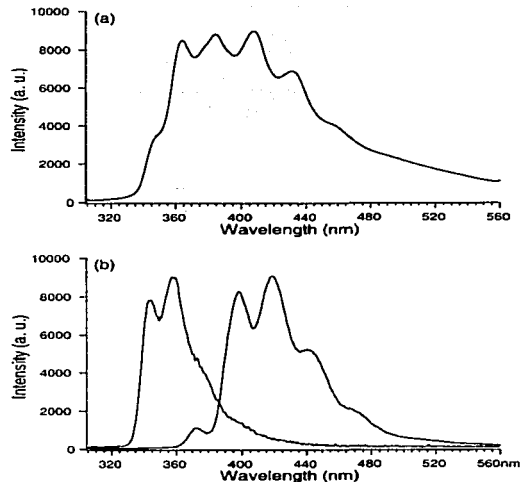
(16) Anderson, M. T.; Martin, J. E.; Odinek, J. G.; Newcomer, P. P. *Chem. Mater.* 1998, 10, 311.

study. Diphenylmethane contains two phenyl rings as do carbazole and fluorene, whereas triphenylamine and triphenylmethane have three phenyl groups and a nonplanar triangular pyramidal-shaped structure. Table 1 lists the results of incorporating these molecules in the sols and the resulting mesophases formed in the films. The effects on the structures caused by using these organic additives are very similar: the films all have a mixed hexagonal and lamellar phase structure. When the amount of THF in the sol is relatively low, the films all maintain good hexagonal phase structure even when a very large amount of the organic dopant is added. Initially it was not clear whether the formation of the lamellar phase structure was caused by the organic additive or by the THF cosolvent. However, a close comparison of the XRD patterns of these mixed phase films and those of the pure THF films to be discussed later shows that the XRD patterns are all almost identical. The  $d$ -spacing for the (001) peak and average peak to peak spacing of about  $3.45^\circ 2\theta$  are almost identical to those films prepared with only the cosolvent. The only noticeable difference is the clear presence of the (200) peak from the hexagonal phase structure. Therefore, it can be safely assumed that the lamellar phase structure arises primarily from the addition of THF and that the organic dopant molecules do not have a major structure-modifying effect.

**Structural Changes Caused by Cosolvents.** *Tetrahydrofuran.* A typical CTAB-templated sol-gel silica film possesses a 2-d hexagonal structure when prepared from the 3.5 wt % CTAB sols under the slightly acidic sol composition (pH = 5) that is used in this study. The XRD pattern of a typical 3.5 wt % CTAB film shows a  $d$ -spacing of 39.8 Å calculated from the strong and sharp first-order peak. To interpret the discovery that the addition of carbazole to the sol with THF as the cosolvent effectively transforms the film mesostructure from hexagonal to highly ordered lamellar, control experiments using organic cosolvents were carried out.

The effects of varying the concentrations of the THF cosolvent on the structure are listed in Table 2. A representative XRD pattern from a film made with a THF/CTAB mole ratio of 84:1, or 60 wt % of THF to the final sol, shows the film possesses a mixed-phase structure as X-ray diffraction peaks arising from both hexagonal and lamellar phase structures are present. The peak at  $2\theta = 2.77^\circ$ , or  $d$ -spacing of 32.2 Å, corresponds to the (100) peak of the hexagonal mesostructure. The (200) peak is not present in this sample, but it does appear in films prepared with a THF/CTAB mole ratio of 109:1 (or wt % THF = 75%). The lamellar phase structure is identified by the presence of several diffraction peaks with an average  $2\theta$  spacing of  $3.44^\circ$  that can be indexed as (001), (002), ... The  $d$ -spacing for the (001) peak at  $2\theta = 3.43^\circ$  is 25.8 Å. The XRD patterns of films with other THF/CTAB mole ratios look very similar.

*Benzene.* Benzene is another cosolvent that can be used to incorporate organic dopant molecules in the sol because it mixes well with the sol and allows high quality films to be formed. Other possible cosolvents, such as chloroform and toluene, form gel particles while the sol is being stirred and are not suitable for the preparation of high quality films. Addition of benzene



**Figure 4.** Luminescence spectra of carbazole. (a) Luminescence spectrum of a lamellar mesostructured thin film with a carbazole/CTAB mole ratio of 1.23:1. (b) Luminescence spectra of a THF solution of carbazole (peaks at 344 and 358 nm) and a pure silica film containing carbazole (peaks at 372, 398, 419, 440, and 468 nm).

to the sol gives films with well-ordered 2-d hexagonal mesostructure up to a benzene/CTAB mole ratio of 25:1, as evidenced by the strong and sharp (100) and (200) peaks. XRD patterns of 3.5 wt % CTAB sol-gel silica films with different benzene/CTAB mole ratios before and after calcination at 400 °C for 4 h were taken to determine the film mesostructures. At a benzene/CTAB mole ratio of 20:1, retention of the X-ray diffraction peaks after calcination and the shift of the peaks to higher  $2\theta$  values is indicative of a slight shrinkage (~14%) of the hexagonal mesostructure. At a benzene/CTAB mole ratio of 30:1, the first-order diffraction peak is as strong as that from the 20:1 films, but the XRD shows loss of all the diffraction peaks after calcination suggesting that lamellar mesostructure is present at this mole ratio. At benzene/CTAB mole ratios higher than 50:1, the long-range order of the mesostructure gradually degrades, and the first-order diffraction peak loses much of its intensity and sharpness. Table 3 lists some selected sol conditions and the corresponding mesostructures present in the films.

**Luminescence Spectra of Dopants.** Luminescence spectra of carbazole in mesostructured sol-gel films, selected solvents, and in powder form were taken to investigate its location and distribution. Figure 4a shows the luminescence spectrum of a mesostructured sol-gel film with a carbazole/CTAB mole ratio of 1.2:1. At this mole ratio the film mesostructure is lamellar. In the luminescence spectrum, bands can be clearly identified at 350, 364, 385, 408, 431, and 460 nm. For

comparison, luminescence spectra of carbazole in a pure silica film (amorphous), in powder form, and in solution (THF, ethanol, H<sub>2</sub>O, hexane, and heptane) were also taken. Selected spectra are shown in Figure 4b.

There is a blue shift in the luminescence spectra of carbazole in nonpolar solvents such as hexane and heptane compared to those of carbazole in polar solvents such as ethanol and THF. However, carbazole luminescence is not very sensitive to solvent polarity; the luminescence spectra in ethanol, THF, and water are almost identical (two major peaks at 344 and 358 nm). The luminescence spectrum of carbazole in the pure silica film (no CTAB added) was taken to see if some peaks present in the film luminescence could be attributed to carbazole residing in the silicate framework. A well-resolved spectrum was obtained with major peaks at 372, 398, 419, 440, and 470 nm. To determine if some carbazole luminescence may arise from aggregates, a powder emission spectrum was taken. The spectrum appears very similar to that of carbazole in the untemplated silica film except for a decrease in the intensity of the 398 nm peak. The results suggest that the film luminescence can be mainly attributed to carbazole associated with organic species, possibly the hydrocarbon tail of CTAB surfactant inside the micellar layers, and the silicate species of the silica framework layers. Further analysis of the results is presented in the following section.

## Discussion

Incorporating dopant molecules into mesostructured sol-gel thin films in order to develop desired properties is an active area of research. The dopants are typically metal-containing molecules for applications to catalysis<sup>17,18</sup> and luminescent molecules for optical studies such as laser action and energy transfer.<sup>19,20</sup> Frequently, the desired molecule is insoluble in the sol that is used to form the film, and a cosolvent is required. The choice of cosolvents is limited; the cosolvent must not only dissolve the desired dopant molecule but it also must be miscible with the starting sol (alcohol, water, and tetraalkoxy silane) without causing silane gelation and without deleteriously affecting either the film quality or the long range order. Two favorable solvents that are finding increasing use are THF and benzene; unfavorable solvents include dichloromethane, toluene, and diethyl ether. Many organic molecules (including those discussed in this paper) are insoluble in the moderately polar sol but are very soluble in nonpolar benzene or slightly polar THF.

Mesostructured silicate thin films that are templated by CTAB exhibit structures that are dependent on the concentration of the structure-directing agent in the sol. Structures that have been reported to date include hexagonal (2.5 wt % CTAB), cubic (4.2 wt % CTAB), and lamellar (5.0 wt % CTAB) mesostructures at different

wt % of CTAB in the sol.<sup>5,21</sup> The sol compositions were very similar to that used in this study. Figure 5 illustrates the hexagonal and lamellar film mesostructures and their corresponding XRD patterns. Films containing organic dopants and associated cosolvents that are used as probes of the film formation process or to produce desired optical properties exhibited the same mesostructure (with slightly different cell constants) as the undoped counterparts.

**Sensitivity of Structure to Carbazole.** Surprisingly, a relatively small change in the amount of carbazole, a luminescent organic molecule, causes a dramatic phase change. Before the carbazole addition, a mixed-phase structure is present in the films due to the presence of THF. When carbazole is added to the 3.5 wt % CTAB-containing sol at a carbazole/CTAB mole ratio of 0.1:1, the mesophase is completely hexagonal. There is also a sharp phase transition from hexagonal to lamellar. At a carbazole/CTAB mole ratio of 0.41:1, the film mesophase is still hexagonal. However, when the ratio is slightly increased to 0.44:1, a partial lamellar phase is present, and at 0.5:1 the film mesophase is transformed completely to lamellar.

