

00323

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

25



Facultad de Ciencias

**“Dependencia con la Concentración
de Carbazol en la Fotoconductividad
de Películas Mesoestructuradas de
SiO₂:CTAB:DR1”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C A

P R E S E N T A

LEONOR/GARCÍA MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS: Dr. JORGE ALFONSO GARCÍA
MACEDO



2003



A

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Dependencia con la concentración de carbazol en la fotoconductividad de películas
mesoestructuradas de SiO₂:CTAB:DR1"

realizado por García Martínez Leonor

con número de cuenta 9526698-5 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Jorge Alfonso García Macedo *JAGM*

Propietario

Dra. María de los Angeles Ortiz Flores *María de los Angeles Ortiz Flores*

Propietario

Dr. Luis Quintanar Robles *SQA-R*

Suplente

Dra. Guadalupe Valverde Aguilar *[Signature]*

Suplente

M. en C. Mirna Villavicencio Torres *Mirna Villavicencio Torres*

Consejo Departamental de Física

[Signature]

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

B

*Agradezco infinitamente :
A mis Padres, por todos sus cuidados y cariño.
A mis hermanas Aida y Azucena.
A José Rodolfo y a Ivan.
A Constantino y a todos mis buenos e inolvidables amigos.
A mis grandes profesores.
Y por supuesto a la UNAM.*

Resumen.....	2
Capítulo I	
Marco Teórico.....	4
Introducción.....	4
1.1.1 El proceso sol-gel.....	6
1.1.2 Películas delgadas.....	8
1.1.3 Surfactantes iónicos.....	13
1.1.4 Dopaje para aplicaciones de segundo orden.....	18
1.1.5 Parámetro de empaquetamiento.....	19
1.2.1 Técnica de difracción de rayos X.....	19
1.2.2 Ley de Bragg.....	21
1.2.3 Absorción óptica.....	22
1.3 Proceso de conducción.....	26
1.3.1 El modelo de bandas.....	26
1.3.2 Conducción en sólidos amorfos y policristalinos.....	28
1.3.3 Fotoconductividad.....	29
Capítulo II	
Técnicas experimentales.....	33
2.1 Procedimiento experimental.....	33
2.2 Preparación de las películas.....	33
2.3 Absorción óptica.....	34
2.4 Difracción de rayos X.....	35
2.5 Fotoconductividad.....	35
Capítulo III	
Análisis y Resultados.....	39
3.1 Caracterización de las películas.....	39
3.2 Absorción de las películas.....	42
3.3 Fotoconductividad.....	44
Capítulo IV	
Conclusiones.....	52
Referencias.....	53

RESUMEN

Esta tesis es el resultado de una serie de experimentos realizados en películas mesoestructuradas dopadas con las moléculas orgánicas Disperse Red 1 (DR1, un cromóforo ópticamente no lineal) y carbazol (molécula utilizada para favorecer el transporte de carga). Las películas fueron sintetizadas por la vía sol-gel, y depositadas sobre sustratos de vidrio a través de la técnica conocida como recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) con el surfactante CTAB (Bromuro de Cetiltrimetilamonio).

Se analizaron estas películas mediante difracción de rayos X observándose que a diferentes concentraciones del carbazol las películas mostraban diferentes estructuras, teniendo una estructura de tubos o hexagonal a concentraciones bajas (menor a 0.43 concentración molar de carbazol), pasando por una fase mixta y mostrando a concentraciones altas (mayor a 0.43 concentración molar de carbazol) una fase lamelar.

Se tomó la absorción de cada una de estas películas, en cada una de ellas se observó que cerca de la longitud de onda de $\lambda=515\text{nm}$ se tiene un máximo, mientras que en comparación con ella, se considerara que en la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ se tiene una absorción mínima.

El paso siguiente en el procedimiento experimental fué realizar mediciones de fotoconductividad. Los experimentos consistieron en medir la corriente eléctrica como función de un voltaje aplicado, en oscuridad y bajo iluminación a las longitudes de onda $\lambda=515\text{nm}$ y $\lambda=633\text{nm}$. Con los datos obtenidos de estos experimentos pudieron calcularse los parámetros de transporte de carga ϕ_0 y $\phi_{\mu\tau}$, que determinan las propiedades fotovoltaicas y fotoconductoras respectivamente de la película en cuestión.

Se halló que el material exhibe una buena respuesta fotoconductoras, presentando diferencias notorias entre las corrientes eléctricas registradas en la oscuridad y las corrientes bajo la iluminación. Como es de esperarse, las corrientes bajo iluminación fueron mayores que las obtenidas en la oscuridad, en todos los casos. Por último se observó que la respuesta fotoconductoras y fotovoltaica de las películas es máxima para dos concentraciones de carbazol, en la primera la película posee una estructura de tubos o hexagonal y en la segunda una estructura de láminas. Es posible entender este comportamiento al suponer que el transporte de carga en la película ocurre por saltos de electrones (*electron hopping*) π entre las moléculas de DR1, los cuales encuentran dos entornos favorables (proporcionados por la cantidad de carbazol administrado a la película) para que dichos saltos ocurran, este comportamiento se ve reflejado en los altos valores que muestra el parámetro $\phi_{\mu\tau}$, que son una medida de la fotoconductividad, en el primero de estos entornos la película posee una estructura de tubos y en la segunda la película posee una estructura de láminas.

OBJETIVOS

Los objetivos perseguidos durante este trabajo fueron:

- Determinar la estructura de cada película en función de la cantidad de carbazol mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Obtener la absorbancia como función de la longitud de onda de cada película.
- Obtener los parámetros de transporte de carga ϕ_{l_0} y $\phi_{\mu\tau}$ (que aparecen en la ecuación para el transporte de carga en materiales aislantes) para distintas concentraciones de carbazol en las películas.
- Determinar el efecto de la concentración de carbazol en la respuesta fotoconductiva de estas películas.

CAPÍTULO I.

MARCO TEORICO.

INTRODUCCIÓN

Las necesidades actuales del hombre en cuanto a la comunicación y el procesamiento de información por vía óptica y electrónica, han provocado una gran demanda de materiales novedosos en la industria; ante tal situación las aportaciones logradas por la ciencia se han vuelto indispensables. Así pues, estos requerimientos de la industria en cuanto a la creación de novedoso materiales, de bajo costo, fácil producción y tan eficaces que puedan competir con los materiales utilizados hasta ahora, han sido motivo de algunos avances en la ciencia. Y por esta razón, la ciencia se ha dado a la tarea del estudio de las propiedades ópticas y eléctricas en diversos materiales. En la intensa búsqueda de ellos, se han desarrollado materiales que contienen moléculas orgánicas. En los últimos avances logrados en el campo se encuentran los materiales sol-gel, que reciben su nombre por el método por el cual son sintetizados. Este método permite obtener sólidos inorgánicos a partir de una solución (generalmente de silicatos), con propiedades físicas controlables como son la porosidad, la pureza y la estructura, entre otras.

Anteriormente la incorporación de moléculas orgánicas en materiales como el vidrio había sido muy difícil de producir, ya que las altas temperaturas que requiere el proceso provocaban la disociación de las moléculas. Con la técnica sol-gel se elimina esta restricción, ya que la síntesis de este tipo de materiales se lleva a cabo a temperatura ambiente. Esto ha provocado el interés de los investigadores, pues de esta manera se pueden producir matrices óxidas con moléculas orgánicas con determinadas características para estudiar diferentes fenómenos como son la fotoconductividad, la fotorefractividad, la generación del segundo armónico, entre otros fenómenos. Por ello el método sol-gel se ha convertido en uno de los más populares para la fabricación de nuevos materiales que contienen moléculas orgánicas.

Por otro lado se ha visto que los cromóforos orgánicos son componentes críticos para el desarrollo de una amplia variedad de materiales ópticos no lineales así como en algunos dispositivos optoelectrónicos. En los últimos treinta años se han caracterizado numerosos cromóforos con diferentes estructuras y propiedades. Por lo que ahora los cromóforos se diseñan con características físicas bien determinadas. Además ciertas moléculas conocidas como surfactantes (SURFace ACtive AgeNT) permite proporcionar una estructura cristalina a niveles mesoscópicos, entre ellos se encuentra el CTAB, y el SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) que proporcionan ciertas estructuras a las películas al emplear una cantidad determinada de ellos en su preparación.

En tales circunstancias, resulta de gran ayuda continuar con el estudio que enriquezca este campo, desarrollando investigaciones sobre las propiedades ópticas y eléctricas en materiales sol-gel. Dentro de este contexto se ubica este trabajo de tesis, que trata sobre el estudio del efecto del carbazol en la fotoconductividad de películas mesoestructuradas de SiO_2 . Las películas delgadas de SiO_2 , fueron preparadas con el surfactante CTAB, el colorante orgánico Disperse Red 1 (DR1, caracterizado por su no linealidad) y contaminadas con distintas concentraciones de carbazol (Cz, molécula utilizada para dotar a la película de propiedades fotoconductoras). Las muestras fueron preparadas mediante el proceso sol-gel y depositadas sobre un sustrato de vidrio por la técnica de "dip-coating".

En este primer capítulo, se presenta el marco teórico fundamental para comprender los fenómenos involucrados en este trabajo, así como para interpretar los resultados obtenidos.

En el capítulo 2 se describen las técnicas, los dispositivos y los arreglos experimentales empleados para determinar el efecto del carbazol en la fotoconductividad de algunas películas mesoestructuradas contaminadas con la molécula DR1 y el surfactante CTAB.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos durante los experimentos realizados.

Finalmente, el capítulo 4 contiene las conclusiones alcanzadas después de analizar los resultados experimentales.

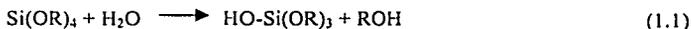
Esta tesis fue apoyada por DGAPA proyecto IN111902 y PROBETEL.

1.1.1 EL PROCESO SOL-GEL

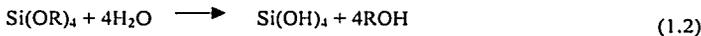
El proceso sol-gel se le había descubierto ya a finales del siglo XIX, pero no atrajo mayor interés sino hasta la década de 1970, cuando se lograron sintetizar geles inorgánicos monolíticos [1]. La técnica sol-gel ofrece un método para sintetizar sólidos inorgánicos amorfos a temperatura ambiente. Debido a esta propiedad, una amplia variedad de moléculas orgánicas se han podido incorporar dentro de las matrices sol-gel. Anteriormente esto no era posible debido a la pobre estabilidad térmica de las moléculas orgánicas y a las elevadas temperaturas de fusión a las que se lleva a cabo la formación de vidrios inorgánicos convencionales. El método permite la preparación de materiales con propiedades deseables como dureza, transparencia óptica, porosidad controlable y resistencia térmica, con la ventaja adicional de poder realizarse a bajas temperaturas. Además se ha demostrado que las moléculas orgánicas pueden mantener sus propiedades ópticas dentro del medio sol-gel y que éste es un proceso de alta pureza que conduce a una excelente homogeneidad. Así los materiales sol-gel tienen gran número de aplicaciones, en parte gracias a la variedad de formas que pueden adoptar: monolitos, fibras, polvos homogéneos y películas delgadas. Sus posibles usos incluyen películas protectoras, porosas, recubrimientos dieléctricos y electrónicos, superconductores de alta temperatura, fibras de refuerzo, materiales catalíticos, materiales fotónicos que son luminiscentes o fotocromáticos, los cuales poseen propiedades ópticas no lineales o que exhiben emisión láser [2].

El proceso puede dividirse comúnmente en los siguientes pasos: formación de la solución, gelación, secado y densificación, como se representa en la figura 1.1.

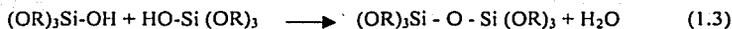
Como su nombre indica, el proceso involucra la evolución de redes inorgánicas en una suspensión coloidal (pequeñas partículas suspendidas en un líquido), un *sol*, y la posterior *gelación* de este *sol*, lo cual lleva a la formación de una red tridimensional continua sólida en una fase líquida continua [3]. Recordemos que un *coloide* es una suspensión en la cual la fase suspendida es lo suficientemente pequeña como para que la interacción gravitacional se vuelva despreciable, y el panorama se vea dominado por interacciones de corto alcance como la atracción de van der Waals. El proceso sol-gel comienza usualmente con la preparación de una solución de silicatos. Los precursores de silice usados normalmente son el *tetraetil ortosilicato* (TEOS) y el *tetrametil ortosilicato* (TMOS). Ambos se caracterizan por reaccionar rápidamente con agua. Esta reacción es llamada hidrólisis y es ilustrada por la siguiente ecuación:



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



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





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

La condensación puede formar moléculas cada vez más grandes a través del proceso de *polimerización*. Durante éste, los enlaces siloxanos Si-O-Si comienzan a formarse en cantidades cada vez mayores, dando como resultado un polímero. Un polímero es una gran molécula formada por cientos o miles de unidades, llamadas monómeros, que puedan realizar al menos dos enlaces. En principio, no hay límite para el tamaño de un polímero. Si alcanza dimensiones macroscópicas, de manera que se extienda a través del sol, se dice que la sustancia se ha transformado en un *gel*. El punto de gelación es el momento en que esta molécula gigante es completada al formarse su último enlace. De este modo, un gel es una sustancia que consiste de un esqueleto sólido continuo (la red polimérica), que encierra una fase líquida (el agua y solvente restantes) también continua [1]. Eventualmente la fase líquida se evapora, al tiempo que reacciones de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros continúan en lo que se conoce como la etapa de *envejecimiento* del gel. Cuando la evaporación de la fase líquida se da bajo condiciones normales, la presión capilar causa un encogimiento de la red, originando un decremento importante en el volumen del material. El resultado es un gel seco conocido como *xerogel*, que suele tener un volumen reducido en un factor de 5 a 10 con respecto al gel húmedo original. Por el contrario, cuando el secado se lleva a cabo en condiciones supercríticas, de modo que no haya en ningún momento interface agua/vapor, el encogimiento es mínimo, obteniéndose un *aerogel*. Un aerogel es, efectivamente, aire en su mayor parte, con fracciones de volumen sólido que llegan a ser tan pequeñas como el 1%.