The film mesophase change from hexagonal to lamellar is accompanied by a change in the lattice spacing of the mesostructure as carbazole concentration is increased. The *d*-spacing of the (100) peak for the hexagonal phase structure increases from 29.6 to 35.3 Å as the carbazole/CTAB mole ratio increases from 0.1:1 to 0.41:1. The transformation of the mesophase to lamellar decreases the lattice spacing. The (001) peak *d*-spacing for the lamellar phase structure falls to 29.5–32.5 Å. There is a reversal in the trend of lattice spacing, with the mixed phase having the largest lattice spacing.

**Sensitivity of Structure to Other Related Molecules.** The complete transformation of film mesostructure from hexagonal to lamellar is much more gradual for the diphenylamine-THF sol. At very low concentrations of diphenylamine in the sol, the resulting film mesostructure is hexagonal. There is a wide range of the intermediate mixed phases present in the films over the diphenylamine/CTAB mole ratios of 0.36:1–0.76:1. At a mole ratio of 1.2:1, a complete highly ordered lamellar-phase film is formed. Therefore carbazole is a more effective structure-modifying agent than diphenylamine.

**Location of Carbazole by Luminescence Spectroscopy.** Fluorescence emission spectra of carbazole in the mesostructured films, amorphous silica films, powder, and in various solvents provide additional information on the location and distribution of carbazole in the mesostructured films. As shown in Figure 4b, the luminescence spectrum of carbazole in THF contains two major peaks at 344 and 358 nm and the spectrum of carbazole in a pure silica film (no CTAB added) consists of a well resolved, red-shifted progression with major peaks at 372, 398, 419, 440, and 470 nm. The spectrum of the lamellar mesostructured thin film (Figure 4a) contains emission intensity in both regions. The results suggest that carbazole molecules are associated with the organic species that can be in the proximity of THF molecules or the hydrocarbon tail of

(17) Kim, S.-W.; Son, S. U.; Lee, S. I.; Hyeon, T.; Chung, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1550.

(18) Mehnert, C. P.; Weaver, D. W.; Yang, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12289.

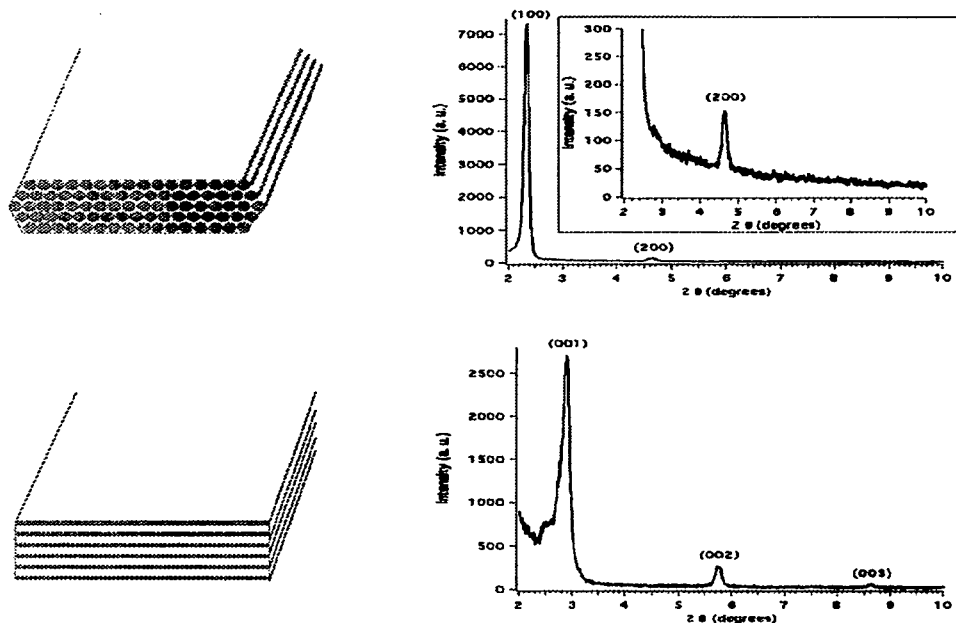
(19) Yang, P.; Wirthsberger, C.; Huang, H. C.; Cordero, S. R.; McGehee, M. D.; Scott, B.; Deng, T.; Whitesides, G. M.; Chmelka, B. F.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D. *Science* **2000**, *287*, 465.

(20) Furukawa, H.; Watanabe, T.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2001**, 2002.

(21) Raman, N.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682.

170

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figure 5.** Sketches of the structures of 2-d hexagonal and lamellar mesophases and their corresponding XRD patterns. The XRD pattern shown for the hexagonal phase structure (top) is obtained from a film pulled from a 3.5 wt % CTAB sol without any organic additive. The XRD pattern shown for the lamellar phase structure is obtained from a film with a diphenylamine/CTAB mole ratio of 1.2:1.

the CTAB surfactant, and that some fraction of carbazole is in the silicate-rich environment of the inorganic framework. The fact that locations of carbazole fluorescence peaks in THF, ethanol, and water are similar limits a more detailed quantitative analysis of the site distribution. It is probably not possible for all of the carbazole to be incorporated in the micellar interior when the carbazole/CTAB mole ratio is 1.2:1, and some of the carbazole may reside in the inorganic silicate region.

**Explanation of the Phase Change and the Co-Solvent Effect.** The phase changes caused by addition of dopant molecules is related to geometric changes governing micelle formation. The ratio of the size between the polar headgroup and that of the hydrophobic tail determines the solubility of the surfactant molecules in aqueous solution and its aggregation behavior. The surfactant packing parameter<sup>22</sup> provides an empirical criterion for predicting the shape that the aggregates of a given surfactant will adopt. The packing

parameter  $P$  is given by  $P = v/LA_0$  where  $v$  is the volume occupied by the hydrophobic moiety of the amphiphilic molecule,  $L$  is the critical length in the fully extended conformation, and  $A_0$  is the surface area occupied by a hydrophilic headgroup at the water-aggregate interface. Both  $L$  and  $v$  can be calculated for a saturated hydrocarbon chain of  $n$  carbon atoms using Tanford's equations:<sup>23</sup>  $L = (1.5 + 1.265n)$  Å and  $v = (27.4 + 26.9n)$  Å<sup>3</sup>. Specific values of  $P$  are associated with spherical micelles ( $P < 1/3$ ), wormlike micelles ( $1/3 < P < 1/2$ ), vesicles ( $1/2 < P < 1$ ), flat bilayers ( $P = 1$ ), and inverted micelles ( $P > 1$ ).<sup>24</sup>

Surfactant phase transformation from hexagonal to lamellar is a result of the reduction of micellar curvature from cylindrical to a more elongated planar structure induced by the incorporation of organic cosolvent molecules into the hydrophobic interior of micelle. For example, adding varying amounts of an organic solute (e. g., benzene or hexanol) to the sol during the prepara-

(23) Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.

(24) Nossal, R.; Lecar, H. *Molecular and Cell Biophysics*; Addison-Wesley: Boston, MA, 1991; p 187.

(22) Israelavili, J. N.; Marcelja, S.; Horn, R. G. *Rev. Biophys.* **1980**, *13*, 121.

tion of silicate-CTAB liquid crystals at high pH (pH = 12.5) changes the structure.<sup>25</sup> Silicate-CTAB liquid crystals with hexagonal morphology were formed by using little or no organic solute (benzene/CTAB molar ratio of 2.3:1 or less). At higher benzene concentration (benzene/CTAB molar ratio of 3.5:1) or by addition of straight chain alcohols such as hexanol (hexanol/CTAB molar ratio of 1.3:1), lamellar phases were produced. This result was attributed to the swelling of the hydrophobic regions of the aggregates, leading to reduced curvature of the hydrophobic-hydrophilic aggregate interfaces.<sup>26,27</sup> In terms of the values of  $P$  during the phase transformation,  $P$  should increase from  $1/3 < P < 1/2$  to a value close to 1.

In this study of mesostructured thin film formation there are two organic additives in the sol: a luminescent molecule that is added as dopant and an organic cosolvent. The effect of cosolvent was examined as a control experiment. The explanation given above for the cause of phase transformation from hexagonal to lamellar by the incorporation of dopant molecules into the hydrophobic interior of the micellar structures formed during the film formation process can be reasonably applied to incorporation of solvent molecules. However, the amount of benzene or THF that is needed to cause such an effect is much higher for our slightly acidic initial sol. For example, THF is one of the few cosolvents that can change the mesophase of silica powders from ordered hexagonal phase to lamellar phase when the weight percent of cosolvent to the micellar solution is 20–30%.<sup>16</sup> However, in our film study with THF, a complete transformation from the hexagonal mesophase to lamellar mesophase is not observed, even when the weight percent is 60–75%. On the basis of the relative X-ray diffraction peak intensities from both phases, there is still a large portion of the hexagonal phase structure. These results suggest the amount of THF incorporation into the micellar structure is not high enough or the cosolvent effect is not strong enough under the sol condition used for film preparation. Similar results are obtained with benzene as the cosolvent. Even though the phase transformation from 2-d hexagonal to lamellar does occur, lamellar phase structure is not observed in the XRD patterns of benzene-containing sol-gel films until a benzene/CTAB mole ratio of 30:1 is used.

**Effect of the Amine Functional Group.** Part of the reason that carbazole and diphenylamine can have such a dramatic effect in directing the film mesophase from a highly ordered hexagonal structure to a highly ordered lamellar structure can be attributed to their substantial incorporation into the micellar interior during the film formation process. But such a simple view is not adequate to explain the fact that other organic additives of similar structures (i.e., diphenylmethane, triphenylamine, and triphenylmethane) do not cause such an effect. The shape of the dopant molecule may play a role. A planar molecule like carbazole may efficiently diffuse into the micellar interior, and affect the packing arrangement of the surfactant molecules to adopt a

lamellar structure. A bulkier molecule such as triphenylamine with a triangular pyramidal molecular structure may not be incorporated efficiently into the hydrophobic interior because its large incorporation may disrupt the packing order of surfactant and weaken the micellar structure. Thus, it is ineffective in causing mesophase modification.

In addition, the -NH group on carbazole and diphenylamine are important, as diphenylmethane does not have a structure modification effect, and fluorene, even though it does produce lamellar phase at high concentrations, does not give as extensive long range order and thus higher-order diffraction peaks as does carbazole. Carbazole and diphenylamine are aromatic amines and are weakly basic. The amine group will undergo hydrogen bonding with the silanol groups of the silicate framework and its weak basicity may promote a slightly higher degree of TEOS condensation. When the micelle's shape has transformed to the elongated planar shapes necessary for the formation of the lamellar phase structure, a slightly faster silicate condensation rate occurs and thus a greater extent of the inorganic silicate network may lock in the entire film mesostructure before the micelle has the chance to change its shape to form other mesophases during the film-formation process. Recent reports of an in situ X-ray diffraction study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip-coating add support to this argument.<sup>28,29</sup> The sol composition used in that study was very similar to ours but without the addition of THF and organic additives. In the water-rich regime, or late stage, of the film-formation process 2-d hexagonal, 3-d hexagonal, and lamellar phases coexist. Then these phases transform to a cubic phase at the final stage of the process. In our study, locking-in of the lamellar micellar structures during this dynamic evolution of surfactant phases by a greater extent of silicate condensation may be important for the formation of final lamellar mesostructure in the films. Use of a more basic amine is undesirable; addition of a few drops of much more basic aliphatic amines such as diethylamine leads to gelation of the sol within minutes. The ability of carbazole and diphenylamine to cause dramatic film mesostructures may be due to their unique structure and functionality. Other molecules of similar structures and functional groups may eventually be discovered for such effect.

## Summary

The structure and the long-range order of silicate thin films templated by surfactants is sensitive to organic dopant molecules and cosolvents. The most striking effect is caused by carbazole. Increasing the mole ratio of carbazole to surfactant by only a few hundredths of a percent (from 0.41 to 0.44) causes a structural change from 2-d hexagonal to lamellar with a very high degree of long-range order. Many dopants require cosolvents to make them miscible in the sol from which the mesostructured film is pulled. Two common cosolvents,

(25) Pirouzi, A.; Schaefer, D. J.; Tolbert, S. H.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9466.

(26) Israelachvili, J. N. *Intermolecular & Surface Forces*; Academic Press: London, 1991.

(27) Nagarajan, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 31.

(28) Grosso, D.; Babonneau, F.; Soler-Illia, C. J. de A. A.; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H. *Chem. Commun.* **2002**, 7, 748.

(29) Grosso, D.; Babonneau, F.; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H.; Balkenende, A. R.; Brunet-Bruneau, A.; Rivory, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 931.

172

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

THF and benzene, also affect the structure at very high concentrations, but for THF at most only a mixture of phases is produced. Fluorene, a planar molecule with almost the same structure as carbazole with the exception of the amine functional group, also causes a change in the film's structure but only at much higher concentrations. Diphenylamine, a non planar molecule similar to carbazole, is effective at changing the structure, but diphenylmethane, a non planar molecule similar to fluorene, is not effective. The cause of the change in the films' structures is attributed to two effects: modifications in the effective shapes of the micelles, and subtle local effects on the hydrolysis and condensation reaction rates caused by the basic aromatic amine functional group.

The effects of dopant molecules on mesostructure provide both problems and benefits. The problems arise when a specific dopant is chosen in order to introduce a desired functionality in the structured film (e.g., optical properties such as luminescence or laser action,

photoinduced properties such as electron transfer, or catalytic activity). The delicate balance between the type of structure and the concentrations of the dopants must be monitored carefully in order to make the desired material. The benefits include the ability to design materials with desired structures and mesostructure dimensions (lattice spacings) by the selective addition of dopants. The latter provide new opportunities to deliberately design mesostructured materials for both function and structure.

**Acknowledgment.** This work was made possible by a grant from the National Science Foundation (DMR 0103952). Support from the UCMEXUS program (to foster collaboration between the University of California and Universities in Mexico) is also gratefully acknowledged. We thank Jiaying Huang for help in the TEM characterization of the film samples.

CM0207043





# COPYRIGHT STATUS FORM

The Journal of Physical Chemistry  
Dr. Arthur J. Nozik, Senior Editor

Author(s): J. Garcia M., G. Valverde, D. Cruz, A. Franco, J. I. Zink, P. Minoofar

Ms Number: **JP0274132**  
Received: **11/08/2002**

MS Title: Structure and PPV Concentration Effect on the Photoconductivity Response from Mesostructured Silica Films

This manuscript will be considered with the understanding you have submitted it on an exclusive basis. You will be notified of a decision as soon as possible.

Print or  
Type  
Author's  
Name  
and  
Address

J. Garcia M.  
Instituto de Fisica, UNAM  
Apartado postal 20-364  
01000 Mexico, D.F.  
MEXICO

## RETURN FORM TO:

Dr. Arthur J. Nozik  
The Journal of Physical Chemistry  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Colorado, Boulder  
215 UCB  
Boulder CO 80309

## COPYRIGHT TRANSFER

The undersigned, with the consent of all authors, hereby transfers, to the extent that there is copyright to be transferred, the exclusive copyright interest in the above cited manuscript, including the published version in any format (subsequently called the "work"), to the American Chemical Society subject to the following (if the manuscript is not accepted by ACS or withdrawn prior to acceptance by ACS, this transfer will be null and void and the form will be returned):

- A. The undersigned author and all coauthors retain the right to re-copy, adapt, prepare derivative works, present orally, or distribute or transmit to not more than 50 colleagues, their own paper, provided that copyright credit is given to the source and ACS, that recipients are informed that they may not further disseminate or copy the paper, and that all such use is for the personal noncommercial benefit of the author(s) and is consistent with any prior contractual agreement between the undersigned and/or coauthors and their employer(s). Authors/employers may post on the Web, the title of the paper, abstract (no other text), tables, and figures of their own papers on their own Web sites, and to include these items in their own scholarly, research papers.
- B. Where a work is prepared as a "work made for hire" for an employer, the employer(s) of the author(s) retain(s) the right to revise, adapt, prepare derivative works, publish, reprint, reproduce, and distribute the work in print format, and to transmit it on an internal, secure network for use by its employees only, and additional rights under A, provided that all such use is for the promotion of its business enterprise and does not imply endorsement by ACS.
- C. Whenever the American Chemical Society is approached by third parties for individual permission to use, reprint, or republish specified articles (except for classroom use, library reserve, or to reprint in a collective work) the undersigned author's or employer's permission will also be required.
- D. No proprietary right other than copyright is claimed by The American Chemical Society.
- E. For works prepared under U.S. Government contract or by employees of a foreign government or its instrumentalities, the American Chemical Society recognizes that government's prior nonexclusive, royalty-free license to publish, translate, reproduce, use, or dispose of the published form of the work, or allow others to do so for noncommercial government purposes. State contract number: \_\_\_\_\_

**SIGN HERE FOR COPYRIGHT TRANSFER:** I hereby certify that I am authorized to sign this document either in my own right or as an agent for my employer, and have made no changes to the current valid document supplied by ACS.

Dr. Jorge Garcia Haro

Print Authorized Name(s) and Title(s)

[Signature]

10/01/03

Original Signature(s) (in Ink)

Date

### CERTIFICATION AS A WORK OF THE U.S. GOVERNMENT

I certify that ALL authors are or were bona fide officers or employees of the U.S. Government when the paper was prepared, and that the work is a "work of the U.S. Government" (prepared by an officer/employee of the U.S. Government as part of official duties), and, therefore, it is not subject to U.S. copyright. (This section should NOT be signed if the work was prepared under a government contract or coauthored by a non-U.S. Government employee.)