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

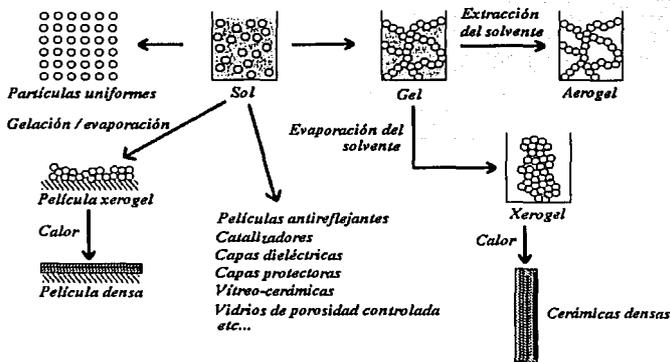


Fig. 1.1 Pasos del proceso sol-gel.

1.1.2 PELÍCULAS DELGADAS

Las películas estudiadas fueron elaboradas por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating). Este método es un proceso de formación continuo, mediante el cual grandes secciones de la superficie del sustrato son cubiertas uniformemente. El proceso de dip-coating se ha dividido en cinco fases, a saber: inmersión, extracción, depósito (acompañado usualmente de drenaje), evaporación y secado, estas se muestran en la figura 1.2.

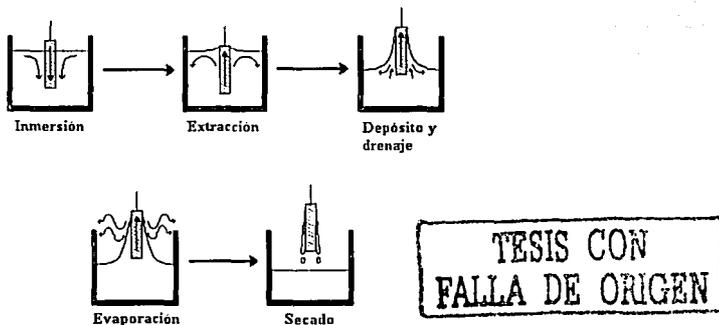


Figura 1.2. Preparación de películas por recubrimiento por inmersión (dip-coating).

Adicionalmente se emplea un complejo mecanismo de autoensamblaje por evaporación inducida (evaporation-induced self-assembly) [4], que 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.
- 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 de la solución 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.) eligiendo 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.

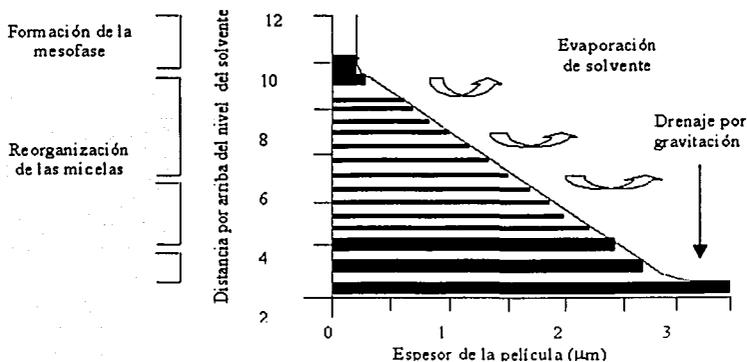


Figura 1.3. Diagrama esquemático del perfil del espesor de la película mesoestructurada moldeada con un surfactante iónico. Se muestra las etapas de organización del surfactante.

Al utilizar estos surfactantes en la preparación de películas delgadas, por otro lado, se obtienen películas mesoporosas continuas dotadas de mesoestructura: una nueva clase de materiales sintetizados por el método sol-gel, en la que el surfactante da a la matriz de silicio, originalmente amorfa, una estructura ordenada.

La incorporación de moléculas dopantes dentro de películas delgadas sol-gel mesoestructuradas han sido desarrolladas para generar propiedades deseables en estos

materiales. Los dopantes son típicamente moléculas que contienen metales para aplicaciones en catálisis, y son utilizadas moléculas luminiscentes en estudios ópticos como la transferencia de energía o en sistemas láser.

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

Se ha reportado la observación de diferentes estructuras que incluyen la hexagonal (3.5 wt% CTAB), cúbica (4.2 wt% CTAB), y lamelar (5.0 wt% CTAB) [5]. La figura 1.4 ilustra las mesofases lamelar y hexagonal 2-D correspondientes a los surfactantes SDS y CTAB, y sus patrones de difracción de rayos X, respectivamente. Para la realización de este trabajo se utilizó el tensoactivo CTAB, que proporciona patrones hexagonales altamente ordenados.

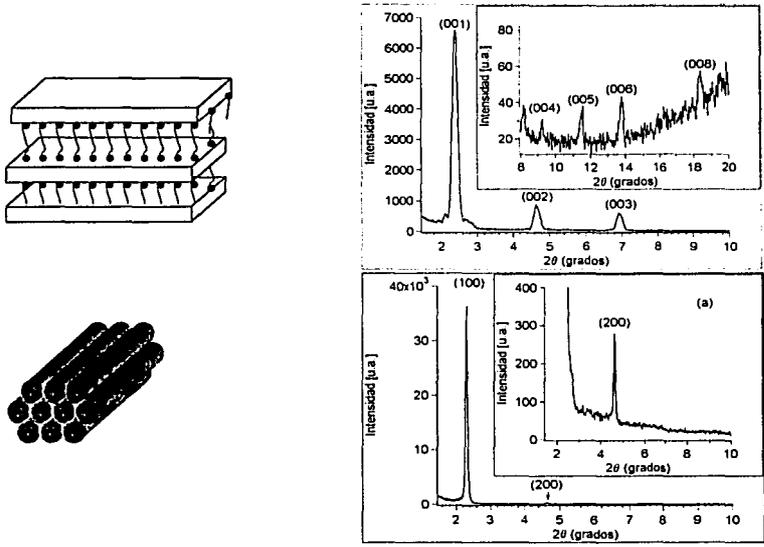


Figura 1.4. Esquematación de las mesofases y estructuras lamelar y hexagonal 2-D. También se observan sus correspondientes patrones de difracción. El patrón de la parte superior es la fase lamelar obtenida en una película preparada con 1.5 wt% de SDS. El patrón de difracción inferior corresponde a la fase hexagonal de una película preparada con 3.5 wt% de CTAB.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Uno de los 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 como agentes que dirigen la estructura [6,7]. 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 [8]. Un tensoactivo es una especie química que combina en una sola molécula un grupo hidrófobo con uno hidrófilo. También conocidos como surfactantes (por "agente activo de superficie", *SURFace ACTive AgeNT*), los tensoactivos tienden a congregarse en las interfases entre el medio acuoso y las otras fases de un sistema, que pueden ser aire, líquidos 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* si 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,) 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 se definen 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. Estas regiones se encuentran esquematizadas en la figura 1.5.

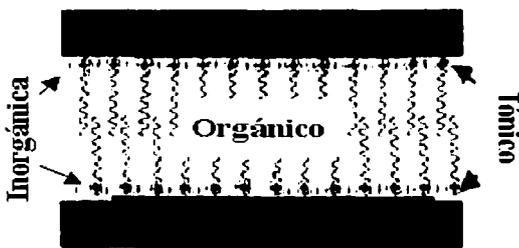


Figura 1.5. Regiones de una película mesoestructurada cuando el agente estructural es un surfactante iónico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La importancia de la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating) es que los pasos en el proceso de formación están separados espacial y temporalmente y se pueden seguir secuencialmente [9]. Mediante este proceso de dip-coating se puede observar el desarrollo estructural y químico de la película en tiempo real [10] mediante experimentos ópticos. 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. Las diferentes etapas durante el proceso de extracción del sustrato indican la formación de las micelas durante la deposición de la película, y son esquematizadas en la figura 1.6 .

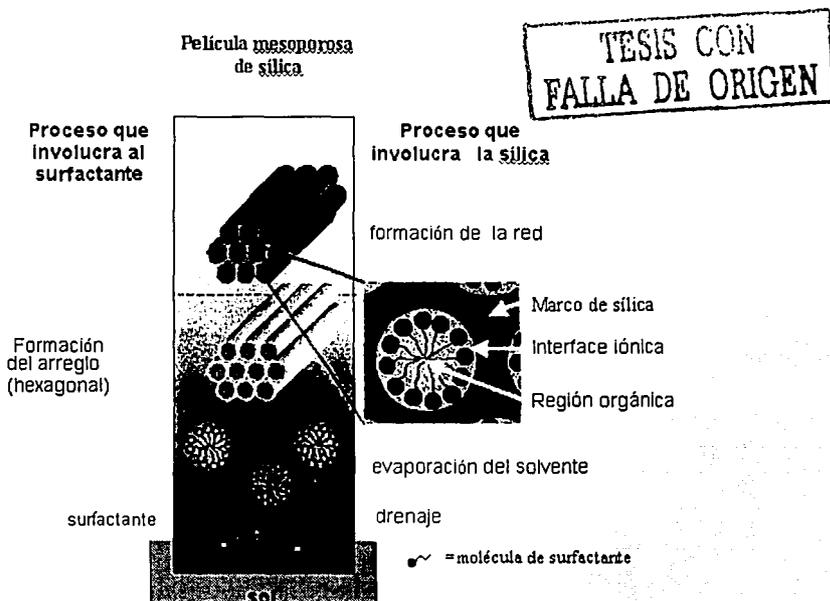


Figura 1.6. Esquema que muestra el proceso de la formación de la micela durante la deposición de la película. En la etapa inicial del proceso dip-coating se tiene una solución que contiene todos los componentes que formarán el sólido final.

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 el interior es la región orgánica que está conformada por las colitas (tail) de las moléculas del surfactante, y es altamente hidrofóbica.

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 1.7, las cuales proporcionan el tamaño y forma del agregado resultante.

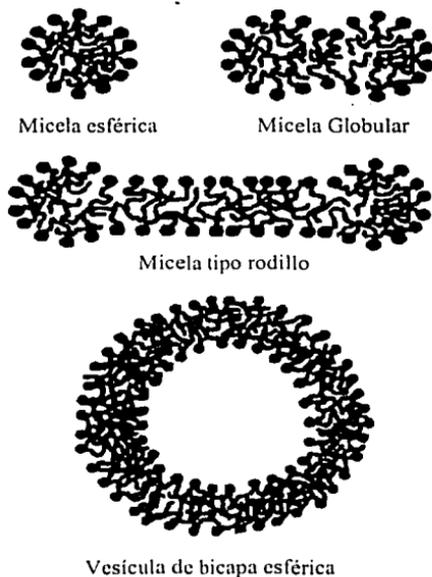


Figura 1.7. Representación esquemática de los agregados de surfactante en solución acuosa diluida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.3 SURFACTANTES IÓNICOS.

Recientes estudios han sido desarrollados en la preparación de materiales de sílica sol-gel mesoestructurados utilizando los surfactantes como agentes que dirigen la estructura (moldeado), cambiando la morfología de polvos con partículas de tamaño de micras [11] a películas delgadas continuas [12]. Las películas delgadas mesoestructuradas obtenidas por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) poseen diversas morfologías como hexagonal, cúbica y de láminas (figura 1.8) 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.

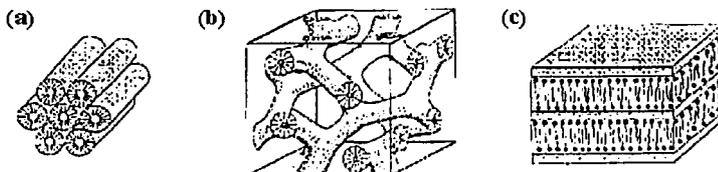


Figura 1.8. Tres tipos de estructura detectadas en las mesofases de sílica-surfactante: (a) hexagonal, (b) cúbica bicontinua, (c) lamelar.

El surfactante catiónico CTAB produce una estructura hexagonal cuando se agrega en una concentración del 3.5 wt% a la solución y la velocidad de extracción es de 3.5 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 1.9(c). A altas concentraciones, otras mesofases aparecen (lamelar y cúbica) [13]. En las figuras 1.9 (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).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

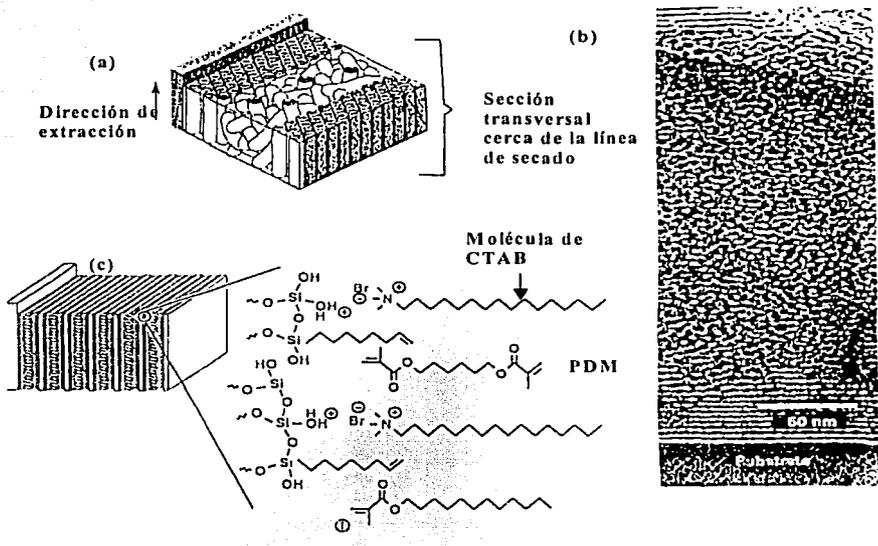


Figura 1.9. (a) Sección transversal de la región ordenada de una película de sol-gel mesoestructurada con CTAB, representando las regiones interfaciales del ordenamiento líquido cristalino. Las regiones hexagonales crecen desde las interfaces sustrato-película y película-aire hacia el interior de la 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)/sílica 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 Anderson, M. T. et al [13]. 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 películas delgadas 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 5 wt% CTAB en agua, a temperaturas por encima de los 40°C), la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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 1.6). 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 [13].

La figura 1.10 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. El proceso comienza con una solución homogénea que tiene una concentración inicial $c_0 \ll c_{cmc}$. El drenado gravitacional juega el papel más dominante al inicio 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 la cmc es alcanzada, 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 durante el secado una vez depositada la película sobre el sustrato.

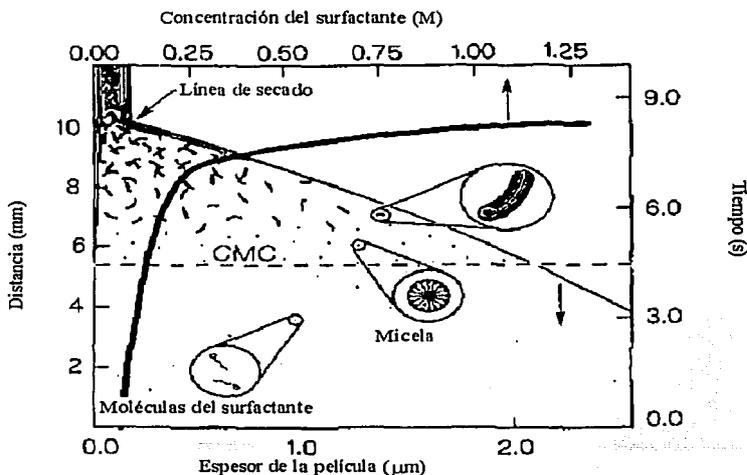


Figura 1.10. Esquema que ilustra las etapas y posiciones de las fases del surfactante para formar una estructura hexagonal.

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 1.11). En solución, el surfactante CTAB forma diversas mesofases cuando la concentración de CTAB aumenta. A muy bajas concentraciones, 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, se forma la fase líquida-cristalina (LC). 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.

El comportamiento del CTAB en películas sol-gel es el mismo que el observado en solución acuosa. Las películas preparadas con 3.5 wt% de CTAB poseen la fase hexagonal. Mientras que las películas preparadas con 4.0 wt% de CTAB tiene la fase lamelar.

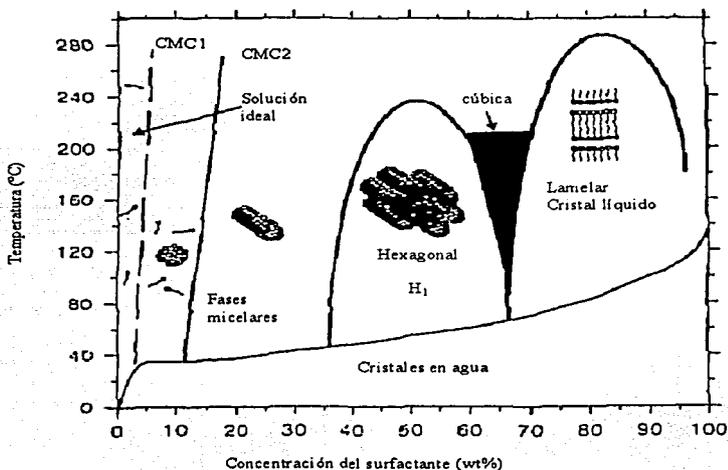


Figura 1.11. Diagrama de fases del surfactante CTAB en agua.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.4 DOPAJE PARA APLICACIONES DE SEGUNDO ORDEN.

Esta tesis reúne los resultados obtenidos después de una serie de experimentos realizados en películas mesoestructuradas elaboradas por la vía sol-gel, utilizando el método conocido como recubrimiento por inmersión (*dip-coating*). Estas películas, además, fueron preparadas con el tensoactivo CTAB y dopadas con el cromóforo de jalón-empuje (*push-pull*) de segundo orden Disperse Red 1 (DR1) y carbazol, una molécula utilizada para transporte de carga. Las estructuras de las dos últimas aparecen en la figura 1.12.

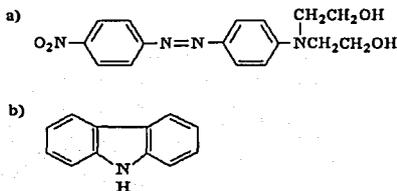


Figura 1.12. Las estructuras moleculares de a) el cromóforo de segundo orden Disperse Red 1 y b) la molécula para transporte de carga carbazol.

Un cromóforo *push-pull* es por lo general una molécula dipolar que presenta un grupo donador y un grupo aceptor de electrones en sus extremos, de donde viene la denominación *jalón-empuje*: el extremo aceptor "jala" electrones circundantes hacia la molécula, mientras el extremo donador los "empuja". Estos grupos están conectados a través de un puente transmisor de electrones. El puente suele estar constituido por enlaces π [14]. Los cromóforos deben su denominación a su propiedad de agregar color a los compuestos en los que se les encuentra. El carbazol, por otro lado, es uno de los compuestos más frecuentemente utilizados como agentes fotoconductores. Pertenecer a la familia de las moléculas fotoreductoras y, en una matriz sol-gel, tiene la función de transportar huecos (vacantes en los orbitales de los átomos producto de la ausencia de electrones).

Existen dos maneras mediante las cuales tales compuestos dopantes pueden ser introducidos en un material sol-gel. Una de ellas es la *funcionalización* de las moléculas, por medio de la cual estas quedan ligadas con enlaces covalentes a la red polimérica del material. Para lograrlo, se les dota de grupos alcoxi que les permiten, después de la hidrólisis, participar en la formación de la estructura del gel. La otra forma es simplemente insertar las moléculas en la matriz, obteniéndose lo que se conoce como un material huésped-anfitrión: los dopantes son incorporados al gel como moléculas huésped, que habitan en los poros de la red y presentan sólo interacciones débiles, enlaces de Van der Waals, electrostáticos o de puentes de hidrógeno, con su estructura polimérica. Las películas utilizadas en el presente trabajo fueron dopadas de acuerdo a este último esquema. La inclusión de DR1 en las películas aporta grupos moleculares ópticamente no lineales, elemento esencial para aplicaciones de segundo orden. Sin embargo no basta con la presencia de tales grupos. En condiciones normales, el material es centrosimétrico, es decir, no existe en él una dirección privilegiada. Para lograr observar efectos no lineales es necesario romper esta simetría [15].

1.1.5 PARAMETRO 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-polares (hidrofóbicos) y grupos polares (hidrofilicos) en la misma molécula proporciona a estas moléculas su carácter anfifílico. 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 [16].

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, [17,18] 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:

$$P = \nu a \cdot l \quad (1.5)$$

Donde ν 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 ν pueden ser calculados para una cadena de hidrocarburos saturados de n átomos de carbono usando las ecuaciones de Tandford [19]:

$$\begin{aligned} l &= (1.5 + 1.265n) \text{ \AA} \\ \nu &= (27.4 + 26.9n) \text{ \AA}^3 \end{aligned} \quad (1.6)$$

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 ($P > 1$).

1.2.1 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 difracción 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.

Para caracterizar un sólido se necesita conocer:

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

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 la parte del espectro electromagnético entre los rayos γ y ultravioleta. Los rayos X son producidos cuando partículas cargadas de alta energía, es decir electrones acelerados al aplicar ~ 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 de líneas, 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. 1.13). 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 1.5418Å . 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 de espín posibles del electrón $2p$ el cual hace posible la transición, relativo al espín del orbital $1s$ vacante.

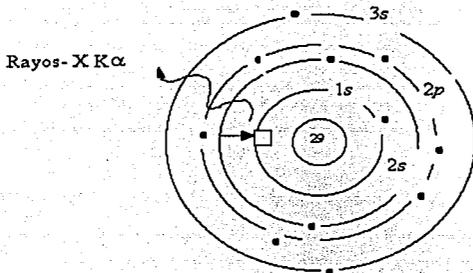


Figura 1.13. Generación de los rayos-X $K\alpha$ Cu. Un electrón 1 s es ionizado; un electrón 2 s cae en el nivel 1s vacío (\square) y el exceso de energía es liberado como rayos X.

1.2.2 LEY DE BRAGG.

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

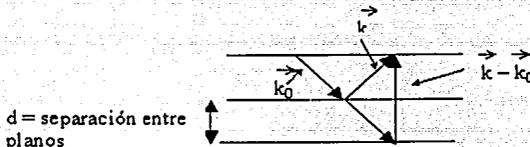


Figura 1.14. Planos paralelos separados a una distancia d .

Sea $\vec{g} \Rightarrow \vec{k} \supseteq k_0$ un vector de la red recíproca que es normal a estos planos. También se muestran en la figura los vectores de onda k_0 y k de las ondas incidente y difractada respectivamente. De la misma figura se observa que el ángulo θ que forma el vector de onda k_0 con cualquier plano es el mismo que el formado por 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 $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$

$$\Rightarrow |\vec{g}|^2 = |\vec{k}|^2 + |\vec{k}_0|^2 - 2|\vec{k}||\vec{k}_0|\cos 2\theta = 2|\vec{k}|^2 - 2|\vec{k}|^2 \cos 2\theta = 2|\vec{k}|^2(1 - \cos 2\theta) \quad (1.7)$$

Sustituyendo la identidad trigonométrica $\cos 2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta = 1 - 2\sin^2\theta$ en (1.7):

$$|g|^2 = 2|k|^2(1 - 2\sin^2\theta) = 4|k|^2\sin^2\theta \quad (1.8)$$

Recordando la igualdad $d = \frac{a}{\sin\theta}$ y el vector de onda se define como $k=1/\lambda$, donde λ es la longitud de onda, resulta de (1.8):

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

En general, esta última expresión se escribe:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad n \text{ entero} \quad (1.9)$$

conocida como la Ley de Bragg.

1.2.3 ABSORCIÓN ÓPTICA

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 radiación electromagnética sobre el sistema, los electrones que se encuentren en un estado de energía E_1 pueden ser excitados al siguiente estado energético, E_2 , si los fotones incidentes tienen una longitud de onda tal que $E_2 - E_1 = hc/\lambda$ donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de estos fotones. Así, un fotón excita un electrón llevándolo al estado E_2 , siendo él mismo absorbido por el átomo para cumplir con la conservación de la energía. Cuando el modelo se extiende para describir el comportamiento de moléculas poliatómicas, las complicaciones necesarias hacen difícil un tratamiento tan simplificado.

La absorbancia de un material es el reflejo de el proceso de absorción, y se define con la siguiente ecuación [18]:

$$A = \log I_1/I \quad (1.10)$$

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 1.15 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 1.16, 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:

$$A = \log(P_{\text{solvente}}/P_{\text{solución}}) + \log I_1/I \quad (1.11)$$

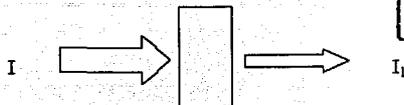


Figura 1.15. Atenuación de un haz de radiación por un material que absorbe.

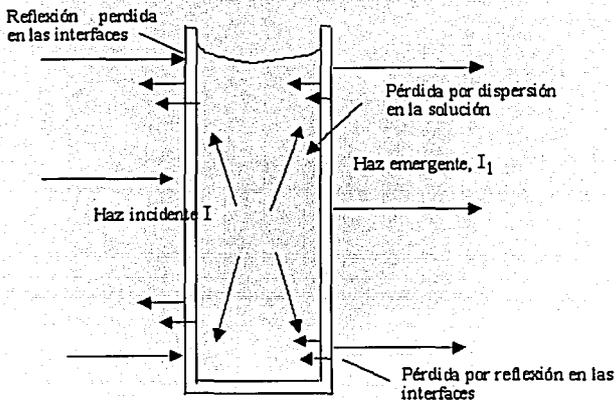


Figura 1.16. Pérdidas por reflexión y dispersión.

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. 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 1.17b; los fotones involucrados son absorbidos.

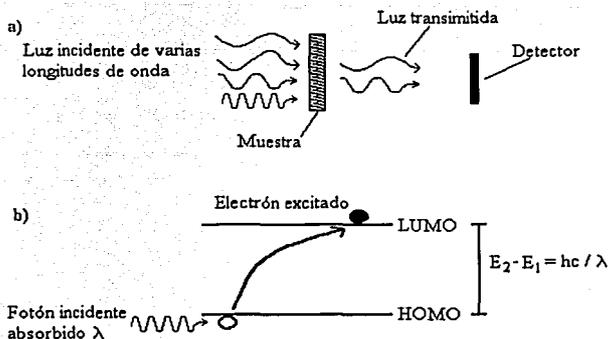


Figura 1.17. a) Un espectrofotómetro detecta la radiación electromagnética que atraviesa una muestra de un material determinado, infiriendo así las longitudes de onda que son absorbidas por él. b) La incidencia de luz sobre un material orgánico puede excitar los electrones en sus moléculas, llevándolos del nivel HOMO al nivel LUMO si la longitud de onda es tal que $E_2 - E_1 = hc/\lambda$

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 la onda electromagnética incidente propagándose en el medio sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer [20,21], de acuerdo a la cual está dada por

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \tag{1.12}$$

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

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (1.13)$$

de manera que si se conoce el espesor d de la muestra estudiada, y se cuenta con un espectro en el cual se ha determinado la densidad óptica absorbida por ella, el coeficiente de absorción α se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación 1.13; α queda dado por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.14)$$

En la figura 1.18 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 1.18 representa el espectro del sistema película-sustrato, la línea punteada representa el espectro del sustrato de vidrio, en ausencia de película. Entonces, si se sustrae el segundo del primero, el resultado será la densidad óptica de la película. Una vez realizada esta operación puede aplicarse la ecuación (1.14), hallándose así el coeficiente de absorción α para la longitud de onda de interés.