INDIVIDUAL AUTHOR OR AGENCY REPRESENTATIVE

Print Author's Name

Print Agency Representative's Name and Title

Original Signature of Author (in Ink)

Date

Original Signature of Agency Representative (in Ink)

**COPYRIGHT RESERVED BY AUSTRALIAN, CANADIAN and/or U.K. GOVERNMENTS** (For other governments, refer to section E and sign this form in the top section.)

If ALL authors are employees of the Australian, Canadian and/or U.K. Governments, which reserve copyright under national law, **DO NOT SIGN THIS FORM**; check the box as your request for the **COPYRIGHT FORM FOR AUSTRALIAN, CANADIAN AND U.K. GOVERNMENTS** (Blue Form) which you will be required to sign, and mail this form to: Copyright Administrator, Publications Division, at the ACS's Washington, DC address. Otherwise, mail this form to the editor's office or to the address listed above, if given. For addresses, please refer to the publication. Control #99NR447A

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

174

Date: Tue, 28 Jan 2003 07:54:28 -0500 (EST)  
From: Stephanie Harrell <sharrell@cas.org>  
Reply-To: Stephanie Harrell <sharrell@cas.org>  
Subject: Fwd: Re: JP0274132  
To: gamaj@fisica.unam.mx  
X-Mailer: dtmail 1.3.0 G(##)CDE Version 1.4.6\_06 SunOS 5.8 sun4u sparc  
X-MailScanner: Found to be clean  
X-MIME-Autoconverted: from QUOTED-PRINTABLE to 8bit by fenix.fisica.unam.mx id h0SD24600436

Hello Dr. Garcia Macedo,

Your manuscript was accepted by the Editor on January 7 and went into galley production on January 21. I anticipate that the galley will be ready later this week or early next week. Our records show that you will review a Web galley. When the galley is ready, you will receive an e-mail with accessing instructions.

Sincerely,

Stephanie Harrell  
ACS Journal Publications

----- Begin Forwarded Message -----

>>X-Sender: gamaj@fisica.unam.mx  
>>X-Mailer: QUALCOMM Windows Eudora Light Version 3.0.6 (32)  
>>Date: Mon, 27 Jan 2003 15:46:10 -0600  
>>To: "J Phys.Chem." <JPC@colorado.edu>  
>>From: "Dr. Jorge Garcia Macedo"  
>> <gamaj@fisica.unam.mx>  
>>Subject: Re: JP0274132  
>>X-MailScanner: Found to be clean  
>>X-MIME-Autoconverted: from quoted-printable to 8bit by spot.colorado.edu  
>>id h0RLhiT29588  
>>X-Spam-Status: No, hits=-1.0 required=5.0  
>> tests=DEAR\_SOMEbody,IN\_REP\_TO,QUOTED\_EMAIL\_TEXT,SPAM\_PHRASE\_01\_02  
>> version=2.43  
>>X-Spam-Level:  
>>

>>Dear Dr. Arthur J. Nozik:

>>  
>>On January 15th I received an email from Editor Tara Bertke. I answered her  
>>immediately, adding the missing references. I hope everything is fine now.  
>>But I have not received the final acceptance letter. Can you send it to  
>>me, please? If you have data about the volume our paper will be published,  
>>let me know too, please.

>>Yours,  
>>Jorge Garcia M.

>>  
>>At 06:21 p.m. 05/12/02 -0700, you wrote:

>>> Dear Dr. Garcia,

>>>  
>>>  
>>> >> However, further processing and publication cannot proceed until we  
>>> >> receive a completed and signed copyright form. An on-line copyright form  
>>> >> can be accessed at the American Chemical Society's web page at  
>>> >> <http://pubs.acs.org/instruct/interactive-copyright.pdf> Please note that  
>>> >> the Journal of Physical Chemistry cannot accept faxed copies of signatures,  
>>> >> but must receive an original signature by mail.

>>>  
>>> >> Please consider these comments and, to save time, make the required  
>>> >> revisions on the galley proofs. You will receive more information about  
>>> >> galley proofs after your manuscript is accepted.

>>>  
>>> >> Sincerely yours,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# STRUCTURE AND PPV CONCENTRATION EFFECT ON THE PHOTOCONDUCTIVITY RESPONSE FROM MESOSTRUCTURED SILICA FILMS.

*J. Garcia M.<sup>1</sup>, G. Valverde<sup>1</sup>, D. Cruz<sup>1</sup>, A. Franco<sup>1</sup>, J. I. Zink<sup>2</sup>, P. Minoofar<sup>2</sup>*

1. Instituto de Fisica UNAM. Apartado Postal 20-364, 01000 México D.F. E-mail: [garnaj@fisica.unam.mx](mailto:garnaj@fisica.unam.mx).
2. Department of Chemistry and Biochemistry, UCLA. [zink@chem.ucla.edu](mailto:zink@chem.ucla.edu)

## ABSTRACT

Highly ordered thin films were made by dip-coating technique. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)-templated sol-gel films possesses a lamellar structure, and Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) -templated sol-gel films exhibit a hexagonal structure. In this work, mesostructured films made with these surfactants were doped with polyphenylvinylene (PPV). XRD patterns indicate that the films have the known structure. The photoconductivity technique was used to determine the charge transport mechanism on these films. The parameters for the photovoltaic effect ( $\phi_0$ ) and photoconductivity ( $\phi_{\mu\tau}$ ) were determined from current density versus the applied electrical field results. Lamellar films have bigger values of these parameters than the corresponding ones from the hexagonal films, and conductivity is better in the former. Charge transport parameters are quite high in the PPV doped samples compared with the reported values in films doped with Disperse Red 1 (DR1) and carbazole (SiK).  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  photorefractive crystals are less photoconductive and photovoltaic than the PPV films, too. There is a critical polymer concentration in SDS samples.

Key words: Sol-gel, photoconductivity, mesostructured films.

## Introduction

Recent developments in the preparation of mesostructured templated sol-gel silica materials have extended the morphology from the originally discovered powders, with particles sizes on the order of microns<sup>1,2</sup>, to continuous thin films<sup>3</sup>. To synthesize mesostructured silica thin films, four reagents are generally required: water, a surfactant, a silica source (such as TEOS or TMOS), and a catalyst.

Mesostructured silica thin films use surfactants to template or provide ordered structure to the amorphous silica matrix. The mesostructured thin films consist of two regions: the 'framework' that is formed by the sol-gel metal oxide, and the 'organic' region that is formed by the template<sup>4</sup>.

It is well known that SDS-templated mesostructured sol-gel thin films produced by dip-coating method possess a highly ordered lamellar structure<sup>5,6</sup>. In solution, the cationic surfactant CTAB forms several mesophases as the CTAB concentration increases. CTAB first forms spherical micelles, and then micellar rods. These micellar rods organize into a hexagonal structure, followed by the transformation to cubic and finally lamellar phase as the surfactant concentration continue to increase<sup>7,8</sup>. Films made by dip coating with 3.5 wt% CTAB form the hexagonal phase at low withdrawal speed<sup>9</sup>.

Carbazole and DR1 have been incorporated in amorphous materials for nonlinear optical phenomena such as linear electrooptic, nonlinear optical, and photorefractive effect<sup>10</sup>. The possibility of tailoring the functionality of mesostructured silica films allowed the incorporation of the charge transporting molecule (carbazole) and the second-order chromophore Disperse Red 1 (DR1) in SDS templated films. In these films, DR1 molecules were oriented by Corona discharge. Photoconductivity studies were made on these films to know their charge transport parameters as function of the polarization state<sup>4,11</sup>.

The nonlinear optical response depends drastically on the charge transport inside the material. That is why is extremely important to study the conductivity on samples under dark and illumination conditions, in order to obtain the charge transport parameters. In order to have a material with useful and highly efficient nonlinear optical properties, the dopant molecules need to exhibit large second-order molecular hyperpolarizabilities, those can result from a highly extended  $\pi$ -conjugated core with an electron donor-acceptor pair at the ends. Furthermore, the external electrical orientation of these molecules allows to obtain a non-centrosymmetric material such that the molecular contribution can be maximized in the material<sup>12</sup>.

In this paper, we report by the first time the development of mesostructured sol-gel silica thin films doped with a conducting polymer, PPV; and templated with SDS or CTAB. We perform photoconductivity studies on them. The charge transport parameters were calculated to be compared with those reported from SDS templated films doped with DR1 and carbazole; and  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  photorefractive crystals.

## Experimental

Precursor solutions were prepared by addition of two cationic surfactants (SDS:  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$ , CTAB:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) to polymeric silica sols made by a two-step process ( $\text{A2}^{++}$ )<sup>13</sup>, designed to minimize the siloxane condensation rate<sup>14</sup>, thus promoting facile silica-surfactant co-assembly during film deposition. First, TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), ethanol, deionized water and HCl (0.07 N) (molar ratios: 0.14:0.52:0.13:3x10<sup>-3</sup>) were refluxed at 60°C for 90 minutes to obtain a stock solution  $\text{A2}^{++}$ . Second, 0.4 ml of water, 1.2 ml of HCl were added to 10 ml of  $\text{A2}^{++}$ , and the solution was stirred for 10 minutes. Then, 23 ml of ethanol was added followed by the polymer P255 (or PPV) at different molar concentrations (see Table 1). The sol was stirred for 10 minutes. Finally, the surfactant was added to this solution using 3.5 % of CTAB or 1.5 % of SDS. The sol was stirred for three days at room temperature. P255 was prepared by mixing 0.1 ml of P255 (3% of concentration) in 4 ml of methanol (MeOH).

Table 1. Molar concentrations of PPV added to the surfactant.

SDS	P255		CTAB	P255
1	$4 \times 10^{-6}$		1	$8 \times 10^{-6}$
1	$13 \times 10^{-6}$		1	$39 \times 10^{-6}$
1	$39 \times 10^{-6}$		1	$60 \times 10^{-6}$
1	$65 \times 10^{-6}$			

Glass substrates were cleaned with sulfuric acid/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1), they were heated and stirred for 1/2 hour. They were then placed in deionized water and boiled for half an hour. They were then rinsed three times with deionized water and stored in deionized water at room temperature. Films were deposited on glass substrates (9 cm x 1 cm x 1 mm). The films were drawn with the equipment described previously that uses hydraulic motion to produce a steady and vibration-free withdrawal of the substrate from the sol<sup>15</sup>. Films were produced by dip coating at a constant withdrawal rate of 5.68 cm/min.

The structure of the final films was characterized with X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D500 diffractometer. Optical absorption spectra were taken with a Lambda 900 Perkin Elmer Spectrophotometer.

For photoconductivity studies<sup>11</sup> silver electrodes were painted on the sample. It was maintained in a 10<sup>-5</sup> Torr vacuum cryostat at room temperature in order to avoid humidity. For photocurrent measurements, the films were illuminated with light from an Oriol Xe lamp passed through a 0.25m Spex monochromator. Currents were measured with a 642 Keithley electrometer connected in series with the voltage power supply. The applied electrostatic field E was parallel to the film. Light intensity was measured at the sample position with a Spectra Physics 404 power meter<sup>16</sup>.

## Results

Figure 1 shows the low angle X-ray diffraction (XRD) pattern for our films with P255. Fig. 1(a) corresponds to the film with lamellar phase (SDS)<sup>4,5,6</sup> and the Fig. 1(b) corresponds to the film with hexagonal structure, resulting from CTAB tubes<sup>9</sup>.

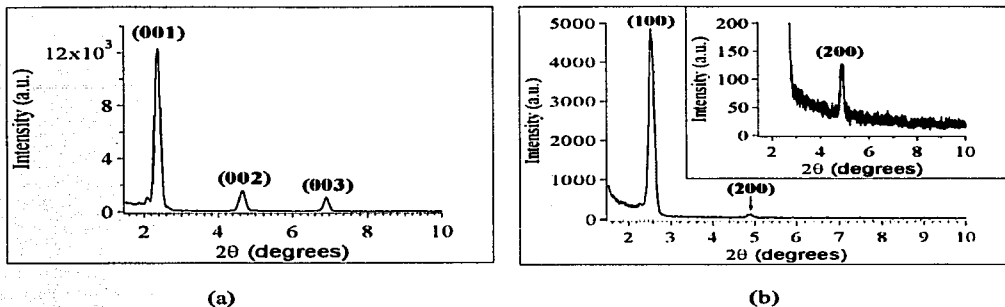


Figure 1. (a) XRD patterns at low angle of film with SDS:P255=  $1:4 \times 10^{-6}$ . (b) XRD patterns of film with CTAB:P255=  $1:60 \times 10^{-6}$ . Inset is the enlargement of the (200)-peak.

Figure 2 shows the photoconductivity results from films with 1.5 % SDS and different P255 concentrations. The data were linearly fitted by least squares. They show a linear current density dependence with the applied electric field, which means they exhibit an ohmic behavior. As it is shown, the current increases with PPV concentration, until a maximum response is reached. At higher concentration the current density diminishes.

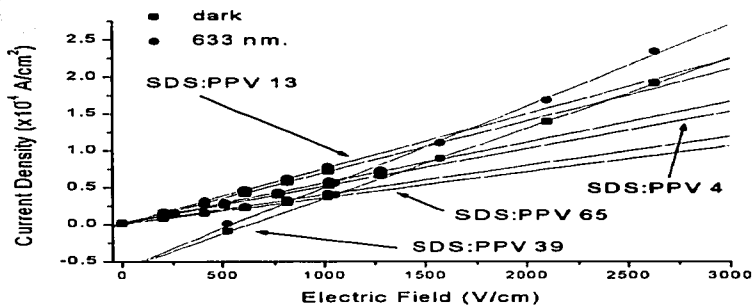


Figure 2. Dark and 633 nm illumination current curves for different P255 molar concentrations (according with table 1) in samples with 1.5 % SDS.

Photoconductivity results from films with 3.5% CTAB are shown in Fig. 3. They exhibit an ohmic behavior, too. In this case, the response is clearly dependent on PPV concentration and illumination, in contrast with the lamellar case. There is a dramatic change in slopes with concentration. The straight lines from PPV:CTAB  $39 \times 10^{-6}$  M in Fig. 3 correspond in ascending order to dark conditions (■), illumination at 633 nm (●), 515 nm (▲), and 488 nm (▼), respectively. That means the slope from these lines increases with the illumination energy. The same results are obtained for the other two concentrations. In order to avoid confusion,

in the SDS samples in Fig. 2, we show for each concentration only the results obtained under dark and 633 nm illumination conditions.

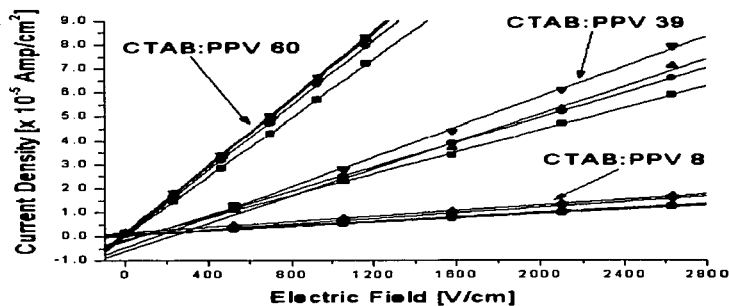


Figure 3. Dark and illuminated current curves for different PPV molar concentrations (listed in table 1) in samples with 3.5 % CTAB.

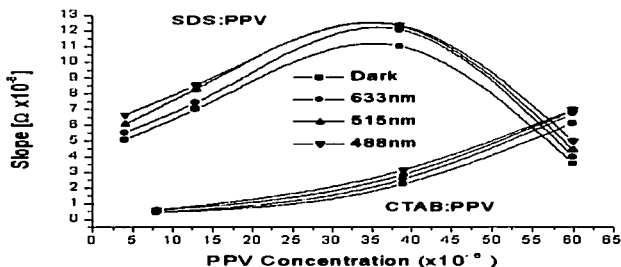


Figure 4. Slope dependence with the PPV concentration and illumination.

The slopes from Figs. 2 and 3 as PPV concentration function are plotted in Fig. 4. It is observed that the slopes increase with the PPV concentration and illumination energy, for both surfactants, up to the concentration  $cm=39 \times 10^{-6}$ . As it is observed, this is an optimal P255 concentration in SDS samples, because at higher concentrations the slopes diminish. Also, Fig. 1 confirms that for this concentration we obtain the highest current. In general, the slopes from SDS films are larger than those from CTAB films, and comparing Figs. 2 and 3 it is clear that in lamellar samples conduction is three times that obtained from hexagonal samples. This means the tubes have restriction to the conduction and that diminish the transport, as is clearly observed in Fig. 4. In this last case there are probably too much PPV chains, some inside the tubes and others outside, such that interchain interaction interrupt linear conduction, in the reverse way to the behavior from the chains in the

planes at  $c < cm$ . We think the critical concentration  $cm$  in SDS samples is due to the fact that P255 chains are too long and when concentration is too high the chains become so crosslinked that conduction is diminished, too.

Charge transport in insulating materials is given by <sup>11</sup>:

$$j = e \phi_0 \alpha I / h \nu + (e n_0 \mu + e \phi \mu \tau \alpha I / h \nu) E \quad (2)$$

The first term is the photovoltaic effect transport, the second is the dark conductivity  $\sigma = e n_0 \mu$ , and the third one is the photoconductivity itself. In this equation,  $I$  is the light intensity with energy  $h \nu$ ,  $\phi$  is the quantum efficiency for exciting a free carrier,  $\mu$  is the charge mobility,  $E$  is applied electric field,  $\alpha$  the absorption coefficient,  $\tau$  is the half life of the excited carriers,  $n_0$  is the carrier density that produces dark conductivity and  $l_0$  is the mean free path. With this equation, by measuring  $I$ , the dark conductivity and the conductivity under illumination, and fitting the data by least squares method, as it is shown in Fig. 3, the  $\phi l_0$  and  $\phi \mu \tau$  parameters are obtained. They are reported in Table 2.  $\phi l_0$  is related to how photovoltaic the material is, i.e. how strong is the induced voltage under illumination.  $\phi \mu \tau$  is related to how photoconductive is the material, i.e. how much conduction is produced under illumination, compared with the dark response.