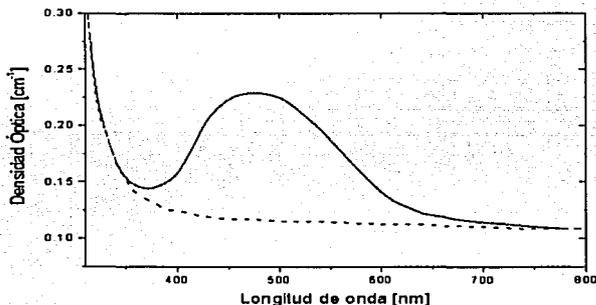


Figura 1.18. Espectro de absorción típico de una película delgada dopada con DR1 y carbazol sobre un sustrato de vidrio. La línea sólida es el espectro del sistema película sustrato. La línea punteada es el espectro del sustrato.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3 PROCESOS DE CONDUCCIÓN

1.3.1 EL MODELO DE BANDAS

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

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + (E - V) \psi = 0 \quad (1.15)$$

Donde ψ es una función utilizada para predecir el comportamiento del electrón, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , m_0 es la masa de un electrón libre y E es la energía total del electrón [22]. En sólidos reales la forma del campo $V(x)$ debido a los átomos puede ser extremadamente complicada, pero algunos de los resultados más importantes pueden obtenerse con un modelo simple conocido como el modelo de Kronig-Penney. En el modelo de Kronig-Penney la forma del potencial V se toma como una serie unidimensional de pozos cuadrados, tal y como aparece en la figura 1.19.

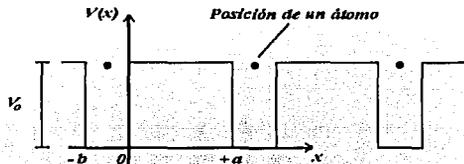


Figura 1.19. Potencial Kronig-Penney para la modelación de un sólido cristalino

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

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh \alpha a \sin \beta b + \cosh \alpha a \cos \beta b = \cos k(a+b) \quad (1.16)$$

con $\alpha = [2m_0 (V_0 - E)]^{1/2}$, $\beta = (2m_0 E)^{1/2}$ y k la magnitud del vector de onda de Bloch [23]. Al observar la ecuación 1.16 es claro que la magnitud del miembro izquierdo excede la unidad en varios intervalos de su argumento, mientras que el miembro derecho, una función coseno, es siempre menor o igual que 1. En consecuencia ciertos valores de los parámetros α y β están prohibidos si 1.16 ha de mantenerse válida. Dada la íntima relación entre la energía del electrón y estos parámetros, la conclusión es que existen intervalos o *bandas* de energía prohibidas, a las cuales un electrón en un arreglo potencial periódico no puede acceder. La figura 1.20 es una representación simplificada de esta estructura de bandas. Los electrones de un átomo ocupan las bandas llenándolas en orden ascendente. La última banda con electrones recibe el nombre de *banda de valencia*; la siguiente, que en condiciones normales se encuentra vacía, es la *banda de conducción*.

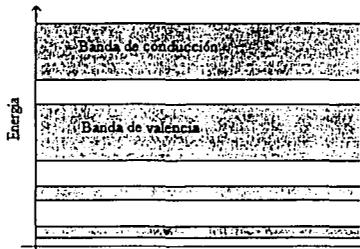


Figura 1.20. Representación de la estructura de bandas para la energía de un electrón en un arreglo cristalino de átomos. La banda de valencia es la última banda llena de electrones. La siguiente se conoce como banda de conducción.

Ahora bien, un electrón en la banda de valencia puede recibir energía extra de un campo eléctrico externo, por excitación térmica o de radiación electromagnética incidente sobre el material, entre otros procesos. Si la energía extra es suficiente para remontar la banda prohibida que existe entre la de valencia y la de conducción, este electrón puede abandonar la primera y pasar a la segunda. Allí está libre para contribuir al transporte de carga en el material. Al abandonar la banda de valencia, por otra parte, provoca en ella una deficiencia de carga, una *vacancia* en el lugar ocupado anteriormente por él. Esta vacancia, este *hueco*, se encuentra inmerso en un mar de carga negativa (el resto de electrones que continúan en la banda de valencia) y se comportará para efectos prácticos como una partícula idéntica al electrón que le dio lugar. Hay, evidentemente, una importante diferencia: su carga eléctrica tendrá signo contrario. Así, la conductividad eléctrica en la mayoría de los sólidos conocidos se explica en términos del transporte de carga por medio de estas dos clases de portadores, electrones y huecos, y se le expresa como

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.17)$$

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

1.3.2 CONDUCCIÓN EN SÓLIDOS AMORFOS Y POLICRISTALINOS

El modelo anterior es perfectamente aplicable cuando se trata de sólidos cristalinos. Sin embargo, se ha encontrado que varios materiales amorfos y policristalinos parecen presentar también una estructura de bandas, y se han hecho numerosas suposiciones sobre la importancia de la periodicidad del campo en la aplicabilidad de la teoría [24]. Estas suposiciones atribuyen la presencia de bandas al desdoblamiento de los niveles de energía discretos de los átomos, sugiriendo así que su existencia se debe no a la cristalinidad del sólido sino a la propia naturaleza de los enlaces químicos interatómicos. Asumiendo de esta manera la validez de la estructura de bandas para materiales amorfos o policristalinos, las investigaciones en películas delgadas hacen aparente la existencia de cinco mecanismos de conducción posibles en tales materiales [24]:

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

5. Conducción de impurezas. Un electrón procedente de una impureza tiene una función de onda localizada alrededor de esta. Puesto que esta función de onda presentará un pequeño traslape con las de los electrones de otras impurezas, es posible que estos se trasladen de impureza en impureza sin necesidad de llegar a la banda de conducción. La condición necesaria para este modo de conducción es la existencia de impurezasceptoras y donadoras de electrones.

Dentro de este último mecanismo se encuentra el transporte por saltos de electrones, de importancia en moléculas conductoras orgánicas. En los conductores orgánicos las bandas de conducción están constituidas por orbitales moleculares π . Los orbitales π son producto de la técnica conocida como *hibridación*, que suele utilizarse para describir teóricamente los enlaces químicos en moléculas poliatómicas complejas. La técnica consiste en asignar a sus electrones funciones de onda que resultan de una combinación lineal, que se construye con las que les serían asignadas en caso de encontrarse en sus átomos de origen sin formar parte de molécula alguna. El resultado son funciones de onda que representan los enlaces interatómicos que mantienen unida a la molécula. Uno de estos es el enlace π , que proviene del traslape lateral de dos funciones de onda p_z [25]. Los electrones involucrados en un enlace de esta naturaleza se caracterizan por no hallarse sujetos a permanecer en las cercanías de un solo átomo (se dice que son electrones *deslocalizados*), estando únicamente restringidos a mantenerse dentro de la molécula. Estos electrones pueden por lo tanto desplazarse a través de ella con relativa libertad. Semejantes electrones tienen la particularidad de poder pasar, por medio del efecto túnel, de un orbital a otro en una molécula vecina, con una cierta probabilidad. Esta transferencia de electrones por efecto túnel es el llamado transporte por saltos o *hoppings*. Los orbitales π son direccionales y, como resultado, la integral que da la probabilidad de ocurrencia de hopping es altamente anisotrópica, siendo máxima cuando dos orbitales vecinos hacen buen contacto [26]. De esta manera la conducción por saltos depende en gran medida de la geometría particular de las moléculas involucradas, y se ha encontrado que parámetros como la orientación relativa de éstas dentro de un sistema determinado tiene efectos importantes en las propiedades de conducción del material [23].

1.3.3 FOTOCONDUCTIVIDAD

Se define a la fotoconductividad como el cambio en la conductividad eléctrica de un material como consecuencia de la absorción de fotones de radiación electromagnética [25]. El fenómeno es resultado de varios procesos, entre los cuales están la absorción de radiación, la fotogeneración de portadores de carga, la separación y transporte de estos portadores por efecto de un campo eléctrico aplicado, y la recolección de carga en los electrodos para obtener una corriente. Los primeros estudios sobre el tema se enfocaron hacia sólidos covalentes como el germanio y el silicio. No fue sino hasta 1906 que Pochettino [27] reportó por primera vez fotoconductividad en un compuesto orgánico, el antraceno. Más recientemente el interés por la materia ha sido motivo para la publicación de varios libros y artículos [28,29,30,31,32].

En oscuridad la conductividad eléctrica está dada por la ecuación 1.18,

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.18)$$

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

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (1.19)$$

En materiales inorgánicos covalentes la fotoconductividad es descrita con el modelo de bandas, del que se ha hablado arriba. El modelo considera que existe fotogeneración de carga gracias a que la iluminación excita electrones de la banda de valencia a la de conducción. En materiales orgánicos, sin embargo, el proceso no suele ocurrir de manera 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). Estos fenómenos se encuentran representados en la figura 1.21.

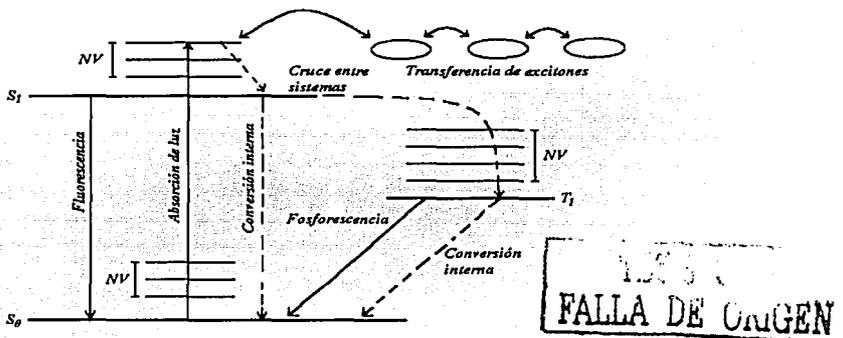


Figura 1.21. Diagrama de niveles de energía en el que se muestran las transiciones producidas por la absorción de luz y los distintos modos en que los estados excitados resultantes pueden ser desactivados. Aquí, S_0 es el estado base, S_1 el primer estado de singulete excitado, T_1 el primer estado de triplete excitado y NV indica los niveles vibracionales.

Los excitones pueden también viajar no radiativamente por varias moléculas, antes de ser desactivados en alguna de ellas. La generación de portadores gracias a ellos puede ocurrir, por ejemplo, al observar el paso de un electrón de una molécula a otra vecina dando lugar a

un estado excitado de transferencia de carga. Con un campo eléctrico externo presente, es entonces posible generar portadores si la atracción coulombiana entre el par electrón-hueco se vuelve más pequeña que la energía térmica kT .

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

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q [Q]} \quad (1.20)$$

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 ϕ depende del coeficiente de absorción, de la temperatura y del campo eléctrico aplicado [25].

Tomando en cuenta estos conceptos, es posible describir el transporte de carga en materiales aislantes por la ecuación 1.21, que expresa la densidad de corriente observada bajo el efecto de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda λ . El primer término de 1.21 es el transporte por efecto fotovoltaico, el segundo es la conductividad en la oscuridad y el tercero es la fotoconductividad propiamente dicha [33]:

$$J = \frac{q\phi I_0}{h\nu} \alpha l + \left(qn_o \mu + \frac{q\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha l \right) E \quad (1.21)$$

I es la intensidad de la iluminación (cuya energía es $h\nu = hc/\lambda$), ϕ es la eficiencia cuántica para excitar un portador libre, μ es la movilidad de los portadores, E es el campo eléctrico aplicado, α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda dada, τ el tiempo de vida media de los portadores excitados, n_o la densidad de portadores que producen la conductividad en la oscuridad y l_o es su camino libre medio. Con ayuda de esta ecuación pueden determinarse los parámetros ϕI_0 y $\phi\mu\tau$, midiendo únicamente la intensidad de la iluminación, la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad. En efecto: si se realizan experimentos de fotoconductividad en los cuales se obtengan rectas E vs J en oscuridad y bajo iluminación (iluminación de longitud de onda e intensidad conocida), despejando directamente de la ecuación 1.21 se llega a las siguientes expresiones para ϕI_0 y $\phi\mu\tau$.

$$\phi I_0 = (b_i - b_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda l} \quad (1.22)$$

$$\phi\mu\tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda l} \quad (1.23)$$

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 ϕ_{l0} es proporcional a la diferencia entre la ordenada al origen en oscuridad y la ordenada bajo iluminación ($b_d - b_i$). Que $\phi_{\mu\tau}$ es a la diferencia entre la pendiente en oscuridad y la pendiente bajo iluminación ($m_d - m_i$). Se concluye que ϕ_{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.

CAPÍTULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 PROCEDIMIENTO.

Se preparó, por la vía sol-gel, una serie de películas delgadas de SiO_2 , moldeadas con el tensoactivo CTAB (a 3.5wt% dándoles una estructura hexagonal o de tubos a cada película), dopadas con DR1 y distintas concentraciones de carbazol (de 0.1 hasta 1.2 en concentración molar).

Cada una de ellas se estudió por difracción de rayos X, hallándose sorpresivamente que exhiben diferentes estructuras al incrementar la cantidad de carbazol.

Después se tomó la absorción óptica de cada una de las películas.

A continuación se realizaron experimentos de fotoconductividad. Estos proporcionan información sobre el transporte de carga y los procesos microscópicos involucrados.