Table 2 shows that in SDS samples  $\phi l_0$  initially increases with PPV concentration and then decreases, but  $\phi \mu \tau$  decreases with concentration. In CTAB samples  $\phi l_0$  does the same but  $\phi \mu \tau$  increases with concentration, at least under 488nm and 633nm illumination. Comparing results from SDS and CTAB samples with similar PPV concentration ( $39 \times 10^{-9}$  M in both, or  $13 \times 10^{-9}$  with  $8 \times 10^{-7}$  M) we see the photovoltaic and photoconductive response is bigger in the planes (SDS) than in the tubes (CTAB).

The conduction parameters are quite high in all the PPV samples compared with SDS films doped with the DR1 chromophore and carbazole. This confirms the contribution of PPV to the photoconductivity. Our results with  $KNbO_3:Fe^{3+}$  photorefractive crystals show that this material is less photovoltaic and photoconductive than the PPV films.

Table 2. Transport Charge parameters

SAMPLE	$\lambda$	633 nm.	515 nm.	488 nm.
PPV:SDS $4 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$5.9 \times 10^{-8}$	$3.7 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-7}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.2 \times 10^{-9}$	$3.7 \times 10^{-9}$	$3.9 \times 10^{-9}$
PPV:SDS $13 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$1.0 \times 10^{-6}$	$2.7 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-7}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$4.0 \times 10^{-9}$	$2.6 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-9}$
PPV:SDS $39 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.8 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-9}$
PPV:SDS $65 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$4.3 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.3 \times 10^{-9}$	$6.6 \times 10^{-10}$	$9.5 \times 10^{-10}$
PPV:CTAB $8 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$2.2 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.5 \times 10^{-11}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-10}$
PPV:CTAB $39 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$2.3 \times 10^{-7}$	$3.2 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$1.4 \times 10^{-9}$	$3.3 \times 10^{-10}$	$4.1 \times 10^{-10}$
PPV:CTAB $60 \times 10^{-6}$	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$1.3 \times 10^{-7}$	$6.6 \times 10^{-8}$	$9.2 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$2.4 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-10}$	$6.6 \times 10^{-10}$
SDS:DR1:SiK (ref. 4)	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$6.63 \times 10^{-11}$	-	-
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$0.23 \times 10^{-11}$	-	-
KNbO <sub>3</sub> :Fe <sup>3+</sup> (ref. 11)	$\phi_{I_0}$ (cm.)	$0.85 \times 10^{-8}$	$0.10 \times 10^{-8}$	$0.58 \times 10^{-8}$
	$\phi_{\mu\tau}$ (cm <sup>2</sup> /V)	$23.38 \times 10^{-11}$	$4.52 \times 10^{-11}$	$7.14 \times 10^{-11}$

## Conclusions

The produced films exhibit a highly ordered hexagonal and lamellar structures. Films with lamellar structure have better photoconductivity than films with hexagonal structure, but the concentration effect is more noticeable in the hexagonal ones. In SDS films there is an optimal P255 concentration at which conductivity reaches the highest value. We think the polymers chains interact too strong that this represent a barrier for charge transport in the CTAB samples and in the lamellar samples at high PPV concentration. The photovoltaic and photoconductive values are bigger in the planes (SDS) than in the tubes (CTAB). The charge carrier parameters in PPV films are quite big compared with the lamellar films doped with DR1. The KNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> crystals are less photovoltaic and photoconductive than the mesostructured films doped with PPV.



## Acknowledgements

This work have been supported by UCMEXUS, DGAPA UNAM IN103199 and Conacyt 34582E.

## References

- (1) Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C. Beck, J.S. *Nature* **1992**, 359, 710.
  - (2) Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
  - (3) Tolbert, S.H.; Schäffer, T.E.; Feng, J.; Hansma, P.K.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1962.
  - (4) Garcia M., J.; Cruz, D.; Valverde, G.; Zink, J.I.; Hernandez, R., *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **2003**, 26, 1.
  - (5) Huang, M. H.; Dunn, B.S.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3739.
  - (6) Huang, M. H.; Dunn, B.S.; Soyez, H.; Zink, J. I. *Langmuir* **1998**, 14, 7331.
  - (7) Ross, S.; Morrison, I.D. *Colloid Systems and Interfaces*, John Wiley & Sons:New York **1988**; pp 173.
  - (8) Raman, N.K.; Anderso, M.T.; Brinker, C.J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682.
  - (9) Yunfeng, L. et al. *Nature* **1997**, 389, 364.
  - (10) Chaput, F. et al. New nonolincar sol-gel films exhibiting photorefractivity. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 312.
  - (11) Garcia M., J.; Mondragon, M. A.; Hernandez, J. M.; Maldonado, J. L. *Opt. Mater.*, **1994**, 3, 61.
  - (12) Williams, D.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690.
  - (13) Brinker, C.J. et al. *In Access in Nanoporous Materials* (eds. Pinnavia, T.J. & Thorpe. M.F.) 123 (Plenum, New York, 1995).
  - (14) Brinker, C.J. & Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* p. 120 (academic, San Diego, 1996).
  - (15) Nishida, F.; McKierman, J.M.; Dunn, B.; Zink, J.I.; Brinker, C.J.;Hurd, a.J. *J. Am. Cer. Soc.*, **1995**, 78, 1640.
  - (16) Besson, S.; Ricolleau, C.; Gacoin, T.; Jacquiod, C.; Boilot, J-P.; *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 12095.
- \*: contact author. e-mail: [gamaaj@fisica.unam.mx](mailto:gamaaj@fisica.unam.mx), phone (5255)56-22-51-03, fax (5255)56-16-15-35.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Date: Fri, 28 Feb 2003 22:20:44 -0500 (EST)  
From: langmuir@umontreal.ca  
X-Authentication-Warning: atd42.acs.org: nobody set sender to langmuir@umontreal.ca using -  
f  
To: gamaj@fisica.unam.mx  
CC: langmuir@umontreal.ca, langmuir@umontreal.ca  
Subject: Final status notification for manuscript la026727d  
X-MailScanner: Found to be clean

Dear Dr. Garcia Macedo:

We are pleased to inform you that your manuscript entitled "Using carbazole as structural modifier of CTAB-templated silicate sol-gel thin films" (manuscript ID la026727d) has been accepted for publication in Langmuir. Your manuscript has been forwarded to the ACS Publications office.

You will be contacted in the near future by the ACS Journal Publishing Staff regarding the page proofs for your manuscript. Your paper will be published on the Web approximately 48 hours after you approve your page proofs. In view of this fast publication time it is important to review your page proofs carefully. Once a manuscript appears on the web it is published. Any change after that point must be considered additions / corrections.

Kind regards,  
Francoise Winnik  
Associate Editor, Langmuir  
langmuir@umontreal.ca

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# USING CARBAZOLE AS STRUCTURAL MODIFIER OF CTAB-TEMPLATED SILICATE SOL-GEL THIN FILMS

Jorge A. García<sup>1</sup>, Guadalupe Valverde<sup>1</sup>,  
Jeffrey I. Zink<sup>2</sup>

*1 Instituto de Física UNAM. Apartado  
Postal 20-364, 01000 México D.F. E-mail:  
gamaj@fisica.unam.mx*

*2 Department of Chemistry and  
Biochemistry, UCLA, Los Angeles, CA  
90095. E-mail: zink@chem.ucla.edu*

## Abstract.

We report the use of organic additive carbazole as structural modifier to change the mesophase of mesostructured silicate CTAB-templated sol-gel thin films. The films were made by a dip-coating method on glass slides resulting optically transparent. Films were characterized by X-ray diffraction pattern (XRD). For small molar concentrations of carbazole (0.1-0.41) to CTAB the films exhibit a 2D-hexagonal structure which is also obtained for films that do not have carbazole. As the molar concentration increases from 0.43 to 1.2, surprisingly the films acquire a lamellar

structure with extremely long-range order. This is an unusual result for films prepared with CTAB that always gives a hexagonal structure. We study the solvent effect in order to understand the cause of such dramatic transformation in the films.

## Introduction

There have been numerous reports on surfactant-templated sol-gel silica thin films formed by the dip-coating method. They exhibit a highly ordered hexagonal, cubic, or lamellar structure<sup>1-2</sup>. Molecules can be either incorporated in the surfactant region or in the inorganic silicate framework in mesostructured silica films<sup>3</sup>. The possibility of tailoring the functionality of mesostructured silica films allows the incorporation a charge transporting molecule (carbazole) and a second-order chromophore (Disperse Red 1 in SDS templated films). It is interesting to study the charge transport mechanism in them by corona discharge and

photoconductivity techniques<sup>4</sup> and to study their non-linear optical properties<sup>5</sup>.

Surfactant molecules form micelles, vesicles or related aggregates when they are solubilized in aqueous media beyond a certain concentration. The presence of both non-polar (hydrophobic) and polar (hydrophilic) groups in the same molecule gives these molecules their amphiphilic character. The surfactant packing parameter  $P$ , introduced by Israelachvili et al.<sup>6</sup> provides an empirical criterion to predicting the shape that the aggregates of a given surfactant will adopt in aqueous solutions. The packing parameter  $P$  is defined by  $P = v/a \cdot l$  where  $v$  is the volume occupied by the hydrophobic moiety of the amphiphilic molecule,  $l$  is the critical length in the fully extended conformation and  $a$  is the optimal cross-section surface area occupied by an amphiphilic headgroup at the water-aggregate interface. Specific values of  $P$  are associated with spherical micelles ( $P < 0.33$ ),

worm-like micelles ( $0.33 < P < 0.5$ ), vesicles ( $0.5 < P < 1$ ), flat bilayers ( $P = 1$ ), and inverted micelles ( $P > 1$ ).

CTAB-templated hexagonal phase silica films were also prepared to investigate the same charge transport mechanism and to compare the results with those of lamellar mesostructured films. But a structural modification was observed and it was decided to study it. It is well known that the carbazole molecule is planar and has mirror symmetry<sup>7-9</sup>. Figure 1 shows the molecular structure of carbazole.

The solvent THF was used to dissolve the carbazole and the Disperse Red 1. The solvent THF can form a well-defined lamellar phase from  $r = 20-30\%$  ( $r$  ratio is defined as the cosolvent weight percent in the micellar solution) in powders<sup>10</sup>.

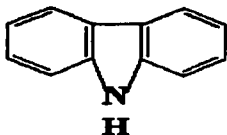


Figure 1. Molecular structure of carbazole.

### Experimental.

The sol was prepared by refluxing TEOS (Aldrich), ethanol, water and HCl (molar ratio: 1:3.8:1:0.022) at 60 °C for 90 min. This forms the stock solution<sup>1,11</sup>, designed to minimize the siloxane condensation rate. The hydrolysis was performed under acidic conditions with tetrahydrofuran (THF) as the solvent. 0.1 ml of water, 0.4 ml of HCl (0.07 N), 7.7 ml of ethanol and 17 ml of THF were added to 3.3 ml of the stock solution. The sol was stirred for 24 hours at room temperature. After, the carbazole and 3.5 wt% of CTAB were added. The final molar proportions of the constituents were

1TEOS:22.5EtOH:5H<sub>2</sub>O:0.011HCl:29.6THF:0.019CTAB:0.0022-0.022carbazole.

Glass substrates were boiled in a solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=4:1 for 1/2 hour. They were then placed in deionized water and boiled for half an hour. They were then rinsed three times with deionized water and stored in deionized water at room temperature prior to use. Films were dip coated to the glass substrates (9 cm x 1 cm x 1 mm) at a rate of 5.3 cm/min. The films were drawn with the equipment described previously that uses hydraulic motion to produce a steady and vibration-free withdrawal of the substrate from the sol<sup>11</sup>. Convection-free drying was critical to obtaining high optical quality films.

The structure of the final films was characterized with X-ray diffraction (XRD) patterns at low and high angle. X-ray diffraction was recorded on a Siemens D500 diffractometer using Ni-filtered CuK $\alpha$  radiation with an integration time of 1 sec at

low angle and with an integration time of 5 sec at high angle.

To examine the effect of the THF solvent, on the formation of the mesostructure in sol-gel thin films, several molar ratios of CTAB:THF (1:25-109) were made. Table 1 shows the molar ratios used.

Benzene was also used instead of THF to test the change on the mesostructure of CTAB-templated sol-gel films (Table 2). Carbazole was then added to the sol at different molar ratios (CTAB:SiK=1:0.1-1.2). Films exhibit a dramatic change from hexagonal phase to lamellar phase. Table 3 shows the molar ratios of CTAB: carbazole. There are 4 molecules of carbazole per unit cell, and the cell volume is  $825.3 \text{ \AA}^3$ <sup>12</sup>. The volume of the micelles formed in the films is  $350.2 \text{ \AA}^3$  (this value corresponds to films with a lamellar phase), then the number of carbazole molecules per micelle is 1.7, approximately.

## Results.

This study was divided in two sections. First, we wanted to determine the effect of the solvent (THF and benzene) without organic additives. And second we wanted to determinate the effect when carbazole was added.

### 1. Effect of solvent THF.

Figure 2(a) shows a typical XRD pattern of a CTAB templated sol-gel silica film. A hexagonal phase is present with a *d*-spacing of  $39.8 \text{ \AA}$ .

It was noticed that THF can modify the hexagonal phase (Figure 2a) to a mixed phase (Fig. 2b,c). Table 1 lists the relative volumes of ethanol to THF in the sol and the resulting mesostructure formed in the films. Figures 2(b) and (c) show the effect of a molar concentration of CTAB: THF=1:84 or 60 wt % of THF to the final sol. The peak at  $2\theta=2.77^\circ$ , or *d*-spacing of  $31.9 \text{ \AA}$ , corresponds to the (100) peak of the

hexagonal mesophase structure. The (200) peak is not present in this sample, but it shows up in films prepared with a CTAB:THF mole ratio of 1:109 (or  $r = 75\%$ ). The lamellar phase is identified with the presence of several diffraction peaks

with an average  $2\theta$  spacing of  $3.44^\circ$  between adjacent peaks, that can be indexed as (001), (002), ..., (008). XRD patterns from other concentrations of CTAB: THF look very similar. The peak at  $2\theta = 38.13^\circ$  is likely due to molecular level ordering.

Table 1. Molar ratios of CTAB: THF

Vol EtOH (ml)	Vol (THF) (ml)	CTAB:THF Molar ratio	d-spacing ( $H^\circ$ )	d-spacing ( $L^\circ$ )	Mesophase	r
19.7	5	1:25	33.6		Hexagonal	18%
17	7.7	1:41	31.3	25.4	Mixed	28%
7.7	17	1:84	31.9	26.0	Mixed	60%
3	21.7	1:109	35.6	25.2	Mixed	75%

\*: L= Lamellar, H= Hexagonal.

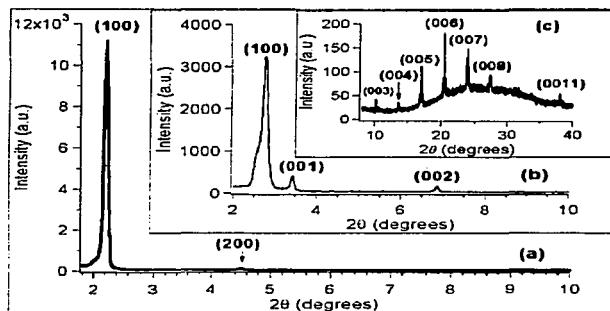


Figure 2. a. XRD pattern of 3.5 wt % CTAB sol-gel silica film, it shows a hexagonal phase. b. X-ray diffraction patterns at low angle of mesostructured silica thin films with CTAB: THF mole ratio of 1:84. c. X-ray diffraction patterns at high angle from the same film from b.

## 2. Effect of solvent Benzene.

Benzene is another solvent that is used to study the effect of cosolvent on the mesostructure of the sol-gel films because it

mixes well with the sol. Table 2 show the molar ratio of CTAB:benzene used.

Figure 3(a) shows the effect of benzene. The film posses a hexagonal phase

with  $r=13\%$  (dash line). Films were calcined at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  for four hours to eliminate the surfactant and to reduce the pore size. The (100), (200) peaks were shifted, this indicates that the films possesses an excellent hexagonal phase (solid line). When carbazole is added to the sol containing benzene, the XRD patterns reveal that the

films also exhibit a pure lamellar mesostructure. Fig. 3(b) shows the XRD pattern of a 3.5 wt% CTAB sol-gel film with a CTAB:carbazole mole ratio of 1:0.62. The  $d$ -spacing is  $29.7\text{ \AA}$ , and the average spacing between adjacent peaks is  $2.75^{\circ}$ . Benzene does not change the mesophase as THF does.

Table 2. Molar ratios of CTAB: Benzene

CTAB: Benzene Molar ratio	d-spacing ( $\text{\AA}$ )	d-spacing (cal.)* ( $\text{\AA}$ )	Mesophase	R
1:0	37.8		Hexagonal	0%
1:4	34.8	28	Hexagonal	3%
1:10	35.6	31.8	Hexagonal	7%
1:20	35.1	30.1	Hexagonal	13%

\*: After calcination at  $400^{\circ}\text{C}$  for four hours.

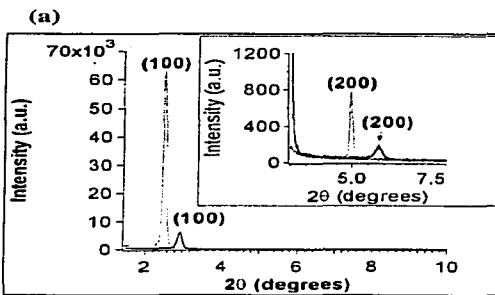
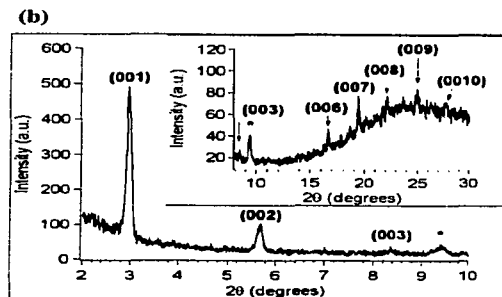


Figure 3. (a) XRD pattern of a 3.5 wt% CTAB sol-gel silica thin film with CTAB: Benzene=1:20 (Table 2) before calcination (dash line) and after calcination (solid line). Inset shows the (200) peaks



respectively. (b) XRD pattern of a 3.5 wt% CTAB sol-gel silica thin film with CTAB: Carbazole=1:0.62 (Table 3) using benzene as the solvent. It shows a lamellar phase.