Todas las muestras estudiadas fueron elaboradas por la Dra. Guadalupe Valverde, en el Laboratorio de Fotónica de Geles en el Instituto de Física de la UNAM.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Se preparó una solución estándar con 3.3ml de la solución básica A2**, a la cual se agregó 0.1ml de agua destilada, 0.4ml de ácido clorhídrico (HCl). Esta solución se agitó por diez minutos. La reacción de hidrólisis se realizó bajo condiciones ácidas agregando 17 ml del solvente tetrahydrofuran (THF) para disolver la molécula dopante carbazol (Cz). La cantidad de carbazol añadido a la solución estandar varió entre 0.05g-0.5g y finalmente se agregó 3.5 wt% de CTAB. La solución final fue agitada por dos horas [38,39].

Una vez preparada la solución apropiada, el depósito de las películas se realizó mediante la técnica de dip-coating con el siguiente sistema:

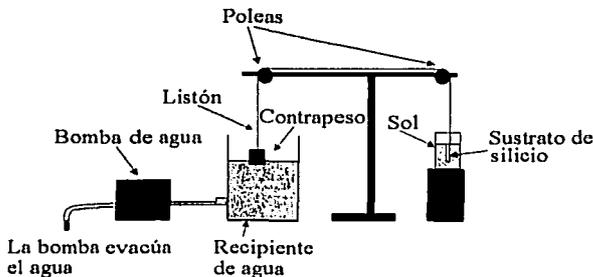


Figura 2.1. Dispositivo para el depósito de las películas por dip-coating.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un portaobjetos de vidrio, que actuaría como el sustrato sobre el cual se depositaría la película, se sujetaba al extremo de un listón. Este listón pasaba por un arreglo de poleas y su otro extremo se hallaba fijo a un contrapeso que flotaba en agua en un recipiente aparte. El sustrato era entonces sumergido en el sol, previamente preparado como se describe arriba. Acto seguido se le extraía de su baño al evacuar el agua del recipiente mediante una bomba, causando así que el contrapeso bajara de nivel y arrastrara el sustrato de vidrio hacia arriba, a una velocidad controlada. De esta manera la extracción del sustrato era realizada suavemente y libre de vibraciones indeseables a una velocidad de 3.5 cm/min, obteniéndose después de su secado las películas delgadas de gran calidad. Finalmente el portaobjetos era cortado para obtener de él una pieza pequeña de aproximadamente 0.8x0.6 cm, sobre la cual se realizarían los tratamientos y mediciones que se describen a continuación.

2.3 ABSORCIÓN ÓPTICA

La absorción óptica de las muestras fue tomada utilizando un espectrofotómetro Thermo Spectronic Génesis 2, obteniéndose los espectros de absorción respectivos. El Génesis 2 cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, un conjunto de 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 2.2).

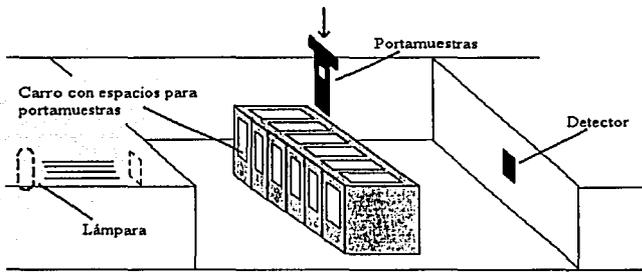


Figura 2.2. Esquema del espectrofotómetro Milton Roy Génesis PC2. La muestra es colocada en el portamuestras y este en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite luz en las longitudes de onda deseadas y el detector en el otro extremo registra la radiación que no ha sido absorbida.

Los portamuestras son pequeñas piezas de cartoncillo negro con un orificio en el centro. La muestra (en el presente caso, la película delgada) se fija sobre el cartoncillo de modo que cubra el orificio. El portamuestras es entonces colocado en su lugar en el carro y se procede a tomar el espectro de absorción. El software que controla el aparato solicita se tome un espectro de referencia. Para la referencia se utilizó un sustrato limpio, esta referencia se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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.

2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura de todas las películas se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) a ángulo bajo y alto utilizando el difractómetro de rayos X Siemens D500 que tiene una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ con $\lambda=1.5418\text{\AA}$, con un tiempo de integración de 1 segundo. Se colocó una muestra de cada película en el portamuestras del difractómetro, por medio del software se obtuvo el espectro de difracción de rayos X característico de cada película.

La figura 2.3 muestra un espectro de difracción de rayos X a ángulo bajo y alto 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.

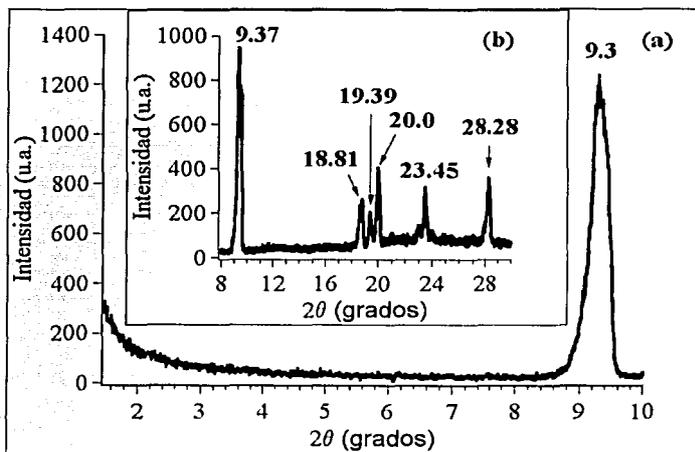


Figura 2.3. Espectro de difracción de rayos X del carbazol (polvo) a (a) ángulo bajo y (b) ángulo alto. En el espectro se identifica el pico característico en la posición $2\theta = 9.3^\circ$ correspondiente a la estructura cristalina del carbazol. Este pico aparece en la misma posición en todos los espectros de difracción de las películas preparadas con 3.5 wt% CTAB con fase lamelar al incorporar el carbazol.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.5 FOTOCONDUCTIVIDAD

Para medir las corrientes en la oscuridad y bajo iluminación en función del campo aplicado, se utilizó un criostato con ventana de cuarzo donde se introduce la muestra y se hace vacío. Dicho vacío se realizó con ayuda de dos bombas, una bomba mecánica Sargent Welch modelo 1376 con la cual se logran vacíos del orden de 10^3 Torr, y una bomba turbomolecular Pfeiffer Blazer modelo TSH190 para alcanzar un vacío del orden de 10^6 Torr. El vacío inicial se midió con un termopar Varian 801. Para aplicar el campo eléctrico, se empleó una fuente de alto voltaje Hewlett Packard modelo 6515 A con un intervalo de operación de 0 a 1600 V a una escala de 0.5 mA. La corriente se midió con un electrómetro digital Keithley modelo 642. Una graficadora Perkin Elmer modelo 656-105 se conectó al electrómetro para registrar el cambio en las corrientes. Para medir las fotocorrientes se iluminó la muestra con una lámpara de Xenón Oriel 66002 de 150 W, usando un monocromador Spex 1680B para seleccionar la longitud de onda deseada. Un filtro adecuado se colocó en seguida del monocromador para omitir longitudes de onda no deseadas y eliminar armónicos en el infrarrojo que dan lugar a corrientes piroeléctricas. Además una lente convergente se colocó entre la ventana del criostato y el monocromador para colimar la luz. En la figura 2.4 se muestra este dispositivo experimental.

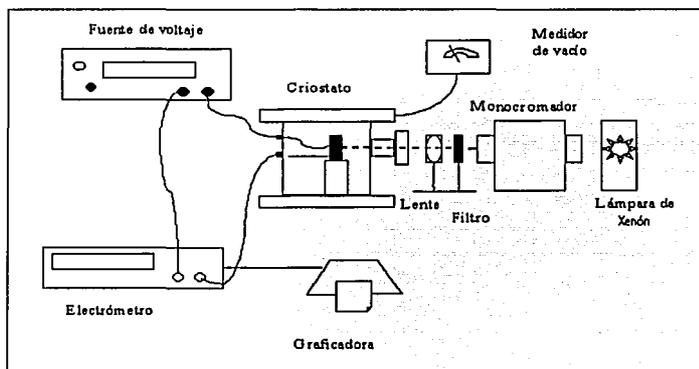


Figura 2.4. Dispositivo experimental para el análisis de la fotoconductividad.

Para medir la fotoconductividad, primero se ponen electrodos sobre la muestra que mide aproximadamente 0.8cm. por 0.6cm. en la cara donde está depositada la película, se colocan dos alambres de cobre muy delgados de forma paralela y se pegan a la muestra con pintura de plata. Se dejan secar durante 2 horas bajo la luz de un foco, para evaporar más rápidamente el solvente de la pintura. El alambre lleva el forro plástico del cable de donde fue extraído, que cubre justo cuando termina el borde de la muestra hasta medio centímetro antes de que termine el alambre. Esto con el fin de aislar la mayor parte del alambre dejando únicamente el espacio para las conexiones.

La muestra se coloca dentro del criostato, entre dos placas para que la muestra quede totalmente vertical, consiguiendo que este paralela a la ventana de cuarzo del criostato. La cara de la muestra sobre la cual está depositada la película, se coloca hacia la ventana de cuarzo del criostato para poder iluminarla. El criostato tiene atravesadores, que permiten que los contactos eléctricos queden dentro del criostato pero el voltaje pueda aplicarse externamente. Por medio de conectores coaxiales, se conecta uno de los electrodos a la fuente de voltaje y el otro al electrómetro. Se conecta todo a tierra física para reducir el ruido. En la figura 2.5 se presentan los detalles del interior del criostato.

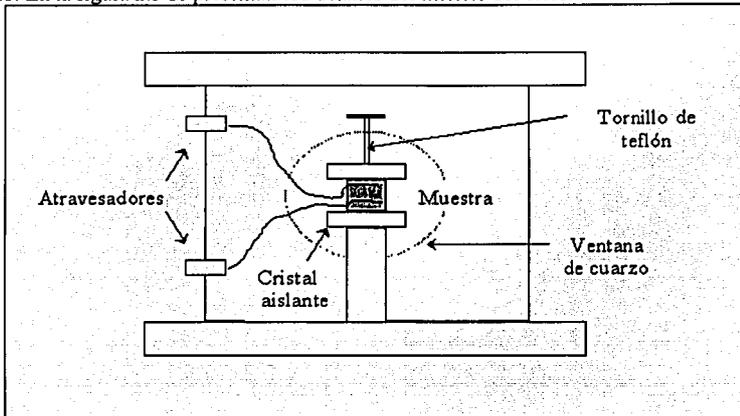


Figura 2.5. Interior del criostato.

El vacío resultó necesario dados los órdenes de magnitud de las corrientes eléctricas registradas, de aproximadamente 10^{-10} Amp, tan pequeñas que una corriente debida a cualquier clase de impurezas o humedad resultaría del mismo orden o incluso mayor. A continuación se aplica un voltaje DC de 100V a través de los electrodos de la muestra y se espera el tiempo necesario para que la lectura de corriente, medida con un electrómetro 642 Keithley conectado en serie con la fuente de voltaje, alcance un valor estable. Este tiempo se encuentra alrededor de los 15 minutos, por lo que se toma la lectura cada 20 minutos obteniéndose la corriente estacionaria. Ya logrado este valor de corriente estacionaria, se le registra y se procede a aumentar el voltaje aplicado a 200V, esperando nuevamente a que la corriente, que seguía un comportamiento de decaimiento exponencial con el tiempo, llegue a su valor estable. El mismo procedimiento se lleva a cabo para 300, 400 y 500V, obteniéndose al final una serie de parejas ordenadas (voltaje aplicado, corriente estacionaria detectada). Acto seguido se baja el voltaje a 0V y la muestra es iluminada, a través de la ventana del criostato, con la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ (rojo) y se repite el proceso anterior pero bajo esta iluminación. Al terminar el mismo procedimiento se repite pero iluminando la muestra con la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Los datos referentes a la

oscuridad y a cada longitud de onda fueron tabulados y graficados obteniendo tres líneas rectas para todas las películas dejando ver su carácter óhmico.

Las cantidades medidas directamente del experimento fueron corriente estacionaria y voltaje, con la finalidad de hacer los datos experimentales independientes de la geometría de la muestra, se les transformó a densidad de corriente y campo eléctrico. Esta transformación es directa, al dividir el voltaje V entre la distancia que hay entre los electrodos de la muestra L , y la corriente I entre el área de la sección transversal por la cual ocurre el transporte de carga A .

La corriente se relaciona con la densidad de corriente J y el voltaje se relaciona con el campo eléctrico E de la siguiente forma:

$$J = \frac{I}{A} \quad \text{y} \quad E = \frac{V}{L} \quad (2.1)$$

donde A es el área de la sección transversal de la película comprendida por la longitud del electrodo l . Es decir, $A=l \cdot d$, con d el grosor en el que se encuentra sumergido el electrodo dentro de la película, que en todos los casos fue considerada de $3 \cdot 10^{-8}$ cm. y L es la separación entre los dos electrodos, como se ilustra a continuación en la figura 2.6.

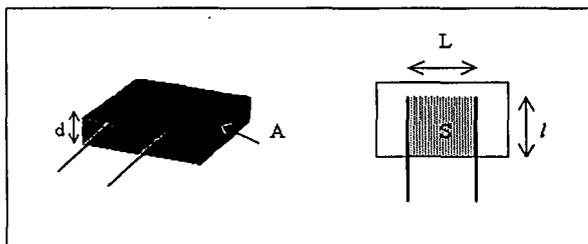


Figura 2.6 Dimensiones de las muestras.

Después de haber transformado a densidad de corriente y campo eléctrico, los datos registrados se pudieron comparar entre sí.

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los distintos experimentos y mediciones realizadas.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Como ya se sabe en las películas que contienen una concentración de 3.5 wt% de CTAB exhiben una estructura hexagonal, sin embargo, sorpresivamente, un cambio relativamente pequeño en la cantidad de carbazol, originó un dramático cambio de estructura.

En las películas delgadas mesoestructuradas preparadas con 3.5 wt% de CTAB una concentración de CTAB:carbazol= 1:0.1 la mesofase es totalmente hexagonal. 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 [38,39].

Aditivo	Aditivo	CTAB:Aditivo	Espaciamiento (H)	Espaciamiento (L)	Mesofase
	Peso (g)	Razón molar	(Å)	(Å)	
Carbazol	0.05	0.1	29.6	-	Hexagonal
	0.08	0.2	30.3	-	Hexagonal
	0.17	0.41	35.3	-	Hexagonal
	0.18	0.43	34.0	32.4	Mixta
	0.2	0.5		30.46	Lamelar
	0.5	1.2		32.6	Lamelar

Tabla 3.1. Concentraciones molares de CTAB: Aditivo orgánico.
Comparación de las mesofases obtenidas. H: Hexagonal, L: Lamelar.

La figura 3.1 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. La figura 3.1(a) corresponde a la razón molar de CTAB:carbazol= 1:0.2, se observa la fase hexagonal de la película que tiene un *espaciamiento* de 30.3 Å, y los picos indexados (100), (200). A la razón molar de CTAB:carbazol=1:0.41 (figura 3.1b), 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 (3.1c) 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°.

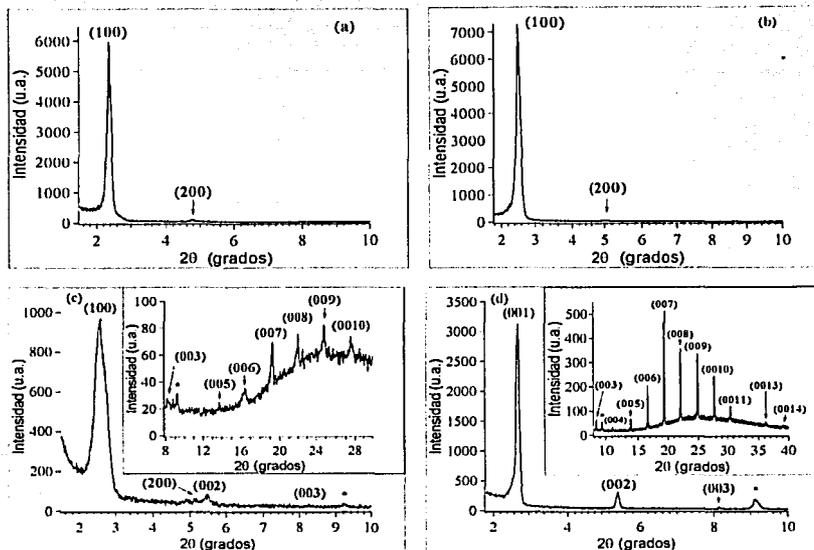


Figura 3.1. Espectro de difracción de rayos X en función del aumento de la concentración de carbazol. (a) Espectro DRX de una película con 3.5 wt% CTAB con una razón molar de CTAB:carbazol=1:0.2. (b) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:0.41. (c) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:0.43. (d) Espectro DRX con CTAB:carbazol=1:1.2. La marca * indica el pico característico de la estructura del carbazol en polvo (figura 2.3).

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*.

Este cambio de la mesofase por la adición de moléculas dopantes está relacionado con cambios geométricos que gobiernan la formación de las micelas. La razón del tamaño entre la cabeza (headgroup) polar y la cola hifrofóbica determina la solubilidad de las moléculas del surfactante en solución acuosa y su comportamiento de agregación. El parámetro

conocido como parámetro de empaquetamiento [34,35], como ya se mencionó en el capítulo 1 sección 1.1.6, es un criterio empírico para predecir la forma que adoptarán los agregados de un surfactante determinado.

La transformación de la mesofase de hexagonal a lamelar es el resultado de la reducción de la curvatura micelar cilíndrica y una estructura plana más alargada inducida por la incorporación de moléculas del solvente en el interior hidrofóbico de la micela.

Parte del origen por el cual el carbazol puede 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. 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 de manera que éstas se adaptarán a la estructura lamelar.

Además, el grupo -NH del carbazol es importante. El carbazol pertenece a los aminos aromáticos y son básicos débiles. El grupo amino experimenta un enlazamiento de hidrógenos con el 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 la formación de 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 generar otras mesofases durante la formación de la película. Reportes recientes de difracción de rayos X en películas de sílica-CTAB mesoestructuradas preparadas por dip-coating apoyan este argumento [37].

3.2 ABSORCIÓN DE LAS PELÍCULAS

El análisis de los espectros de absorción óptica registrados por el espectrofotómetro Thermo Spectronic Génesis 2 como gráficas de Densidad Óptica vs Longitud de Onda mostraron la presencia del DR1 en las películas, pues cada espectro presenta la forma como la que se muestra en la figura 1.18 pero a distintas escalas. Tres de ellos se ilustran en la figura 3.2, donde se muestra la absorción de las películas con una concentración molar de carbazol (Cz) correspondiente a 0.1, 0.44 y 0.9, pero a las que previamente se les ha sustraído la absorbancia del sustrato sobre el cual estaban depositadas.

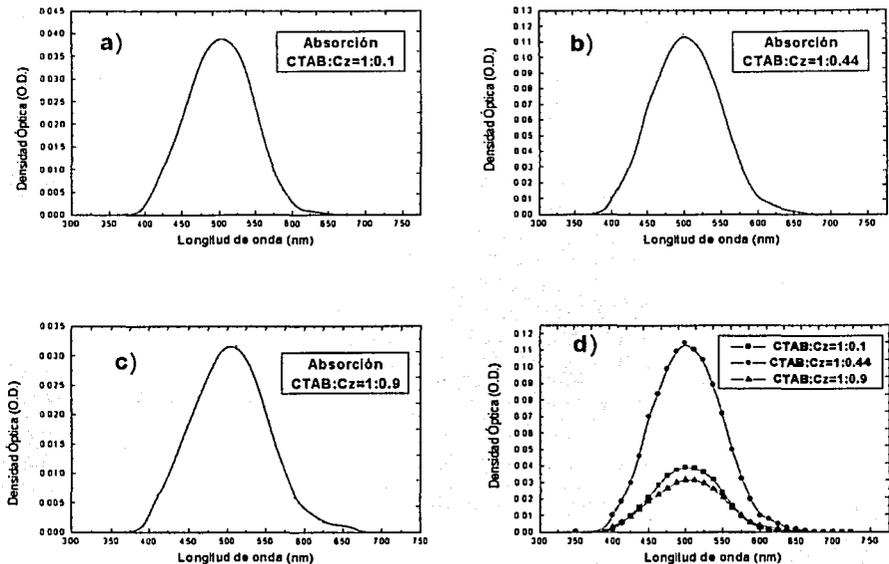


Figura 3.2. Espectro de absorción de tres películas de SiO₂, DR1, 3.5%wt CTAB y concentración molar de carbazol correspondiente a; a) 0.1 molar (fase hexagonal), b) 0.44 molar (fase mixta) y c) 0.9 molar (fase lamelar), a los que previamente se les ha sustraído el espectro de absorción del sustrato. d) Muestra la absorción de las tres películas.

En la sección 1.2.3 se explica que las gráficas obtenidas con el Thermo Spectronic proporcionan la absorción óptica del sistema película-sustrato, lo cual impide conocer directamente la absorción de la película. Pero se expone también cómo puede inferirse esta información partiendo de dichas gráficas: sólo se debe sustraer el espectro de absorción del sustrato puro, con lo que se obtiene un espectro como los que muestra la figura 3.2. Partiendo de estas gráficas se encontró la *absorbancia* de la película para cada longitud de onda. La absorbancia es la altura, en unidades de Densidad Óptica (O.D.), medida de la gráfica de los espectros de la figura 3.2 correspondiente a cada longitud de onda. Entonces, midiendo esta altura directamente en las gráficas Densidad Óptica vs Longitud de Onda para las longitudes de onda $\lambda=515\text{nm}$ y $\lambda=633\text{nm}$, se hallaron las absorbancias de

cada una de las películas. Con los valores encontrados, se calcularon los coeficientes de absorción óptica α para cada película y cada longitud de onda, que de acuerdo a la ecuación 1.13 están dados por:

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.13)$$

Donde d es el grosor de la película, que en todos los casos fue de $1.5 \cdot 10^{-5}$ cm.

<i>Concentración molar de carbazol</i>	<i>Coefficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ para $\lambda=515\text{nm}$.</i>	<i>Coefficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ para $\lambda=633\text{nm}$.</i>
<i>0.1</i>	<i>1836.47</i>	<i>48.79</i>
<i>0.2</i>	<i>1772.95</i>	<i>76.67</i>
<i>0.3</i>	<i>5232.50</i>	<i>207.00</i>
<i>0.44</i>	<i>8579.10</i>	<i>287.50</i>
<i>0.5</i>	<i>7868.30</i>	<i>604.90</i>
<i>0.7</i>	<i>4111.63</i>	<i>208.33</i>
<i>0.9</i>	<i>2523.10</i>	<i>231.44</i>
<i>1.0</i>	<i>2746.96</i>	<i>242.77</i>
<i>1.2</i>	<i>2175.63</i>	<i>207.20</i>

Tabla 3.2 Coeficiente de absorción de nueve películas de SiO_2 , DR1, 3.5%wt de CTAB y distintas concentraciones de carbazol (Cz), al ser iluminadas a las longitudes de onda $\lambda=515\text{nm}$ y $\lambda=633\text{nm}$.

Para todos los valores mostrados en la tabla 3.2 se tiene una incertidumbre de $0.005 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$, correspondiente a la mitad de la mínima escala de los espectros de absorción, mostrados en la figura 3.2.

Los valores contenidos en la tabla 3.2 se presentan gráficamente en la figura 3.3. De la tabla notamos que los valores del coeficiente de absorción para $\lambda=515\text{nm}$ son mayores en una y hasta dos ordenes de magnitud, que los valores correspondientes a $\lambda=633\text{nm}$. Y de la gráfica 3.3 resulta evidente que el valor máximo obtenido se alcanza en la concentración de carbazol 0.44 molar, donde sabemos ocurre el cambio de estructura, de hexagonal a lamelar.

Coefficiente de Absorción

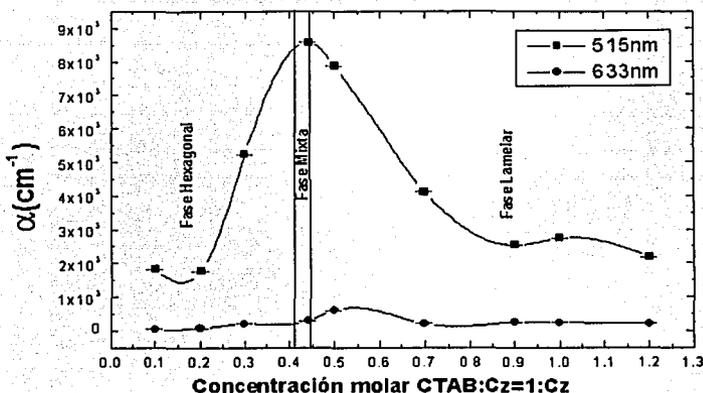


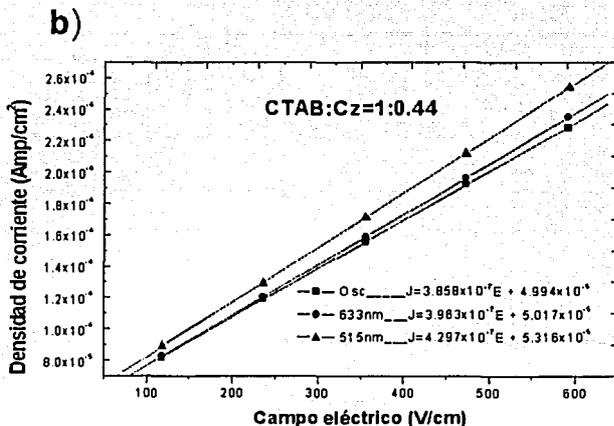
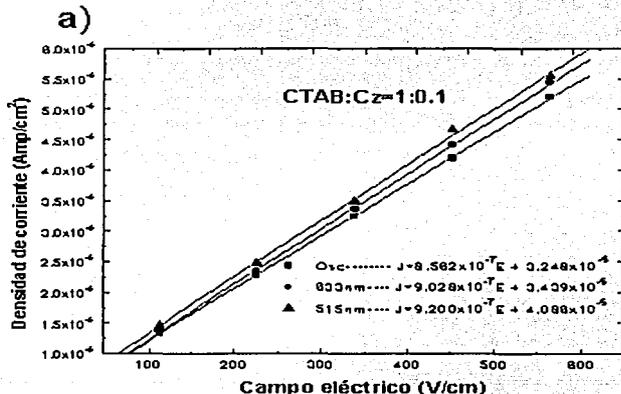
Figura 3.3. Coeficiente de absorción correspondiente a nueve películas delgadas mesoestructuradas de SiO₂, DR1, 3.5%wt de CTAB, y distinta concentración de carbazol (Cz), para las longitudes de onda $\lambda=515\text{nm}$ y $\lambda=633\text{nm}$. Se indica la estructura de estas películas.

Estos resultados muestran que las películas dopadas con DR1 y carbazol son sensibles a la iluminación, siendo mayor al iluminar la película con luz de longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Y en promedio la película tiene una mayor absorción cuando posee una estructura de láminas que una estructura de tubos, pero sin duda el efecto resulta ser máximo cuando la película posee una estructura mixta, lo que se puede deber a la estructura compleja que hay en la película.

3.3 FOTOCONDUCTIVIDAD

Los experimentos de fotoconductividad, descritos en la sección 2.5, tuvieron el fin de proporcionar valores experimentales de corriente eléctrica estacionaria como función del voltaje aplicado, así como observar la respuesta fotoconductiva (los cambios en la conductividad) de la muestra al iluminarla en las longitudes de onda $\lambda=515\text{nm}$ y $\lambda=633\text{nm}$. En todos los casos se observó una respuesta óhmica del material, es decir, las gráficas de Corriente vs Voltaje resultaron ser siempre líneas rectas. Con la intención de que los datos experimentales fueran independientes de la geometría de la muestra utilizada, se les transformó a Densidad de Corriente vs Campo Eléctrico. Como se mencionó en la sección 2.5, la transformación fue directa, al dividir la corriente eléctrica entre el área transversal de la película (por la cual ocurre el transporte de carga), y el voltaje entre la distancia que

separaba los electrodos de plata pintados sobre la muestra. En la figura 3.4 se presentan las rectas Densidad de Corriente vs Campo Eléctrico así obtenidas, en oscuridad y bajo la iluminación para tres muestras representativas a las mostradas en la figura 3.4 (Dr1, 3.5% CTAB, y una concentración de 0.1 molar, 0.44 molar, y 0.9 molar de carbazol (Cz) respectivamente).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

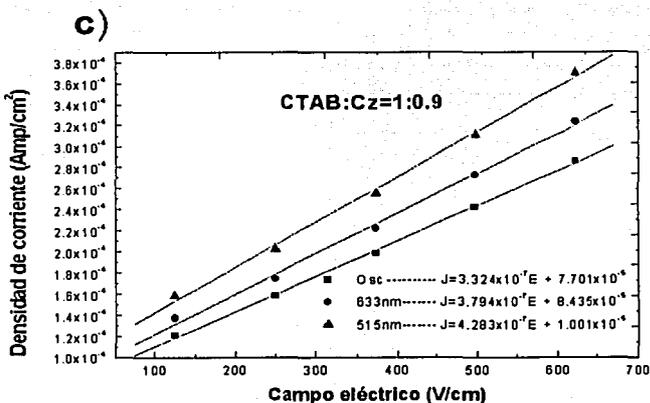


Figura 3.4. Pendientes de las rectas E vs J de tres películas de SiO₂, DR1, 3.5%wt CTAB y concentración molar de carbazol correspondiente a: a) 0.1 molar (fase hexagonal), b) 0.44 molar (fase mixta) y c) 0.9 molar (fase lamelar). Los puntos son los valores experimentales, los cuadros representan los valores obtenidos en la oscuridad, los círculos los hallados bajo la iluminación a la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ y los triángulos a la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Las líneas sólidas son ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales.

Se observa que las corrientes obtenidas bajo iluminación, como es de esperarse, van sobre las corrientes oscuras y que sus pendientes y ordenadas al origen son mayores, lo que indica que estas películas tienen una buena respuesta fotovoltaica y fotoconduccion. Utilizando el método de mínimos cuadrados, pueden calcularse las pendientes de las rectas anteriores. Es importante recordar la definición de σ , la conductividad eléctrica,

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

por lo que es claro que la pendiente de una recta E vs J es igual a σ . En la figura 3.4, en la cual los cuadrados son los valores obtenidos en la oscuridad, los círculos los encontrados bajo la iluminación a la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ y los triángulos a la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$, debemos notar que las pendientes en todos los casos, son mayores bajo iluminación que en la oscuridad, y que es aún mayor para la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$ que para $\lambda=633\text{nm}$, como era de esperarse, pues estas películas tienen una absorción máxima cerca de la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Esta es una clara señal del carácter fotoconduccion de la película dopada con DR1 y carbazol.

Como ya señalamos los parámetros de transporte de carga, ϕl_0 y $\phi \mu \tau$, fueron calculados con ayuda de las ecuaciones:

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

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

donde b_d y b_i son las ordenadas al origen de las rectas experimentales E vs J en la oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, y m_d , m_i son las pendientes de tales rectas; λ es la longitud de onda de la iluminación, I su intensidad (calculada mediante la identidad $I = P/A$ con P la potencia de la lámpara de xenón correspondiente a cada una de las longitudes de onda utilizadas, 2.34^{-4} W para $\lambda=515$ nm y 2.85^{-4} W para $\lambda=633$ nm y A el área iluminada correspondiente a cada muestra), α el coeficiente de absorción de la película, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y e la carga elemental. Los valores calculados se presentan en la tabla 3.3, para las distintas concentraciones de carbazol con las que fueron dopadas las películas.

Concentración molar de carbazol	ϕl_0 (cm)	ϕl_0 (cm)	$\phi \mu \tau$ (cm ² /V)	$\phi \mu \tau$ (cm ² /V)
	$\lambda=515$ nm	$\lambda=633$ nm	$\lambda=515$ nm	$\lambda=633$ nm
0.1	2.410^{-6}	1.810^{-5}	2.376^{-8}	4.410^{-7}
0.2	7.094^{-5}	7.803^{-4}	3.289^{-8}	3.470^{-7}
0.3	3.326^{-5}	1.481^{-4}	6.387^{-8}	9.435^{-7}
0.44	2.850^{-6}	4.390^{-6}	4.196^{-8}	1.991^{-7}
0.5	1.290^{-6}	2.668^{-5}	5.210^{-8}	2.245^{-7}
0.7	4.968^{-5}	2.207^{-4}	6.828^{-8}	1.514^{-7}
0.9	6.839^{-5}	2.014^{-4}	2.345^{-7}	9.623^{-7}
1.0	1.825^{-5}	2.844^{-5}	6.034^{-9}	4.931^{-8}
1.2	8.533^{-6}	2.352^{-5}	5.814^{-8}	7.254^{-7}

Tabla 3.3 Parámetros de transporte de carga ϕl_0 (parámetro fotovoltaico) y $\phi \mu \tau$ (parámetro fotoconductor) correspondientes a nueve películas de SiO₂, DR1, 3.5wt% de CTAB y dopadas con distintas concentraciones de carbazol. Para las longitudes de onda $\lambda=515$ nm y $\lambda=633$ nm.

En la figura 3.5 se presentan gráficamente los datos del parámetro fotovoltaico como función de la concentración de carbazol. De esta gráfica se confirma inmediatamente que hay una concentración óptima en cada fase, para las cuales la eficiencia con la que se crea una diferencia de potencial en la película es máxima al aplicar el voltaje y crearse el campo dentro de la película. Este compartamiento se observa en las dos longitudes de onda con la

que fue iluminada la película, siendo mayor este efecto para la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$. Notamos que a pesar de que en todos los casos las ordenadas al origen fueron mayores cuando se ilumina la muestra a la longitud de onda de $\lambda=515\text{nm}$, el valor del parámetro fotovoltaico resulta mayor para la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$.

Parámetro Fotovoltaico

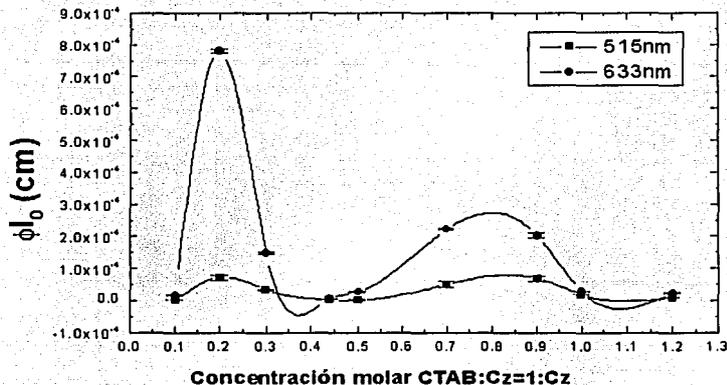


Figura 3.5 Parámetro fotovoltaico como función de la concentración de carbazol.

Númericamente esto se debe a que el parámetro de absorción α es mayor para $\lambda=515\text{nm}$ en un orden de magnitud que los valores para $\lambda=633\text{nm}$, a pesar de que en todos los casos las ordenadas al origen fueron mayores para la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$; esta diferencia, (aproximadamente de 1×10^{-6}) hizo que el efecto resultara mayor para $\lambda=633\text{nm}$. Sin embargo, la razón física de este comportamiento se debe a que la magnitud de las ordenadas al origen son una medida macroscópica del evento, mientras que el parámetro de eficiencia cuántica de fotogeneración de portadores de carga, esto es, nos dice que tantos portadores de carga son generados por cuanto de luz absorbido y l_0 nos indica el camino libre medio que recorre dichos portadores de carga.

Así una ordenada al origen mayor implica que existe una densidad de corriente mayor a través de los electrodos, generando una diferencia de potencial entre ellos mayor y esta lectura resulta ser más grande para la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$ debido a que la cantidad de portadores de carga es, en cantidad, mucho mayor que el número de los portadores de carga que participan en el evento al iluminar la muestra con la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$, como lo muestran las gráficas de Densidad óptica vs Longitud de onda con que se ilumina la muestra. Y el parámetro de transporte de carga ϕl_0 , nos dice que en conjunto estos parámetros ϕ y l_0 resultan ser superiores para la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$, lo que implica

que cuánticamente la eficiencia de los portadores de carga para generar una diferencia de potencial mayor es óptima al iluminar la muestra con la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ que a la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Pero, sin embargo macroscopicamente la diferencia de voltaje en la película al iluminarla resulta ser mayor para $\lambda=515\text{nm}$ sólo por el hecho de que el número de los portadores de carga es mucho mayor.

Las curvas sólidas son ajustes de los datos experimentales, y predicen que al iluminar la muestra con luz a la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ la eficiencia de los portadores de carga es favorable en dos concentraciones, la primera de ellas se encuentra alrededor de 0.2 molar (concentración molar del carbazol) para la fase hexagonal o de tubos y la segunda alrededor de 0.8 molar para la fase de láminas, siendo mayor cuando se tiene una estructura de tubos. Mientras que cuando la muestra es iluminada con la longitud de onda de $\lambda=515\text{nm}$ la eficiencia de los portadores de carga para generar una diferencia de voltaje es mínimo pero de magnitud comparable entre ellas y caen en las mismas concentraciones. Para la fase mixta el efecto fotovoltaico es mínimo. Como se puede apreciar en la gráfica el efecto resulta ser mayor cuando se tiene una estructura de tubos.

Resulta interesante ver que las diferencias entre ordenadas al origen al iluminar la muestra respecto de las ordenadas en la oscuridad también tienen un comportamiento oscilatorio con máximos en cada una de las fases que muestran las películas, y como se ha mencionado anteriormente esta diferencia es mayor al iluminar la muestra con luz de longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Por lo tanto la respuesta fotovoltaica también depende de la estructura de la película. Esto se puede apreciar en la figura 3.6 donde se muestran las diferencias de las ordenadas al iluminar las películas respecto a las ordenadas registradas en la oscuridad.

Carácter Fotovoltaico

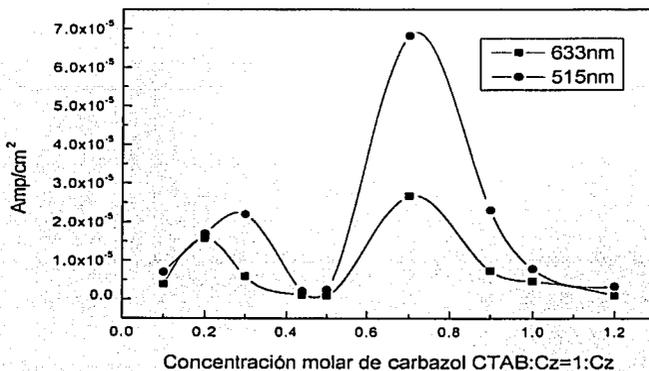


Figura 3.6 Muestra las diferencias de las ordenadas al origen de las rectas de E vs J mostrados en la figura 3.4. Se puede apreciar que la diferencia de voltaje en la película depende de la estructura y es máxima cuando la película tiene una estructura de láminas.

Se observa que la diferencia de voltaje que se genera en la película al aplicar el campo eléctrico es mayor cuando la película posee una estructura de láminas.

Los datos del parámetro fotoconductor se presentan graficados en la figura 3.7, en donde nuevamente el parámetro resulta ser mayor para la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$ que para la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$, a pesar de que en todos los casos las pendientes de las gráficas de Densidad de corriente vs Campo eléctrico fueron mayores para $\lambda=515\text{nm}$ que para $\lambda=633\text{nm}$. Por la misma razón anterior de que el coeficiente de absorción α es mayor hasta dos ordenes de magnitud para la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$, y dado que la diferencia entre las pendientes iluminadas esta alrededor de 1×10^{-8} , se observa un mayor efecto para la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$. Sin embargo, al igual que para el parámetro fotovoltaico, el parámetro fotoconductor ($\phi\mu\tau$) es una medida microscopica que combina la eficiencia cuántica de fotogeneración de portadores de carga, la movilidad de los portadores de carga y el tiempo de vida media de los mismos, mientras que la magnitud de cada pendiente nos indica que la recolección de carga en los electrodos resulta mayor al iluminar la muestra en $\lambda=515\text{nm}$, por lo que nos da el valor de la conductividad como un fenómeno macroscópico. Los valores numéricos de $\phi\mu\tau$ mayores para $\lambda=633\text{nm}$ indican que los portadores de carga son más eficientes a la conductividad al ser iluminada la muestra con esta longitud de onda, o sea, que tanto la eficiencia cuántica de fotogeneración de portadores de carga como su movilidad y su tiempo de vida media de los mismos son favorables para la conductividad comparandolos con la combinación de estos parámetros para $\lambda=515\text{nm}$.

Parámetro Fotoconductor

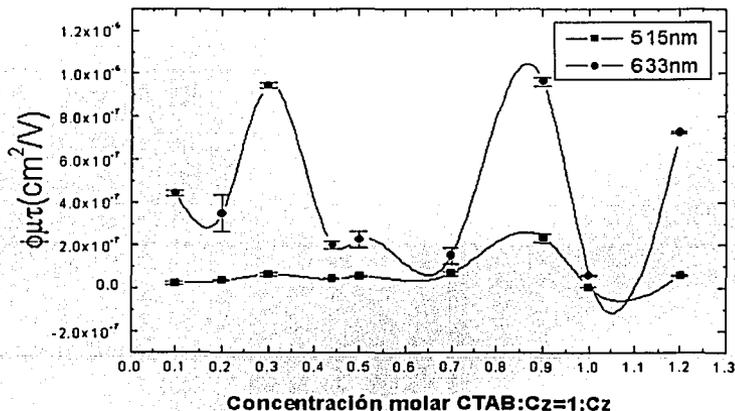


Figura 3.6 Parámetro fotoconductor como función de la concentración de carbazol.

El hecho de que las pendientes en todos los casos sean mayores para $\lambda=515\text{nm}$ se debe a que el número de portadores de carga que participan en la conductividad es mucho mayor, lo cual se puede ver en las gráficas de Densidad óptica vs Longitud de onda con la que se ilumina la muestra.

Por otra parte se observa que el parámetro $\phi\mu\tau$ presenta dos máximos de la misma altura, uno en cada una de las fases que presentan las películas, el primero cercano a la concentración molar de carbazol 0.3 en donde se sabe que la película posee una estructura hexagonal o de tubos y la segunda cerca de la concentración molar del carbazol de 0.9 en donde la película exhibe una estructura de láminas o lamelar, por lo tanto en ambas estructuras para la iluminación en $\lambda=633\text{nm}$ la eficiencia de los portadores de carga es igualmente buena, mientras que en la iluminación $\lambda=515\text{nm}$ la eficiencia de los portadores de carga resulta ser mejor cuando la película tiene una estructura de láminas; también se puede observar que donde la película exhibe una estructura mixta el efecto es mínimo.

Resulta interesante ver que también las diferencias entre las pendientes cuando se ilumina la película respecto de las pendientes obtenidas cuando no se ilumina la película tienen un carácter oscilatorio con la concentración de carbazol en la película, siendo mayor como ya se mencionó para la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$. Esto se puede apreciar en la figura 3.8, donde observamos que la conductividad es favorable cuando la película posee una estructura de láminas.

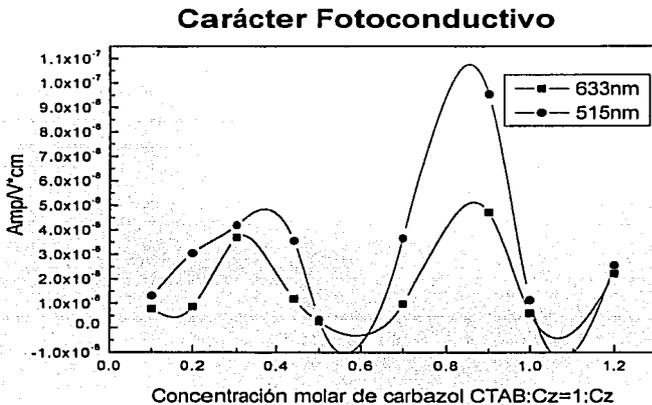


Figura 3.8. Muestra las diferencias de las pendientes de las rectas de E vs J mostrados en la figura 3.4 respecto a las obtenidas en la oscuridad. Se puede apreciar que la conductividad en la película depende de la estructura y es máxima cuando la película tiene una estructura de láminas.

Las incertidumbres asociadas a los parámetros de carga se muestran en la tabla 3.4. Estas fueron obtenidas a partir de un análisis de incertidumbres de las definiciones de los parámetros de transporte de carga ϕI_0 y $\phi \mu \tau$.

Concentración molar de carbazol	$\delta \phi I_0$ (cm)	$\delta \phi I_0$ (cm)	$\delta \phi \mu \tau$ (cm ² /V)	$\delta \phi \mu \tau$ (cm ² /V)
	$\lambda=515\text{nm}$	$\lambda=633\text{nm}$	$\lambda=515\text{nm}$	$\lambda=633\text{nm}$
0.1	1.8296 ⁶	1.3908 ⁶	7.8668 ⁹	1.3463 ⁸
0.2	8.4795 ⁶	5.4192 ⁶	1.3422 ⁹	8.5782 ⁸
0.3	1.7223 ⁶	4.0396 ⁶	5.3772 ⁹	1.2612 ⁸
0.44	1.1970 ⁷	7.0199 ⁷	2.9598 ⁹	1.7884 ⁸
0.5	8.1669 ⁷	1.4597 ⁶	2.0935 ⁹	3.7411 ⁸
0.7	9.1934 ⁵	1.5053 ⁵	9.9507 ⁹	3.7217 ⁸
0.9	8.2826 ⁶	8.1494 ⁶	2.0103 ⁸	1.9780 ⁸
1.0	1.6955 ⁶	1.2567 ⁶	4.2176 ¹⁰	3.1261 ⁹
1.2	1.0616 ⁷	1.4598 ⁶	2.7209 ⁹	3.7413 ⁹

Tabla 3.4. Muestra las incertidumbres de los parámetros de transporte de carga ϕI_0 y $\phi \mu \tau$, correspondientes a las nueve películas analizadas, para las longitudes de onda $\lambda=515\text{nm}$ y $\lambda=633\text{nm}$.

Las tablas de las gráficas de el carácter fotovoltaico y fotoconductorivo no se muestran como tampoco sus incertidumbre, pues nuestro objetivo era obtener los datos numéricos de los parámetros de transporte de carga ϕI_0 y $\phi \mu \tau$.

El análisis de los resultados encontrados durante la realización de este trabajo reafirma un número de ideas sobre los mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas dopadas con carbazol y DRI.

En primer lugar, y como ya se hizo mención, se encontró que estas películas por estar dopadas con las moléculas de carbazol y DRI, son sensibles a la iluminación, lo cual se puede ver en las gráficas de Densidad óptica vs Longitud de onda con la que se ilumina la película, lo cual efecta de manera directa a la conductividad y la diferencia de voltaje que se crea en la película y que es registrado en los experimentos de fotoconductividad en las pendientes y ordenadas al origen respectivamente, pues en todos ellos las ordenadas al origen como las pendientes de todas las rectas obtenidas de los experimentos son mayores cuando se ilumina la muestra, siendo ambas mayores cuando se ilumina con la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$ que con $\lambda=633\text{nm}$.

El parámetro fotovoltaico mostró máximos valores en las concentraciones molares de carbazol 0.2 (fase hexagonal) y 0.8 (fase lamelar), lo que se refleja en la gráfica mostrada en la figura 3.5. Similarmente se presentaron valores máximos para el parámetro fotoconductorivo en las concentraciones de 0.3 molar (fase hexagonal) y 0.9 (fase lamelar) de carbazol, lo que puede observarse en la gráfica de la figura 3.7.

Si se supone que el transporte de carga en estas películas ocurre principalmente a través de saltos de electrones de molécula a molécula de DRI (mecanismo conocido en la literatura

como saltos de electrones o *electron hopping* [26]), el aumento en la conductividad eléctrica con la concentración de carbazol puede explicarse si se considera el entorno que rodea a las moléculas. Claramente se nota que los saltos son más fáciles cuando se tienen fases puras ya sea hexagonal o lamelar. La fase mixta representa un estado con una geometría compleja que impide el fácil salto de los electrones π .

Los parámetros de transporte de carga ϕI_0 y $\phi \mu \tau$, proporcionan las características microscópicas del material y para ambos se tienen valores máximos cuando se ilumina la muestra con la longitud de onda $\lambda=633\text{nm}$, lo que nos indica que la eficiencia de los portadores de carga tanto para crear un diferencia de voltaje como para la aumentar el valor de la conductividad en la película es óptima, en comparación con la eficiencia de los portadores de carga con la longitud de onda $\lambda=515\text{nm}$.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos conducen a las siguientes conclusiones:

- La estructura de alto ordenamiento de películas delgadas templadas con surfactantes es sensible a la adición de aditivos inorgánicos, este efecto se hizo notable con la adición de carbazol a las películas estudiadas. Al incrementar la razón molar del surfactante a carbazol por unos cuantas centésimas de porcentaje (de 0.41 a 0.43) se provoca un cambio en la estructura de hexagonal 2-D a lamelar con un alto grado de ordenamiento.
- Se encontró que hay dos valores óptimos para la fotoconductividad, uno para la fase en que la película tiene una estructura de tubos y otra en la que su estructura es una estructura de láminas, esto se refleja en la gráfica de el parametro $\phi_{\mu\tau}$, en donde se puede apreciar que los valores del carácter fotoconductor son similares para las concentraciones de 0.3 y 0.8 molar, mientras que son mínimos en donde la película experimenta una fase mixta.
- La fotoconductividad en estas películas se ve claramente afectada por el incremento del carbazol en las películas. El incremento en la conductividad puede explicarse al considerar el modelo de *hopping* (saltos de electrones) como el principal responsable del transporte de carga en el material, y al tomar en cuenta que los saltos de electrones π de una molécula a otra aumentan cuando estas se encuentran en un entorno privilegiado.
- Hay dos concentraciones óptimas de carbazol para el efecto fotovoltaico y para el efecto fotoconductor, cuyo origen está relacionado con la distancia y posición de las moléculas en la matriz de sílica a la cual la distancia entre las nubes de carga π de moléculas vecinas es favorable para que se lleve a cabo el salto de electrones. Este salto se efectúa de manera más fácil cuando se tiene una fase pura ya sea hexagonal o lamelar. La fase mixta tiene una geometría más compleja que hace más difícil el salto.

REFERENCIAS

- [1] C.J. Brinker y G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- [2] K.D. Keefer, en *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J.M. Zeigler y F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) pp. 227-240.
- [3] Lev, O. et al. *Analytical Chemistry*. 1995, **67**(1), 22A-30A.
- [4] Sellinger, a.; Weiss, P.M.; Nguyen, A.; Lu, Y.; Assink, R.A.; Gong, W.; Brinker, C. J. *Nature*, **394**, 256 (1998).
- [5] 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).
- [6] (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).
- [7] (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).
- [8] Huang, M.H.; Dunn, B.S.; Soyez, H.; Zink, J.I. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3739 (2000).
- [9] Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Frye, G. C.; Schunk, P. R.; Ashley, C. S. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 862 (1991).
- [10] Nishida, F.; McKiernan, J. M.; Dunn, B.; Zink, J. I.; Brinker, C. J.; Hurd, A. J. *J. Am. Ceram. Soc. Jpn.* **78**, 1640 (1995).
- [11] (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).
- [12] (a) Ogawa, M.; Kikuchi, T. *Adv. Mater.* **10**, 1077 (1998). (b) Yunfeng, L. et al. *Nature* **389**, 364-368 (1997).
- [13] Raman, N.K.; Anderson, M.T.; Brinker, C.J. *Chem. Mat.* **8**, 1682 (1996).
- [14] R.D. Miller, "Poled polymers for $\chi^{(2)}$ applications" en *Organic Thin Films For Waveguiding Nonlinear Optics*, Advances in Nonlinear Optics, 3. Editado por F. Kajzar y J.D. Swalen. Gordon And Breach Publishers, Holanda, 1996.
- [15] K.D. Singer, "Orientational order, poling, and relaxation in second-order nonlinear optical polymers", en *Organic Thin Films For Waveguiding Nonlinear Optics*, Advances in Nonlinear Optics, 3. Editado por F. Kajzar y J.D. Swalen. Gordon And Breach Publishers, Holanda, 1996.
- [16] Nagarajan, R. *Langmuir* **18**, 31-38 (2002).
- [17] Israekachvili, J. N.; Marcelja, S.; Horn, R.G.; *Rev. Biophys.* **13**, 121 (1980).
- [18] Bhattacharya, S.; Haldar, J. J. *Colloids and Surfaces A*. (2002). In press.
- [19] Skoog, D.A.; Leary, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. Fourth Ed.. Saunders College Publishing: New York, 1992, p. 123-149, 174-195.

- [20] K. Sutter, P.J. Günter, "Photorefractive gratings in the organic cristal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane". *Opt. Soc. Am.* V7, 12, pp. 2274-2278, 1990
- [21] W. E. Moerner, S.M. Silence, "Polymeric photorefractive materials", *Chem. Rev.*, 94, pp 127-55, 1994.
- [22] B.R. Nag, *Theory Of Electrical Tranport In Semiconductors*, Pergamon Press 1972.
- [23] F. Bloch, *Z. Physik* 52, 555-600 (1928).
- [24] D.R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen And Co. Ltd., Gran Bretaña. 1967.
- [25] Chang, Raymond. *Quimica*, McGraw-Hill Interamericana, México 1991.
- [26] Farges, J. P. *Organic Conductors*, Marcel Dekker Inc. E.U. 1994.
- [27] A. Pochettino, *Atti Accad. Naz. Lincei Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 15;355 (1906)
- [28] H. Meier, *Organic Semiconductors: Dark and Photoconductivity of Organic Solids*, Verlag Chemie International, Weinheim, Alemania, 1974.
- [29] F. Guttman y L. Lyons, *Organic semiconductors*, Wiley, New York, 1967.
- [30] J. Mort y D.M. Pai, *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, New York, 1976.
- [31] K.C. Kao y W. Huang , *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Elmsford, N.Y., 1981.
- [32] M. Pope y C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [33] Robinson, P.; Scott, H. Crystal structure of carbazole: a partial determination. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 5 (4), 405-411 (1969).
- [34] Nagarajan, R. *Langmuir* 18, 31-38 (2002).
- [35] Israekachvili, J. N.; Marcelja, S.; Horn, R.G.; *Rev. Biophys.* 13, 121 (1980).
- [36] Bhattacharya, S.; Haldar, J. *J. Colloids and Surfaces A.* (2002). In press.
- [37] Grosso, D.; Soler-Illia G.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; Albouy, P-A.; Brunet-Bruneau, a.; Balkenende, A. *Adv. Mater.* 13 (14), 1085 (2001)
- [38] García, J.A.; Valverde, G.; Zink, J:I: *Langmuir* 19, 4411-4414 (2003).
- [39] M. Huang; F. Kartono; B. Dunn; J. Zink; G. Valverde; J: García *Chemistry of Materials* 14, 5153-5162 (2002).