### 3. Effect of Carbazole- THF as the solvent.

THF, carbazole, DR1, and 3.5 wt% CTAB were added to the sol. Table 3 shows the molar concentrations used.

Figure 4 shows X-ray diffraction patterns of the transformation from a hexagonal to lamellar phase in thin films containing carbazole. Fig. 4(a) shows the hexagonal phase in the case of low concentrations of carbazole (CTAB:Carbazole=1:0.1) with a d-spacing of 37.4 Å. The inset shows the diffraction

pattern from CTAB:carbazole=1:0.41. It shows a hexagonal phase also, with d-spacing of 30.3 Å. When the molar concentration changes from 0.41 to 0.43 the transformation occurs between hexagonal to lamellar, see Figure 4(b), the film exhibits a mixed phase, the hexagonal phase is present with the peaks (100) and (200), and the lamellar phase appears with the successive peaks (002), (003),..., (0010). All the films with lamellar phase have a peak at  $2\theta = 9.33^\circ$  that corresponds to carbazole powder.

Table 3. Molar ratios of CTAB:carbazole from thin films with 3.5 wt% CTAB

Additive	Additive Wt (g)	CTAB:Additive Mole ratio	Vol. THF (ml)	d-spacing (H) (Å)	d-spacing (L) (Å)	mesophase
Carbazole	0.05	0.1	17	29.6	-	Hexagonal
	0.08	0.2	17	30.3	-	Hexagonal
	0.17	0.41	17	35.3	-	Hexagonal
	0.18	0.43	17	34.0	32.4	Mixed
	0.2	0.5	17	-	30.46	Lamellar
	0.5	1.2	17	-	32.6	Lamellar
	0.3	0.62	20 (Benzene)	-	29.7	Lamellar

\*: L= Lamellar, H= Hexagonal.

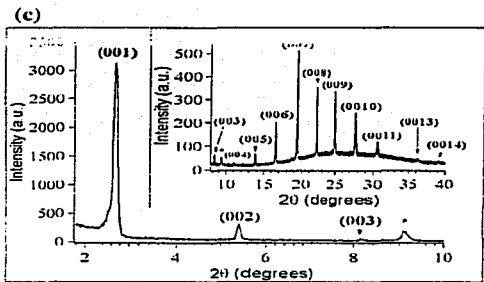
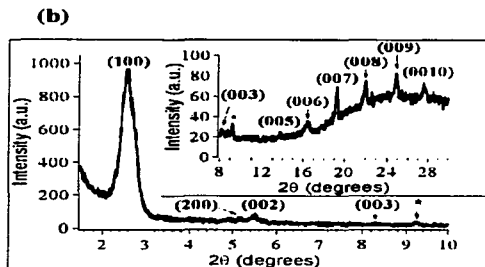
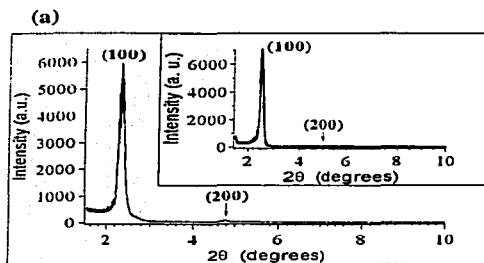


Figure 4. X-ray diffraction patterns of thin films with carbazole and 3.5 wt% of CTAB. (a) Thin film deposited on glass substrate with CTAB: Carbazole=1:0.1. The inset corresponds to CTAB:Carbazole=1:0.41. Both have a hexagonal mesophase. (b) Thin film with CTAB:Carbazole=1:0.43, it has a mixed phase. (c) Lamellar phase for CTAB:Carbazole=1:1.2.

Fig. 4(c) shows a pure lamellar phase for the highest concentration of carbazole, CTAB:Carbazole=1:1.2. Strong highly-ordered peaks indicate an extremely long-range order lamellar phase structure in the film. The d-spacing is 32.6 Å, and the average spacing between peaks is 2.75°. Therefore, the most important factor is the

amount of carbazole added to the solution. But the THF plays an important role, it helps in some way to define the phase that the film will finally have. A possible explanation about this mesophase transformation is based in the change of the micellar curvature due to the incorporation of solvent molecules into the hydrophobic interior of

the micellar structure during the film formation process. Literature reports that liquid crystals with lamellar phase were produced by using larger quantities of benzene, e.g. molar ratios of benzene:CTAB greater than 3.5<sup>13</sup>. But in this study, the hexagonal mesophase was not modified in films prepared with a molar ratio of CTAB:benzene of 1:20 (see Table 2).

On the other hand, the polarity of the cosolvent affects the existence region of ordered hexagonally packed silica (HPS), which is much larger for polar than nonpolar cosolvents. In our case, the THF and benzene are nonpolar cosolvents, but the THF possess a bigger polarity than benzene, then the THF has a bigger effect than benzene on the overall formation kinetics of the hexagonal mesophase.

The success of using carbazole as an effective film mesophase modifier agent suggests us to examine other organic additives of similar structures. The X-ray

diffraction shows the mesophase changes satisfactorily. But complementary studies of differential scanning calorimeter (DSC) will revealed the presence of different phases in the films. And experiments of transmission microscopy (TEM) will help to study these mesophase changes. Some of these studies are under way.

#### Conclusions.

The major discovery of this study is the ability to change the structure of CTAB template silica thin films from 2D hexagonal to lamellar by adding a solvent, THF, and carbazole. When a great amount of carbazole is incorporated, the films show a pure lamellar phase. This transformation may be the result of the change from a spherical micelle ( $P < 1/3$ ), to a more elongated planar micelle ( $1/3 < P < 1/2$ ) when the carbazole is added to the sol by the incorporation of the organic solvent

molecules into the hydrophobic interior of the micelle.

In sol-gel silica thin films, we found that THF alone forms a mixed hexagonal-

lamellar phase ( $\approx 28-75\%$ ) and benzene has not an important role.

### References

- (1) Huang, M. H., Dunn, B. S., Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3739-3745.
- (2) Lu, Y. *et al. Nature* **1997**, 389, 364-368.
- (3) Hernandez, R.; Franville, A.-C.; Minoofar, P.; Dunn, B.; Zink, J.I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1248-1249.
- (4) Valverde, G., García, J., Cruz, D., Zink, J.I., Hernandez, R. *J. Sol-Gel Sci, and Technol.* **2002**, 26, 1-4.
- (5) Chaput, F. *et al. Chem. Mater.* **1996**, 8, 312-314.
- (6) Israelachvili, J. N.; Marcelja, S.; Horn, R.G. *Rev. Biophys.* **1980**, 13, 121.
- (7) Robinson, P.; Scott, H. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, 5 (4), 405-411.
- (8) Kurahashi, M.; Fuyuko, M.; Shimada, A.; Furusaki, A.; Nitta, I. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1969**, 42 (8), 2174-2179.
- (9) Bhattacharya, S.; Haldar, J. J. *Colloids and Surfaces A.* **2002**. In press.
- (10) Anderson, M.T., Martin, J.E., Odinek, J.G., Newcomer, P.P. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 311-321.
- (11) Nishida, F. *et al. J Am. Cer. Soc.* **1995**, 78, 1640-1648.
- (12) Clarke, P.T.; Spink, J.M. *Acta. Cryst.* **1969**, B25, 162.

(13) Firouzi, A.; Schaefer, D.J.; Tolbert, S.H.; Stucky, G.D.; Chmelka, B.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *119*, 9466-9477.

**Acknowledgements.** This work has been supported by UCMEXUS (between UNAM in Mexico and University of California, Los Angeles), DGAPA UNAM IN103199 and CONACYT 34582-E. We appreciate the technical support from M. Huang and R. Hernandez.

X-MimeOLE: Produced By Microsoft Exchange V6.0.6249.0  
Subject: msLA026727d  
Date: Mon, 10 Feb 2003 22:17:09 -0500  
X-MS-Has-Attach:  
X-MS-TNEF-Correlator:  
Thread-Topic: msLA026727d  
Thread-Index: AcLRfPBbowZynV7RRL+YRTqXr2N8LA==  
From: <chimie-langmuir@EXCHANGE.UMontreal.CA>  
To: <gamaj@fisica.unam.mx>  
Cc: <chimie-langmuir@EXCHANGE.UMontreal.CA>  
X-MailScanner: Found to be clean

Dear Dr. Garcia Macedo,

I am happy to let you know that the manuscript LA026727d has been accepted pending our receiving the following material:

An original Copyright Status form

Please mail as soon as possible to:

LANGMUIR

Department of Chemistry

University of Montreal

C.P. 6128, succursale Centre Ville

Montreal (Quebec)

H3C 3J7

Canada

We look forward to reading your paper in Langmuir.

With best wishes,

Françoise Winnik

Senior Editor

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN