

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---



**FACULTAD DE CIENCIAS**

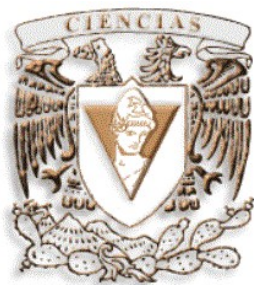
“Estudios de rectificación en películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  nanoestructuradas con SDS y CTAB y dopadas con Rodamina 6G y DR1”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
F I S I C O  
P R E S E N T A:

ISMAEL REYES TORRES

DIRECTOR DE TESIS DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

2007



Facultad de Ciencias



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

<b>I. Introducción</b> .....	1
<b>1. Marco Teórico</b>	
1.1.1 El proceso sol-gel.....	5
1.1.2 Películas delgadas nanoestructuradas.....	9
1.1.3 Surfactantes iónicos.....	11
1.2.1 Moléculas Push-Pull.....	14
1.2.2 Molécula Disperse Red 1.....	15
1.2.3 Molécula Rodamina 6G.....	16
1.3.1 Absorción óptica.....	17
1.3.2 El modelo de bandas.....	21
1.3.3 Conducción en sólidos amorfos y policristalinos.....	24
1.3.4 Fotoconductividad.....	25
1.3.5 Rectificación.....	28
<b>2. Técnicas experimentales</b>	
2.1 Procedimiento experimental.....	33
2.2 Absorción óptica.....	33
2.3 Polarización.....	34
2.4 Fotoconductividad.....	36
<b>3. Resultados, Análisis y Conclusiones.</b>	
3.1 Muestra DR1 con SDS, concentración molar 1:20.....	42
3.2 Muestra con Rodamina 6G al 3.5% con CTAB.....	53
3.3 Muestra SiO <sub>2</sub> :DR1 amorfa.....	59
3.4 Conclusiones.....	64
<b>Referencias</b> .....	65

## I. 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 orgánicas. 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 cuyas características permiten estudiar fenómenos como son: la fotoconductividad, la rectificación, 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.

Existen, además, resultados experimentales de absorción óptica y fotoconductividad que presentan una mayor respuesta conductiva para las películas de óxido de silicio  $\text{SiO}_2$  contaminarlas con moléculas con alta hiperpolarizabilidad como el DR1 (Disperse red One) o la Rodamina 6G entre otros. Lo cual, se vuelven en los mejores candidatos para el estudio y análisis de propiedades eléctricas, como la rectificación para estos materiales.

Aparentemente no existe reporte alguno que describa claramente los resultados mencionados para estos materiales, a pesar de su importancia en el entendimiento, optimización y elaboración de nuevos materiales para la fotónica. Sin embargo esta ausencia de modelos físicos no es de extrañar, ya que un material sol-gel contaminado con moléculas orgánicas es un sistema sumamente complejo

Empleando estas ideas, se vuelve interesante estudiar los cambios en las propiedades eléctricas, como es la rectificación, cuando la matriz se encuentra contaminada con moléculas orgánicas y/o metálicas, pues las moléculas no están sujetas fuertemente a la estructura. Un rectificador es un dispositivo que permite la conducción eléctrica en sólo una dirección en un circuito. Tradicionalmente los rectificadores están elaborados de silicio. Una rectificación controlada da lugar a un transistor. En 1947 Aviram y Ratner [1] propusieron teóricamente la idea básica de rectificadores moleculares. Ellos describieron el mecanismo de un rectificador molecular. En su modelo, proponen una molécula asimétrica, donde un lado contiene a un donante, y el otro lado un aceptor de electrones, esto puede funcionar como un rectificador a escala nanométrica cuando se juntan dos electrodos metálicos. Esto abrió la posibilidad de emplear moléculas orgánicas para desarrollar rectificadores.

De ahí la importancia de encontrar un modelo que rescate la parte básica de la física inherente a los procesos de fotoconductividad y rectificación como función del tiempo de polarización de estos materiales. Por lo tanto en esta tesis se hace una descripción cualitativa del proceso basada en los resultados experimentales obtenidos y brinda una primera visión de los procesos físicos más dominantes que se encuentran involucrados en las propiedades de transporte en estos materiales, y repercutirá en la elaboración de mejores materiales sol-gel contaminados con colorantes orgánicos, así como en su futuro seguimiento experimental.

## **MARCO TEORICO**

Es importante conocer la característica de los materiales que son objeto de estudio. En este caso se trata de geles de  $\text{SiO}_2$  contaminados con el colorante laser rodamina 6G y el Disperse red one DR1. los geles fueron elaborados por el metodo solgel, del cual se brinda un panorama general en esta sección. También se exponen las características físicas principales de los colorantes láser, y en general, de los colorantes orgánicos. Además, se proporciona una descripción de los posibles procesos de conducción que ocurren en los materiales contaminados cuando se encuentran en la oscuridad o se les ilumina con luz de una determinada longitud de onda. Es conveniente tener presente estos procesos de conducción, ya que el trabajo experimental de tesis consiste en la medición de corrientes eléctricas a través de algunas muestras de geles cuando se les aplica un voltaje directo, de esta manera, podremos conocer gráficamente la rectificación que se pueda generar en las muestras estudiadas.

### 1.1.1 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 [2]. 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 [3].

Este proceso puede dividirse comúnmente en los siguientes pasos: formación de la solución, que implica la evolución de redes inorgánicas por la formación de una suspensión coloidal (sol), la gelación del sol para formar una red continua en una fase líquida (gel), secado y densificación, como se representa en la figura 1.1

El proceso sol-gel supera la preparación tradicional de sílica en vidrio debido a que es un método que se realiza a bajas temperaturas. Las moléculas biológicas tales como proteínas y enzimas pueden ser encapsuladas dentro de los poros y mantener su actividad. Tales materiales tienen aplicaciones como biosensores. Otras clases de especies orgánicas u organometálicas pueden ser encapsuladas para producir materiales con las propiedades que se requieran[4]. Pueden prepararse muestras con una gran variedad de morfologías, como monolitos, películas, fibras y polvos. De estas opciones, las películas son las más importantes desde el punto de vista tecnológico [5].

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 [6]. 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.



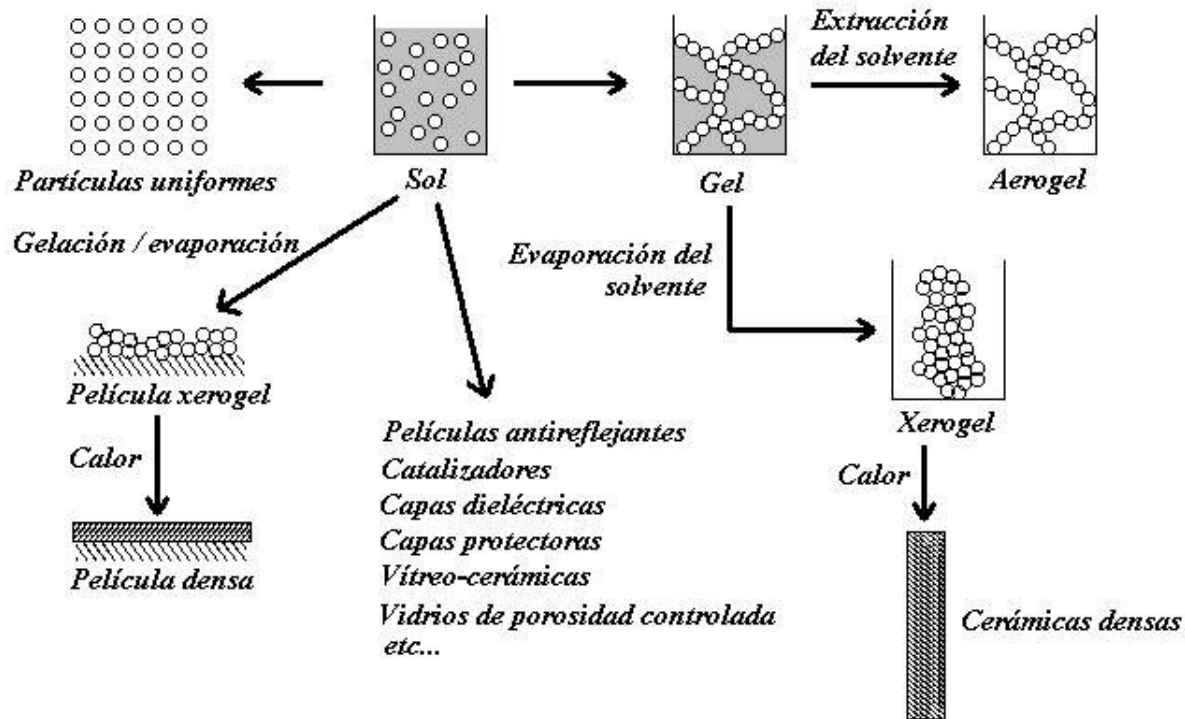
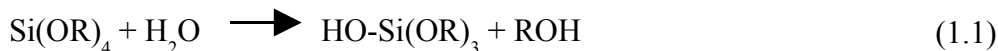
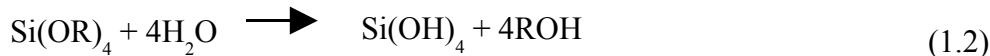


Figura 1.1 Proceso sol-gel

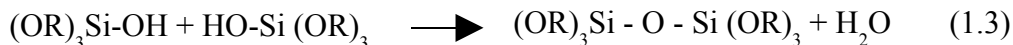
Los precursores de sílice usados normalmente son el *tetraetil ortosilicato* (TEOS) y el *tetrametil ortosilicato* (TMOS). Ambos se caracterizan por reaccionar rápidamente con agua. Esta reacción es llamada hidrólisis y es ilustrada por la siguiente ecuación:



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



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 [2]. 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*.

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

La técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating) es un proceso de formación continuo, mediante el cual grandes secciones del sustrato o superficie son cubiertas uniformemente. El proceso de dip coating se ha dividido en cinco fases, a saber: inmersión, extracción, depósito (acompañado usualmente de drenaje), drenaje y evaporación, estas se muestran en la figura 1.2. En esta técnica es accionado un complejo mecanismo de autoensamblaje inducido por evaporación (evaporation-induced self-assembly), e implica procesos paralelos que compiten entre sí en un período de tiempo muy corto:

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

El espesor de una película delgada obtenida por dip coating depende de factores como la viscosidad del sol y la velocidad de extracción del sustrato. Del mismo modo, es posible controlar la microestructura de la película (porosidad, tamaño del poro, área superficial, etc.) al elegir precursores cuya ramificación, al formar redes poliméricas, sea de una cierta extensión y tamaño; las tasas relativas de evaporación y condensación del sol durante el depósito de la película interfieren también en estos parámetros.

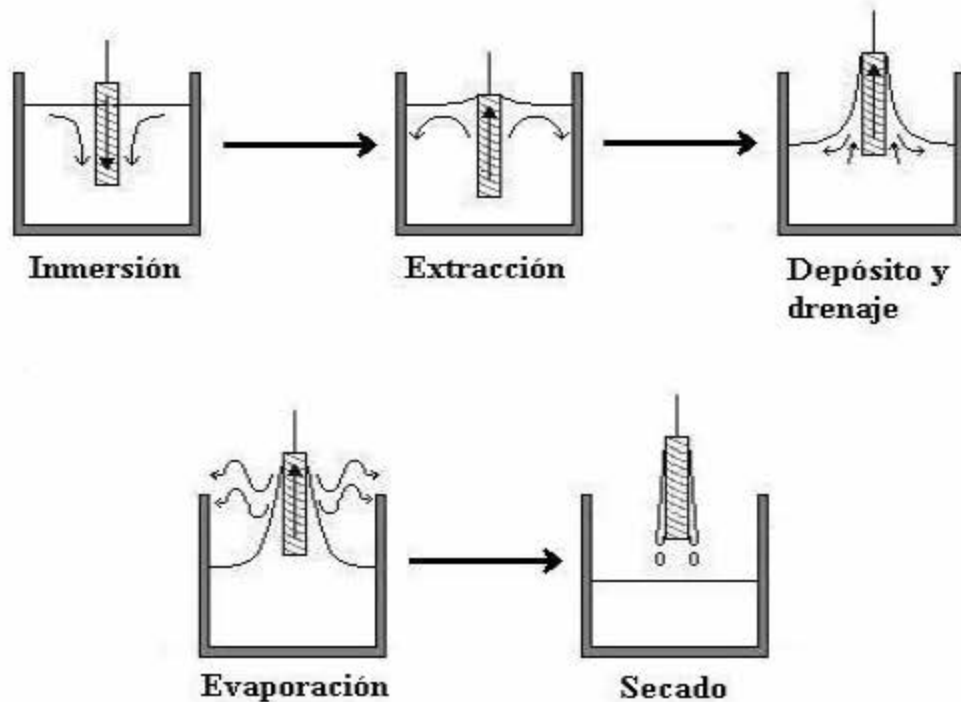


Figura 1.2 Preparación de películas por inmersión (*dip coating*)

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 [7]. El punto inicial del proceso es una solución que contiene todos los componentes que se unen para formar el sólido final. Todos los pasos conducen al material final, incluyendo la formación de la micela y las reacciones de hidrólisis y condensación que forman la sílica, todo esto ocurre al depositarse la solución sobre el sustrato conforme este es extraído. Cuando el sustrato es extraído a una velocidad constante de la solución, este proceso ocurre a diferentes alturas y tiempos.

### 1.1.2 Películas delgadas nanoestructuradas.

Desde su descubrimiento en 1992[8], los materiales mesoporosos estructurados sintetizados por la vía de polimerización de especies inorgánicas alrededor de un patrón de estructura (templated) han sido objeto de una extensa investigación. Estos forman una nueva clase de materiales interesantes ya que tienen grandes áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poros angostos, los cuales pueden ser de 2 a 10 nm cuando se utilizan surfactantes catiónicos como agentes de la estructura. Los poros, los cuales son ordenados periódicamente en el material, son más grandes que en las zeolitas y pueden ser funcionalizados, lo cual ofrece nuevas posibilidades en aplicaciones tales como catálisis, filtración, separación química, encapsulamiento.

Uno de nuestros principales intereses es la síntesis de películas delgadas nanoestructuradas, así como el estudio de sus propiedades. En años recientes este campo se ha desarrollado rápidamente debido a la utilidad de las películas delgadas y el extenso conocimiento sobre el auto ensamblaje de óxidos metálicos basados en surfactantes y copolímeros en bloque como agentes que dirigen la estructura [8-9]. 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 nanoestructuradas con un orden de largo alcance. 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.

Un concepto central de esta meta implica tener diferentes regiones separadas espacialmente. La nanoestructura 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 y que son químicamente diferentes. A nivel molecular, también definimos dos sub-regiones que son especificadas por el tipo de patrón de estructura que se utilice. Cuando el patrón de estructura es un surfactante iónico, entonces la región 'iónica' se formará en la interfase entre las regiones orgánica e inorgánica. Estas regiones se encuentran esquematizadas en la figura 1.3

Entre los surfactantes iónicos que estudiamos están el Sulfato Dodecil de Sodio (Sodium dodecyl Sulfate=SDS) y el Bromuro de Cetiltrimetilamonio (Cetiltrimetilammonium bromide=CTAB), los cuales producen estructuras de tipo lamelar y hexagonal, respectivamente.

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 [10]. Mediante este proceso de dip-coating se puede observar el desarrollo estructural y químico de la película en tiempo real [11] mediante experimentos ópticos.



Figura 1.3 Regiones de una película mesoestructurada cuando el agente estructural es un surfactante iónico.

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 1.4

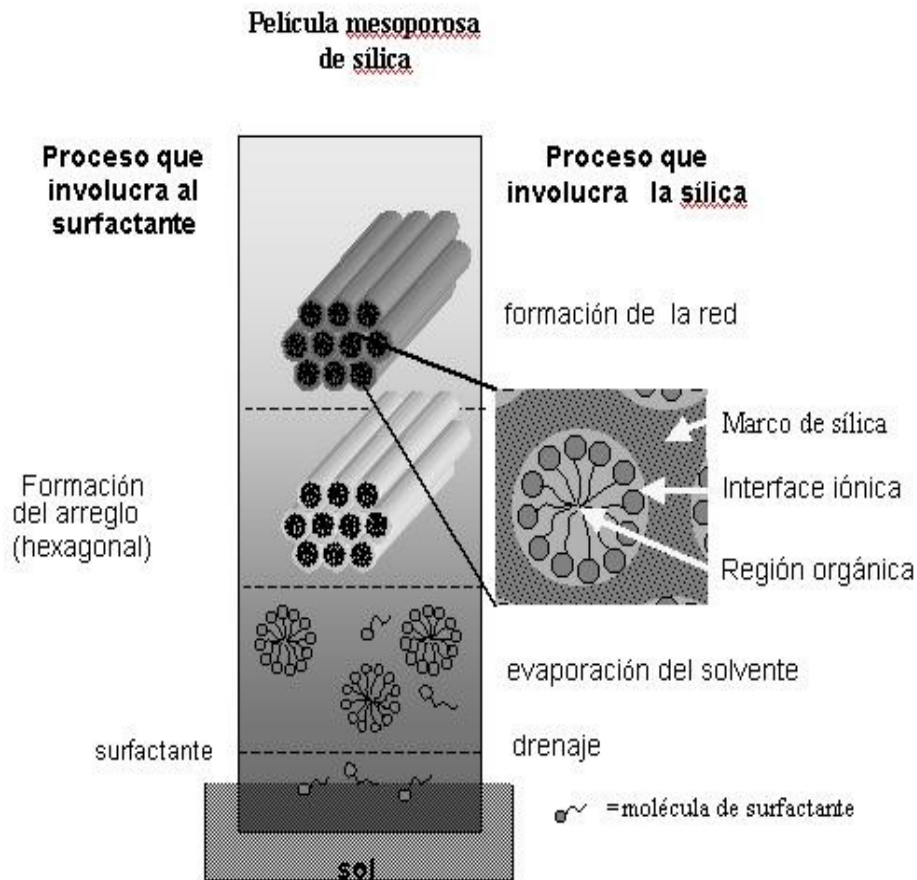


Figura 1.4. Esquema que muestra el proceso de la formación de la micela durante la deposición de la película. En la etapa inicial del proceso dip-coating se tiene una solución que contiene todos los componentes que formarán el sólido final.

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 circular. 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 está 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.

### 1.1.3 Surfactantes iónicos

Estudios recientes han sido desarrollados en la preparación de materiales de sílica sol-gel mesoestructurados utilizando los surfactantes como agentes que dirigen la estructura (templado), cambiando la morfología de polvos con partículas de tamaño de micras [12] a películas delgadas continuas [13]. Las películas delgadas mesoestructuradas obtenidas por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) poseen diversas morfologías como hexagonal, cúbica y de láminas (figura 1.5) 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.

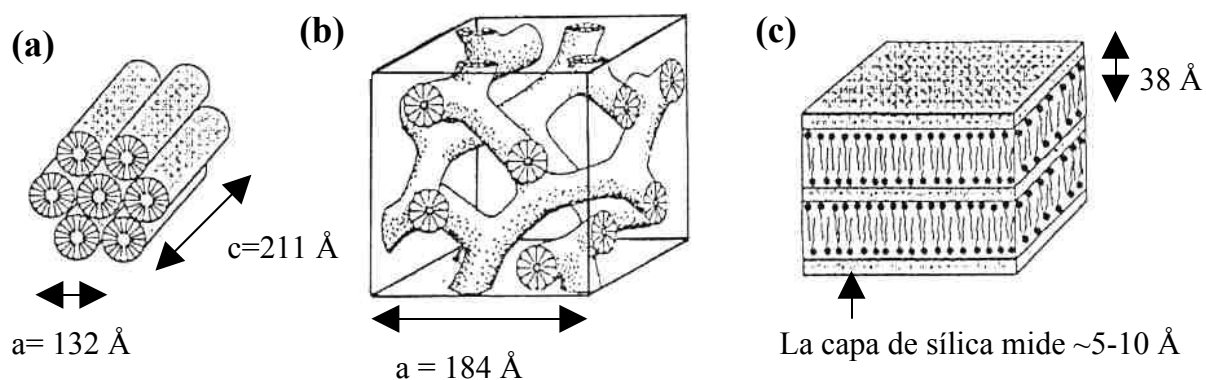


Figura 1.5. Tres tipos de estructura detectadas en las mesofases de sílica-surfactante: (a) hexagonal 3D, (b) cúbica bicontinua,  $Ia3d$ , (c) lamelar.

Las películas mesoestructuradas de óxido de titanio presentan en su patrón de difracción los picos (100), (110) y (200) que caracteriza una estructura hexagonal 2D con parámetros de red  $a_0 = 142 \text{ \AA}$  y  $117 \text{ \AA}$ , respectivamente [14]. Las películas de sílica preparadas con el copolímero en bloque Pluronic F127 poseen una mesoestructura hexagonal 3D ( $P6_3/mmc$ ) con parámetros de red  $a = 132 \text{ \AA}$ ,  $c = 211 \text{ \AA}$  (figura 1.5 a). Usando este mismo copolímero se han producido películas con estructura cúbica con grupo espacial ( $Im3m$ ) con parámetro de red de  $184 \text{ \AA}$  (figura 1.5 b).

El surfactante aniónico SDS produce una estructura lamelar cuando se agrega el 1.5 del peso porcentual a la solución. Las micelas de SDS tienen carga negativa, ya que la parte que consta de los carbonos y azufre (S) es negativa, así que el sodio (Na) es positivo para que las cargas estén balanceadas. Su estructura molecular se ilustra en la figura 1.6, así como su tamaño a escala en los planos que produce. Este modelo de capas representa cómo están ordenados los planos producidos al usar este surfactante.

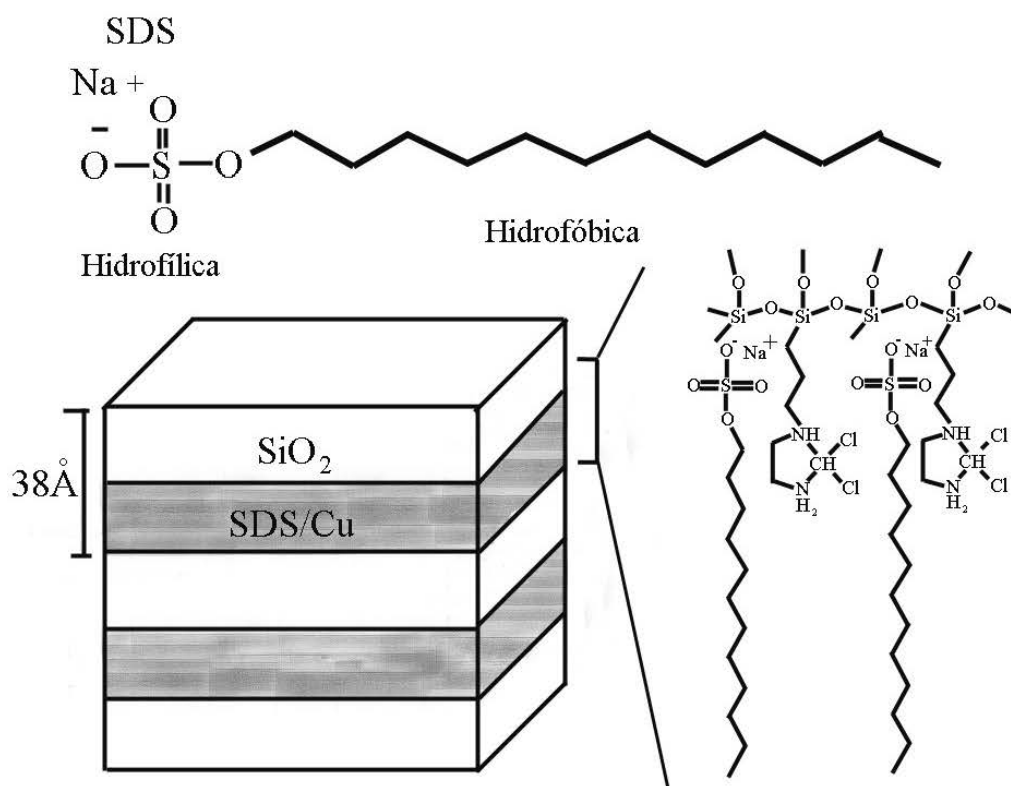


Figura 1.6. (a) Representa la miscela, donde se muestra la forma hidrofílica e hidrofóbica (b) Esquematización de las capas o planos agrupados, se muestra el espesor promedio de  $38 \text{ \AA}$  entre ellas. También se muestra la estructura molecular del Sulfato Dodecil de Sodio (SDS).

El patrón de difracción del surfactante SDS en forma de polvos muy finos, se ilustra en la figura 1.7. Se observan picos muy intensos en los valores  $2(\theta) = 20.31^\circ$ ,  $20.67^\circ$ , y  $21.84^\circ$ , que corresponden a los picos (110), (111), y (200), respectivamente, para la fase cristalina de SDS. Es importante hacer notar que la ausencia de estos picos en el espectro de difracción de una película mesoestructurada con SDS sugiere que los espectros de DRX son producidos por la fase lamelar y no por la estructura cristalina del SDS.

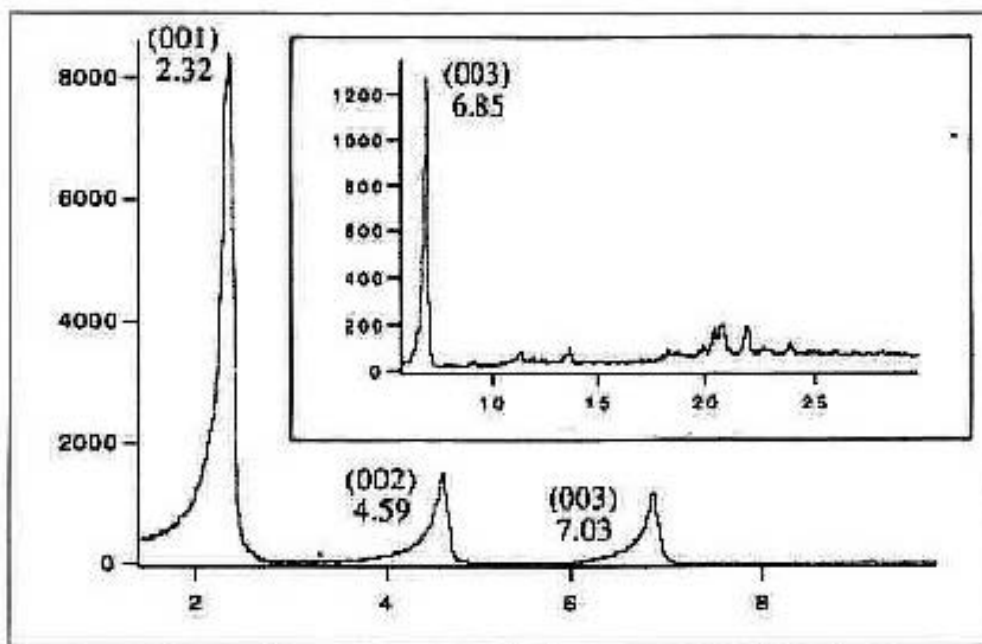


Figura 1.7. Patrón de difracción de rayos X de polvos SDS muy finos para: (a) Ángulo bajo, el recuadro de la figura (b) es una ampliación en la cual se observan otros picos correspondientes a la estructura cristalina del SDS. Y (c) corresponde a ángulo alto

Durante la formación de la fase lamelar en las películas, la interacción entre las moléculas del SDS juega un papel dominante al dirigir la estructuración en las películas. Los silicatos, los cuales forman las capas de sílica en la estructura de la fase lamelar, son bastante fluidos. La polimerización extensa de los silicatos procede después de que se establece la estructura total, así el mecanismo de formación y las fuerzas electrostáticas en la película son muy parecidas a aquellas en los polvos de SDS.

El surfactante catiónico CTAB produce una estructura hexagonal cuando se agrega el [2.5, 3.5] del peso porcentual a la solución y la velocidad de extracción está en el intervalo de 3.55 a 5.9 cm/min. Las micelas del CTAB tienen carga positiva, ya que la parte que consta de los carbonos y nitrógeno (N) es positiva, así que el bromo (Br) es negativo para que las cargas estén balanceadas. A altas concentraciones, otras mesofases aparecen (lamelar y cúbica). 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. 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.



### 1.2.1 Moléculas Push-Pull

Las moléculas orgánicas han tomado importancia como contaminantes de materiales, ya que al material lo proveen de propiedades ópticas y electrónicas interesantes, dándole una eficiencia en sus respuestas optoelectrónicas llegando hacer comparables con la de algunos cristales [15-23].

Las moléculas orgánicas más empleadas en propiedades ópticas y de transporte son aquellas que en su estructura presentan un sistema de enlaces dobles conjugados, es decir, que cada átomo del sistema conjugado presenta un enlace sencillo con otro átomo y a la vez un enlace doble con un átomo distinto del anterior. Este sistema de enlaces dobles conjugados proveen a la molécula de una estructura rígida, de manera que sus átomos se ubican en un solo plano. Los electrones involucrados en los enlaces que se ubican en el plano se conocen como electrones  $\sigma$ , mientras que los electrones cuyo enlace están fuera del plano se conocen como electrones  $\pi$ . Estos electrones  $\pi$  tienen la peculiaridad de encontrarse deslocalizados a lo largo de toda la molécula, ya que se enlazan con los electrones de los átomos vecinos y su energía de enlace es pequeña [24-26].

Dada la estructura rígida y la presencia de los electrones deslocalizados en estas moléculas, suelen considerarse un modelo semiclásico para describir sus propiedades ópticas y electrónicas más nobles. El modelo consiste en considerar un pozo de potencial infinito en el que se encuentran los electrones libres. La longitud del pozo corresponde a la longitud del sistema de enlaces dobles conjugados de la molécula, y se considera a los niveles energéticos permisibles a los electrones como los niveles de las moléculas. Así que la absorción y emisión de luz en el visible quedan descritas por los cambios de los electrones entre los niveles energéticos, y el ancho de energías prohibidas a los electrones quedan determinados por la longitud de la molécula. Este modelo describe adecuadamente a la mayoría de las moléculas que presentan un sistema de enlaces dobles conjugados, y mediante perturbaciones que se hacen al potencial, dependiendo del tipo de molécula de que se trate, la correspondencia entre el modelo y los valores experimentales se vuelven todavía mejor, [24].

Las moléculas push-pull presentan un alto momento dipolar a lo largo de su eje principal, debido a la presencia de grupos donador y aceptor, tal dipolo va del grupo donador al grupo aceptor. Además, a mayor longitud de sistema de enlaces dobles conjugados es mayor el momento dipolar de las moléculas, sin embargo, para las distribuciones geométricas distintas de los enlaces dobles conjugados, el momento dipolar de la molécula es distinto.

## 1.2.2 Molécula Disperse Red 1

Una de las moléculas que se estudian en esta tesis es el DR1 (disperse red 1), cuya fórmula estructural se muestra en la figura 1.8. Nótese que posee un sistema de enlaces dobles conjugados en su región central, que está formado por un par de anillos bencénicos y un grupo azo (-N=N-). En este sistema conjugado la molécula debe de presentar una estructura planar y una nube electrónica a lo largo del todo el plano, pero fuera de éste. Así que este sistema debe de ser el responsable de las propiedades ópticas del DR1 [20], [24], [27]. El grupo azo presenta dos configuraciones estables posibles, conocidas como *trans* y *cis*; ambos dobles enlaces participan en la reacción, como por ejemplo, los cuatro carbonos del butadieno se incorporan a la cadena principal y se forma espontáneamente un nuevo doble enlace entre los carbonos. En este caso, llamado polimerización en posición 1-4, la geometría de la molécula formada será diferente según la posición relativa de los dos carbonos de los extremos (1 y 4). Si quedan en el mismo lado del doble enlace (configuración *cis*), la molécula sufrirá un giro mientras que si quedan en lados opuestos (configuración *trans*), la molécula sigue polimerizando en la misma dirección figura 1.8. Las diferencias entre las dos configuraciones es puramente geométrica, es decir, que se trata de los mismos átomos (isómeros) pero con ubicaciones espaciales distintas, para llevar una molécula de su estado *trans* a su estado *cis* y viceversa, hay que brindarle energía, que en particular puede tratarse de energía luminosa, y si es así se dice que la molécula fotoisomeriza. [20].

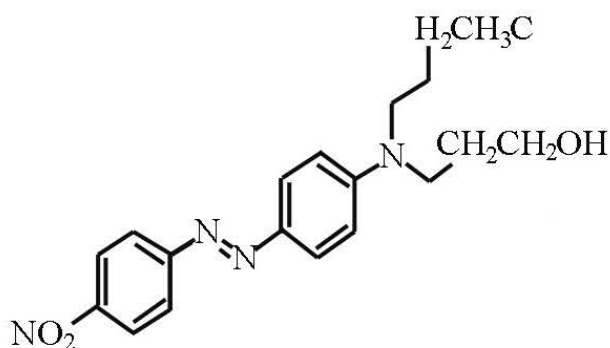


Figura 1.8. Estructura molecular del DR1

En los extremos del sistema de enlaces dobles conjugados de moléculas de DR1, aparece otro grupo de átomos. En uno de los extremos aparece un grupo “donador” ( $CH_2CH_2OH - N - CH_2CH_3$ ) de electrones, mientras que en el otro extremo aparece un grupo “aceptor” ( $NO_2$ ) de electrones. Las moléculas con este tipo de configuración *aceptor-enlaces dobles conjugados-donador* se conoce como molécula de empuje-jalón (push-pull) [31], [32], [28], [29].

Así que la molécula DR1 tienen un momento dipolar distinto para cada configuración *cis* o *trans*.

### 1.2.3 Molécula Rodamina 6G

Las moléculas colorantes son normalmente grandes moléculas orgánicas fluorescentes que contienen un gran número de estructuras cíclicas. El medio activo en un láser de colorante está compuesto por moléculas colorantes disueltas en un líquido, que es normalmente un alcohol. Debido a la interacción de las moléculas colorantes con el disolvente, se produce un ensanchamiento de los niveles de energía vibracional. Por consiguiente se forma un espectro de bandas anchas.

En la figura 1.9, puede verse un ejemplo del espectro de absorción de un colorante común, la Rodamina 6G y en la figura 1.10 se muestra la fórmula estructural de ésta [33].

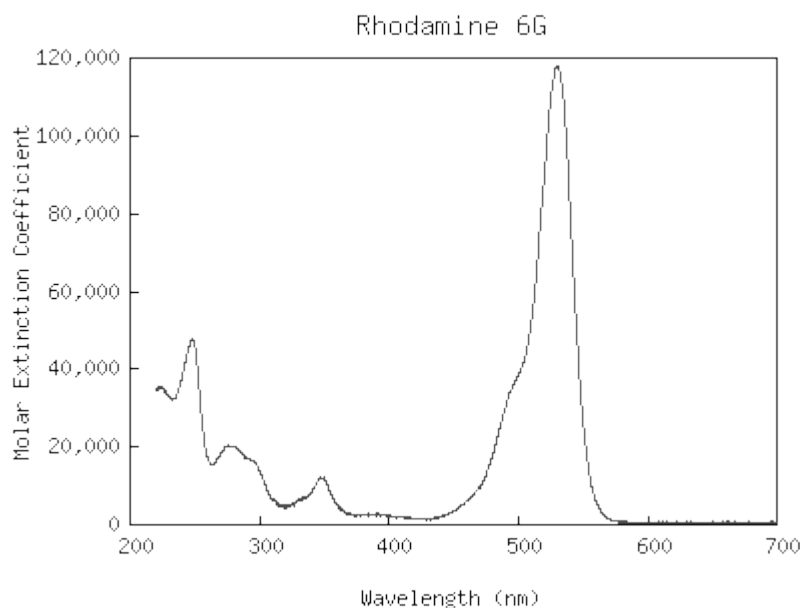


Figura 1.9. Espectro de Absorción de la Rodamina 6G en Metanol.

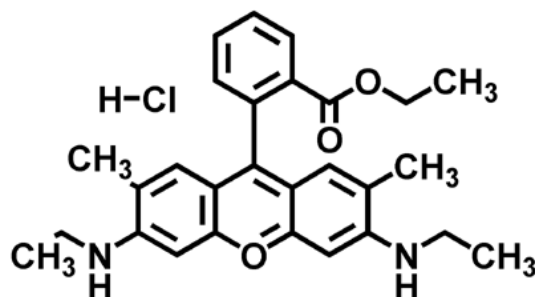


Figura 1.10. Estructura molecular de la rodamina 6G

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

Los compuestos orgánicos son, en general, hidrocarburos y sus derivados. Suelen clasificarse en saturados o no saturados, de los cuales los segundos tienen al menos un enlace doble o triple (como ocurre en los colorantes láser), que les dan características químicas, ópticas, espectroscópicas y electrónicas sumamente especiales; por ejemplo, les permiten absorber luz en la región visible del espectro electromagnético (los colorantes sin enlaces dobles ni triples suelen absorber luz por debajo de los 160 nm., longitud de onda con la cual va asociada una energía capaz de disociar la mayoría de los enlaces químicos).

Los compuestos saturados presentan enlaces  $\sigma$  entre los átomos de carbono. Los enlaces  $\sigma$  se caracterizan por tener simetría rotacional respecto al eje que une a los núcleos de los átomos enlazados. Por su parte, los compuestos insaturados, además de presentar enlaces  $\sigma$ , tienen enlaces  $\pi$ , los cuales se deben al traslape lateral de las funciones de onda de los electrones  $\pi$ , cuya función de onda presenta un nodo en el núcleo de los átomos de carbono y simetría rotacional con respecto de un eje que pase por el núcleo del átomo y perpendicular al único plano que subtienden los enlaces  $\sigma$ .

### 1.3.1 Absorción óptica

El fenómeno de absorción óptica puede ser explicado de forma simple si se toma en cuenta la visión cuántica de la estructura de un material. 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  $\lambda$  es la longitud de onda de estos fotones. Así, un fotón excita un electrón llevándolo al estado  $E_2$ , siendo él mismo absorbido por el átomo para cumplir con la conservación de la energía. Cuando el modelo se extiende para describir el comportamiento de moléculas poliatómicas, las complicaciones necesarias hacen difícil un tratamiento tan simplificado.

La absorbancia de un material es el reflejo del proceso de absorción, y se define con la siguiente ecuación [19]:

$$A = \log I_1/I \quad (1.5)$$

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 1.11 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 1.12, la reflexión ocurre en las dos interfaces aire/pared y en las otras dos interfaces pared/solución.

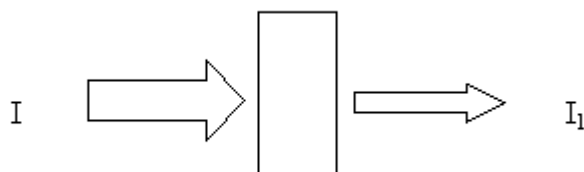


Figura 1.11. Atenuación de un haz de radiación por un material que absorbe.

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:

$$A = \log(I_{\text{solvente}}/I_{\text{solución}}) \approx \log I_1/I \quad (1.6)$$

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, en el caso de moléculas orgánicas se ha llamado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) al estado de mayor energía que se encuentre ocupado por los electrones y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) al estado de menor energía que se halle desocupado. 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.

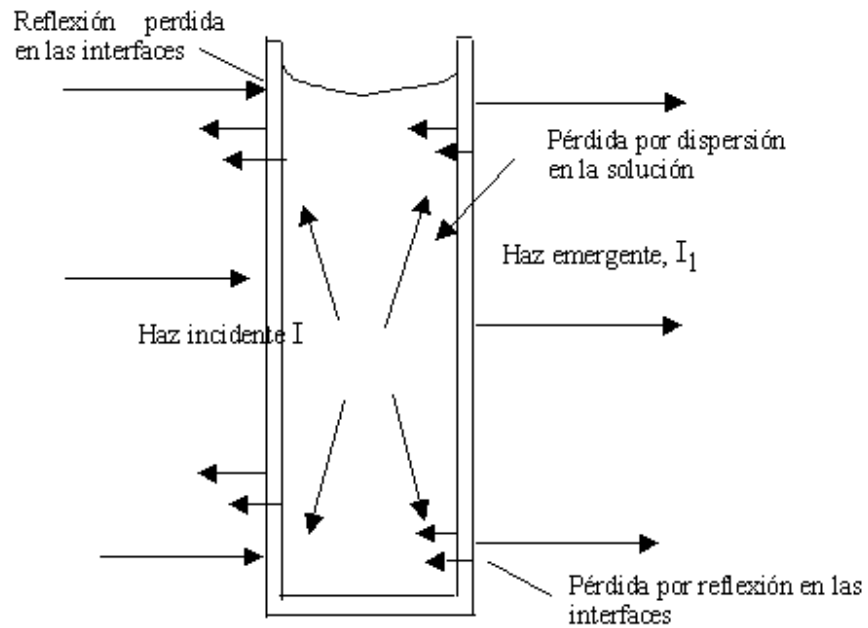


Figura 1.12 Pérdidas por reflexión y dispersión.

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 1.13b; los fotones involucrados son absorbidos.

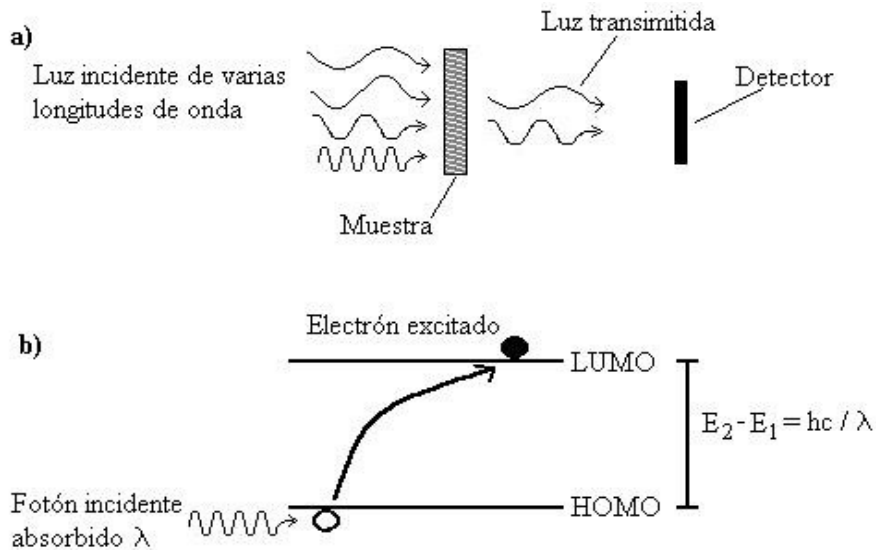


Figura 1.13. a) Un espectrofotómetro detecta la radiación electromagnética que atraviesa una muestra de un material determinado, infiriendo así las longitudes de onda que son absorbidas por él. b) La incidencia de luz sobre un material orgánico puede excitar los electrones en sus moléculas, llevándolos 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 [34,35], la cual está dada por:

$$I = I_0(1-R)^2 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.7)$$

donde  $I_1 = I_0(1-R^2)$  (con  $R$  el coeficiente de reflexión del material) es la intensidad de la luz que logra penetrar en la muestra,  $d$  es la distancia recorrida por la onda electromagnética dentro de ella y  $\alpha(\lambda)$  es su *coeficiente de absorción óptica*.

La razón entre la intensidad  $I_1$  que penetra en el material y la intensidad  $I$  que se observa después de recorrida una distancia  $d$  es un parámetro que revela la cantidad de luz absorbida por el objeto iluminado. La *densidad óptica* (*O.D.*) es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala. Puede entonces verse fácilmente que la densidad óptica está dada por

$$O.D. = \log_{10} \left( \frac{I_1}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (1.8)$$

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  $\alpha$  se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación 1.8;  $\alpha$  queda dado por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.9)$$

En la figura 1.14 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.

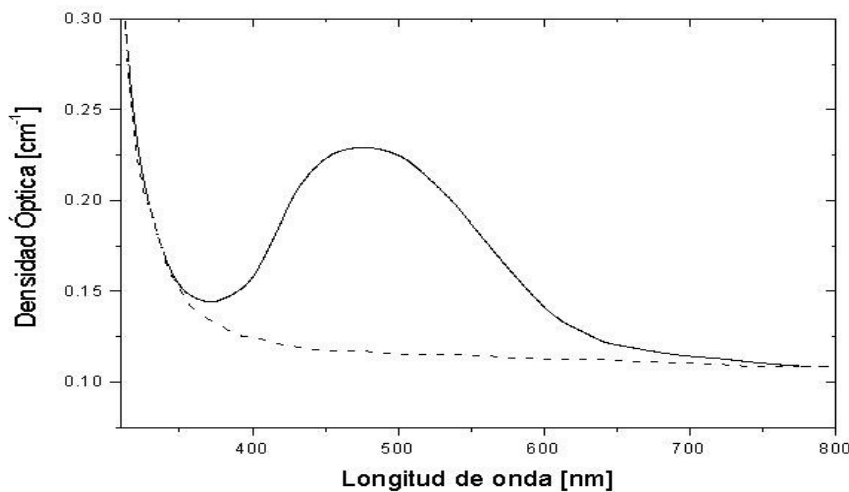


Figura 1.14. Espectro de absorción típico de una película delgada contaminada con DR1 y carbazol sobre un sustrato de vidrio. Las línea sólida es el espectro del sistema película sustrato. La línea punteada es el espectro del sustrato.

Mientras la línea sólida en la figura 1.14 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 (1.9), hallándose así el coeficiente de absorción  $\alpha$  para la longitud de onda de interés.

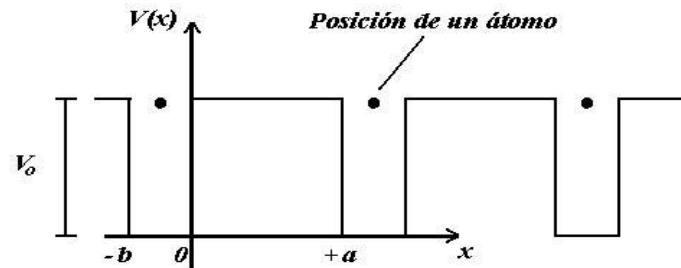
### 1.3.2 Proceso de conducción. Modelo de bandas.

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 en átomo a través del sólido, dando lugar a fenómenos de transporte eléctrico observables físicamente: la corriente eléctrica. Son estos electrones energéticos quienes determinan la forma en que el transporte de carga tiene lugar en un material particular, siendo por lo tanto de primera importancia conocer el comportamiento de un electrón en presencia de un campo periódico cristalino. Este comportamiento puede hallarse al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el potencial  $V(x)$  debido a la distribución periódica de los átomos,

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0 \quad (1.10)$$



Donde  $\psi$  es una función utilizada para predecir el comportamiento del electrón,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m_0$  es la masa de un electrón libre,  $E$  es la energía total del electrón y  $V$  es el potencial de confinamiento del electrón [36]. En sólidos reales la forma del potencial  $V(x)$  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 1.15.



La solución de la ecuación de Schrödinger para esta configuración, con la aplicación de Figura 1.15. Potencial Kronig-Penney para la modelación de un sólido cristalino

las condiciones de frontera apropiadas llevan a la condición

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh\alpha a \sin\beta b + \cosh\alpha a \cos\beta b = \cos k(a+b) \quad (1.11)$$

con  $\alpha = [2m_0(V_0 - E) / \hbar^2]^{1/2}$ ,  $\beta = (2m_0E / \hbar^2)^{1/2}$  y  $k$  la magnitud del vector de onda de Bloch [37]. Al observar la ecuación 1.11 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  $\alpha$  y  $\beta$  están prohibidos si 1.11 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 1.16 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*.

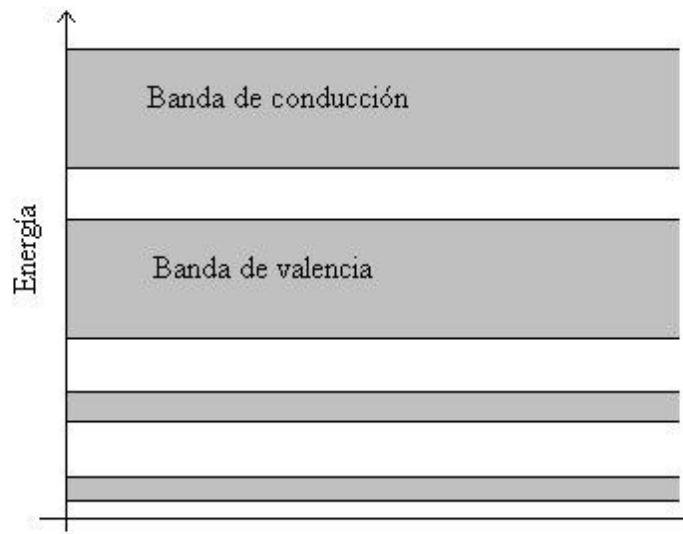


Figura 1.16. Representación de la estructura de bandas para la energía de un electrón en un arreglo cristalino de átomos. La banda de valencia es la última banda llena de electrones. La siguiente se conoce como banda de conducción.

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

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.12)$$

donde  $q$  es la carga elemental,  $n$  y  $p$  son las densidades (número de partículas por unidad de volumen) de electrones y huecos respectivamente, y  $\mu_p$  y  $\mu_n$  son las movilidades, también respectivamente, de ambos portadores.

### 1.3.3 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 [38]. 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 [38]:

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 impurezas aceptoras 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  $\pi$ . Los orbitales  $\pi$  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  $\pi$ , que proviene del traslape lateral de dos funciones de onda  $p_z$  [39]. 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  $\pi$  son direccionales y, como resultado, la integral que da la probabilidad de ocurrencia de saltos es altamente anisotrópica, siendo máxima cuando dos orbitales vecinos hacen buen contacto. 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 [37].

### 1.3.4 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 [39]. 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 [40] 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 [41-45].

En oscuridad la conductividad eléctrica está dada por la ecuación,

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.13)$$

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

$$\sigma_{ph} = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (1.14)$$

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 1.17.

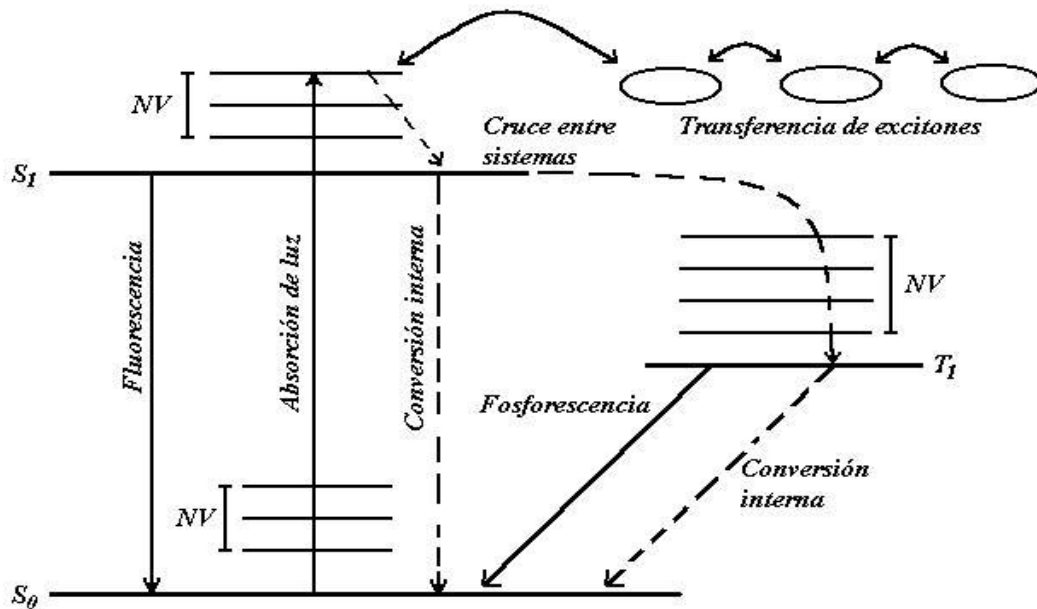


Figura 1.17. Diagrama de niveles de energía en el que se muestran las transiciones producidas por la absorción de luz y los distintos modos en que los estados excitados resultantes pueden ser desactivados. Aquí,  $S_0$  es el estado base,  $S_1$  el primer estado de singulete excitado,  $T_1$  el primer estado de triplete excitado y  $NV$  indica los niveles vibracionales.

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

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

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q[Q]} \quad (1.15)$$

donde  $k_{ph}$  es la tasa de producción de portadores,  $k_n$  la de procesos de desactivación no radiativos,  $k_{isc}$  la de transiciones al estado triplete,  $k_q$  la razón de procesos de captura de portadores y  $Q$  la concentración de centros de captura. Se sabe que  $\phi$  depende del coeficiente de absorción, de la temperatura y del campo eléctrico aplicado [39].

Tomando en cuenta estos conceptos, es posible describir el transporte de carga en materiales aislantes por la ecuación 1.16, que expresa la densidad de corriente  $J$  observada bajo el efecto de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda  $\lambda$ . El primer término de 1.16 es el transporte por efecto fotovoltaico, el segundo es la conductividad en la oscuridad y el tercero es la fotoconductividad propiamente dicha:

$$J = \frac{q\phi l_o}{hv} \alpha I + \left( qn_o\mu + \frac{q\phi\mu\tau}{hv} \alpha I \right) E \quad (1.16)$$

$I$  es la intensidad de la iluminación (cuya energía es  $hv = hc/\lambda$ ),  $\phi$  es la eficiencia cuántica para excitar un portador libre,  $\mu$  es la movilidad de los portadores,  $E$  es el campo eléctrico aplicado,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción para una longitud de onda dada,  $\tau$  el tiempo de vida media de los portadores excitados,  $n_o$  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  $\phi l_o$  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 de la densidad de corriente  $J$  en función del campo eléctrico  $E$  en oscuridad y bajo iluminación (iluminación de longitud de onda e intensidad conocida), despejando directamente de la ecuación 1.16 se llega a las siguientes expresiones para  $\phi l_o$  y  $\phi\mu\tau$ .

$$\phi I_0 = (b_i - b_d) \frac{hc}{q\alpha \lambda I} \quad (1.17)$$

$$\phi \mu \tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{q\alpha \lambda I} \quad (1.18)$$

donde  $b_d$  y  $b_i$  son las ordenadas al origen de las rectas experimentales de la densidad de  $J$  en función del campo eléctrico  $E$  en oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, y  $m_d$  y  $m_i$  son las pendientes de tales rectas. Se vuelve claro el hecho de que  $\phi I_0$  es proporcional a la diferencia entre la ordenada al origen en oscuridad y la ordenada bajo iluminación ( $b_d - b_i$ ). Que  $\phi \mu \tau$  lo es a la diferencia entre la pendiente en oscuridad y la pendiente bajo iluminación ( $m_d - m_i$ ). Se concluye que  $\phi I_0$  guarda estrecha relación con el carácter fotovoltaico del material (una ordenada al origen bajo iluminación distinta de cero es la manifestación de un efecto fotovoltaico), mientras  $\phi \mu \tau$  depende de sus propiedades fotoconductoras (una pendiente bajo iluminación mayor a la observada en oscuridad indica un aumento de la conductividad en presencia de luz). Así, la magnitud de ambos parámetros revela qué tan fotovoltaico / fotoconductor es el sistema bajo estudio.

### 1.3.5 Rectificación

Un rectificador es un dispositivo que permite la conducción en sólo una dirección. En un circuito, esto puede causar un cambio de encendido a apagado si la polaridad de entrada del voltaje es cambiada. La función principal de este dispositivo es análogo al efecto que se produce en una válvula. Cuando dos rectificadores son combinados en una configuración *back-to-back*, se puede formar un transistor. Los rectificadores eléctricos más comunes están basados en el empleo de la unión p-n [46]. Su rectificación puede ser explicada por la difusión y el flujo de dos clases de portadores en el interfaz de la unión. Actualmente, esta clase de tecnología de semiconductores convencionales limita el tamaño del silicio o el arseniuro de galio en dispositivos que logran tener dimensiones por encima de los 100 nm [47]. Sin embargo, la industria de los semiconductores ha visto una tendencia de miniaturización notable, que debería animar a realizar muchas revoluciones científicas y tecnológicas e innovaciones.

Un nuevo modelo de rectificador molecular ha sido propuesto por Aviram-Ratner en 1974 [48]. Ellos describieron el mecanismo de un rectificador molecular que consiste en un sistema  $\pi$ -donor y un sistema  $\pi$ -aceptor, unidos a través de una ligadura  $\sigma$ . En su modelo, una molécula asimétrica D- $\sigma$ -A; donde un lado contiene a un donante de electrones D, y otro lado un aceptor de electrones A, puede funcionar como un rectificador a escala nanométrica cuando se colocan entre dos electrodos metálicos. Específicamente, la corriente que fluye por la molécula tiene la característica esencial de un rectificador.

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

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

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

Los electrones de los enlaces  $\pi$  contribuyen menos a la energía de unión de los átomos, lo cual les permite tener una distribución de probabilidad definida en gran parte de la molécula con enlaces dobles conjugados.

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

Hasta ahora, en la literatura se han reportado tres tipos de rectificadores moleculares:

- i) Moléculas D- $\sigma$ -A: estas son moléculas con un puente  $\sigma$  entre el donador el aceptor, como lo propuso Averam-Ratner
- ii) Moléculas D- $\pi$ -A: aquí el puente es tan solo un sistema  $\pi$  conjugado (ligaduras no saturadas alternando ligaduras simples con ligaduras dobles) y el donador y aceptor están unidos fuertemente por un sistema  $\pi$ . A este tipo de molécula se le llama zwitterionica.
- iii) Moléculas con sólo un sistema  $\pi$ , la cual puede ser asimétrica con respecto a los dos electrodos externos, como se muestra en la figura 1.1.8 [1]



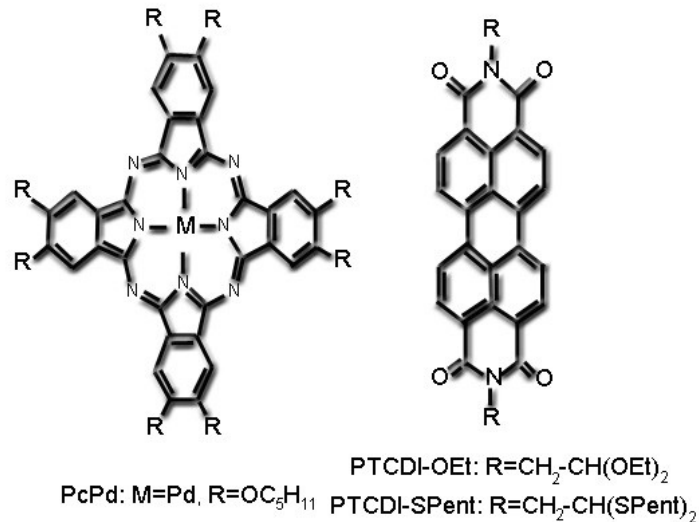


Fig.1.18 Ejemplo de una molécula con un solo sistema  $\pi$ -conjugado, la cual podría ser usada en una molécula rectificadora.

El esquema del nivel energético y las características esperadas de corriente-voltaje para un diodo que consiste en una sola molécula  $\pi$ -conjugada entre electrodos externos se muestra en fig. 1.19. En este punto, es importante notar que el dispositivo molecular nunca es una molécula sola, es el sistema de la molécula con electrodos positivos. En fig. 1.19 la característica asimétrica de corriente-voltaje proviene del hecho de que el voltaje de tendencia no sólo cambia el nivel de Fermi de los electrodos sino también el potencial de la posición de la molécula.

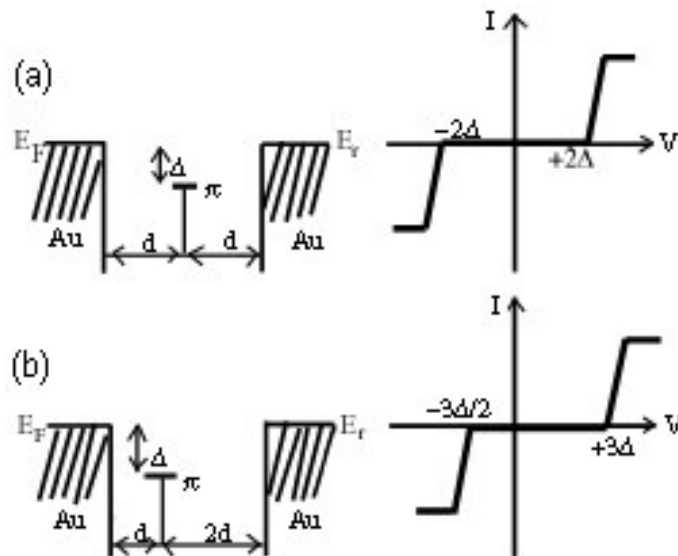


Fig. 1.19 a) El caso Simétrico con la distancia  $d$  entre electrodos igual para los dos electrodos. (b) El caso Asimétrico con la distancia  $d$  a un electrodo,  $2d$  a el otro.

El rectificador molecular, consiste, en una molécula  $\pi$ -conjugada entre electrodos metálicos. Nivel esquemático y características esperadas de corriente-voltaje.  $\Delta$  es la diferencia de energía para el orbital  $\pi$  de la molécula al nivel de Fermi del electrodo. Este cambio es más grande si la molécula está más cerca al electrodo [49]. Consecuentemente, la resonancia ocurre en un voltaje más bajo si los electrones tunelean del electrodo lejano hacia la molécula. A menudo se pregunta qué tanta corriente puede pasar por una molécula sin destruirla por calor de joule. Especialmente con respecto a esta pregunta es importante el aspecto del sistema: molécula y electrodos positivos. Mientras el tunelaje sea elástico (los modos internos en la molécula no son tomados en cuenta) la energía se disipa en los electrodos, no en la molécula. En la figura 20. se muestran las posibles características de rectificadores moleculares publicadas en la literatura.

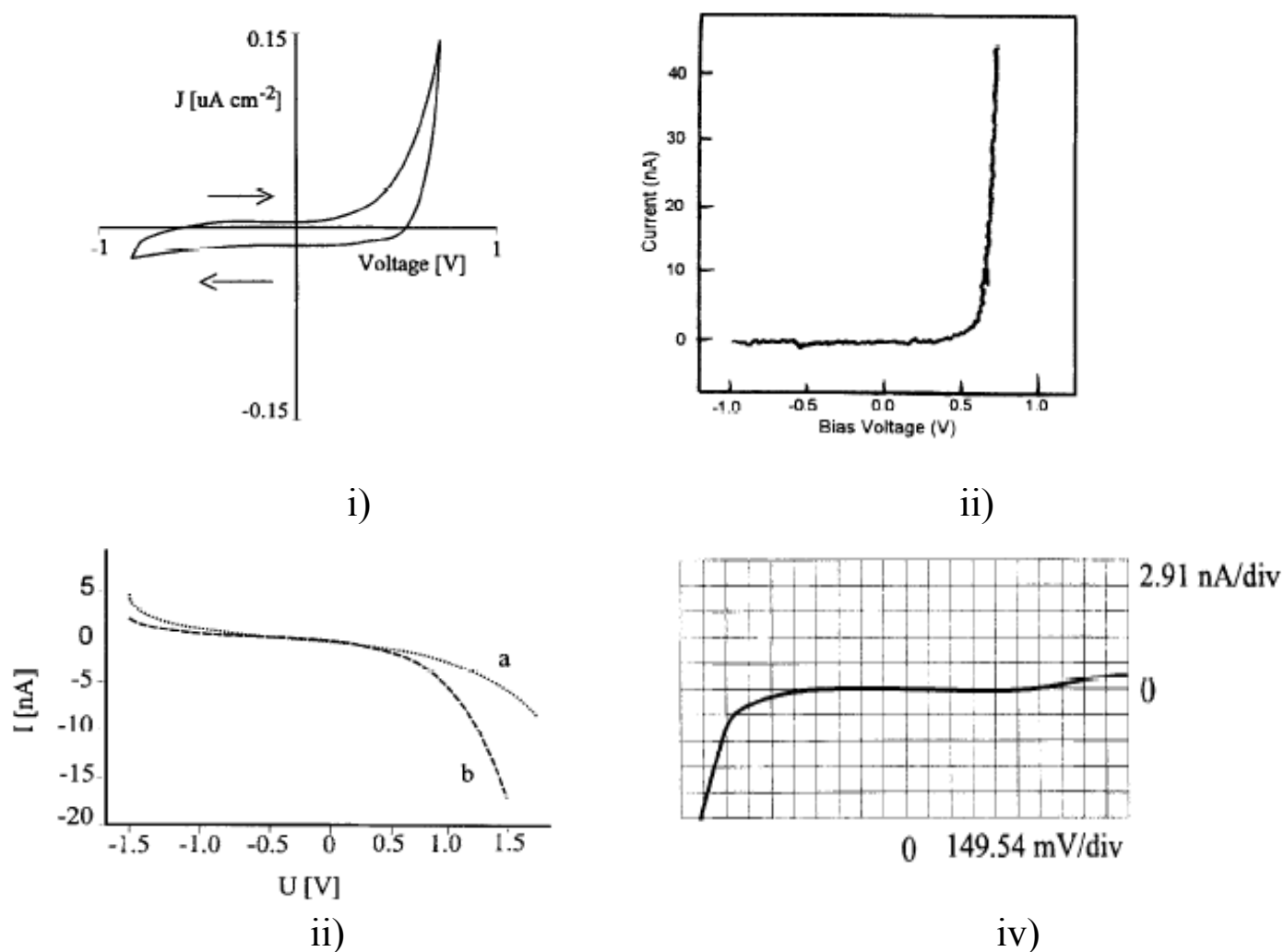


Figura 20. i) Rectificación de películas delgadas con moléculas zwitterionicas con electrodos planos. ii) Rectificación poscaracterísticas de tuneleo de fulerenos C-60 entre puntas de STM y grafito. iii) Rectificación con coronenos entre puntas de STM y grafito (a) curva experimental con cadenas de alquilos inertes, (b) curva de características asimétricas sí la extremidad es excedente a la parte de la molécula  $\pi$ -conjugada. iv) Rectificación con moléculas zwitterionicas con excedentes de STM y grafito.

## **2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

## 2.1 Procedimiento experimental

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales, material y equipo utilizados para el estudio de la rectificación que se genera en las películas cuando son polarizadas por un campo eléctrico externo

Se preparó, por la vía solgel, una serie de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  moldeadas con el tensoactivo CTAB dándoles una estructura hexagonal o de tubos a cada película, contaminadas con Rodamina 6G al 3.5 del peso porcentual. en la Universidad de California (UCLA) por la Dra. Guadalupe Valverde De igual manera se prepararon otra serie de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  por el Dr Alfredo Franco Pérez en el laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física de la UNAM, con una proporción de 1:20 del surfactante iónico SDS, dándoles este último una estructura lamelar a estas películas. Cabe mencionar que la deposición de las películas se hicieron en un sustrato de vidrio (porta objetos).

Antes de empezar con la fase experimental, 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.

## 2.2 Absorción óptica

Como se mencionó en el capítulo 1.2.1, las moléculas de DR1 presentan electrones  $\pi$ , que están ubicadas fuera del plano determinado por los átomos de la molécula, pero distribuidas a lo largo de toda la molécula y son los responsables de la absorción óptica de la molécula en la región visible del espectro electromagnético. Este mismo efecto se produce por las moléculas de rodamina 6G. Mediante la absorción óptica es posible determinar qué tan ordenadas están las moléculas en las películas nanoestructuradas.

La medición experimental que se hace sobre las películas es macroscópica, es decir, se mide la absorbancia en todo el material. Para medir la absorbancia de las películas se empleó un espectrofotómetro Thermo Spectronic Génesis 2. El Génesis 2 cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, dos lámparas, una de Deuterio para la iluminación en longitudes de onda del ultravioleta y una de Tungsteno para la iluminación en longitudes de onda del visible (el intervalo de longitudes de onda que barre el espectro fotométrico se encuentra en los 200 nm a los 900 nm), también, cuenta con un fotodetector para determinar las longitudes de onda que logran pasar a través de una muestra (ver figura 2.1).

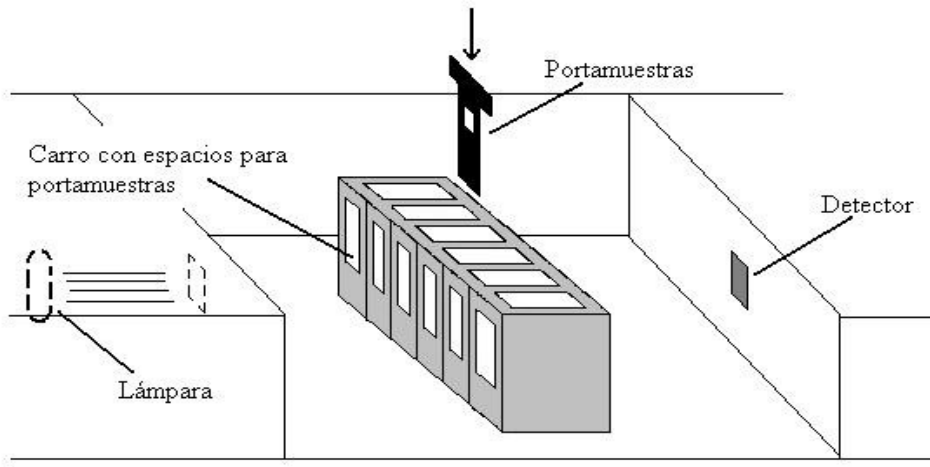


Figura 2.1. Esquema del espectrofotómetro Thermo Génesis 2. La muestra es colocada en el portamuestras y este en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite luz en las longitudes de onda deseadas y el detector en el otro extremo registra la radiación que no ha sido absorbida.

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 (winspec versión 1.23) que controla el aparato, solicita se tome un espectro de referencia. Para la referencia se utilizó un sustrato de vidrio que previamente fue limpiado con disolventes como el alcohol etílico y acetona para eliminar impurezas que puedan modificar el espectro de absorción que se tomara como referencia para obtener el espectro de absorción de la película estudiada. Esta referencia se toma en uno de los espacios vacíos del carro, y una vez obtenida, se procede a obtener el espectro de absorción de la película.

## 2.3 Polarización

La preparación de las películas sol-gel no ordena a las moléculas orgánicas en dirección preferencial, por lo que es necesario ordenarlas por otra vía una vez que el material esté formado.

La forma a través de la que se puede orientar a las moléculas de las películas antes mencionadas es por el método de polarización. Esta técnica consiste en aplicar un campo eléctrico intenso de forma paralela a la película, de tal manera que las moléculas tiendan alinear su momento dipolar con el campo aplicado.

El dispositivo utilizado para la polarización consiste en una placa metálica que está unida a una resistencia calefactora con la que se aumenta la temperatura hasta los 120 °C, con la finalidad de aumentar la movilidad de las moléculas en la película (no se debe exceder más de los 120 °C para evitar dañar las moléculas orgánicas); este dispositivo también cuenta con una fuente de alto voltaje que se utiliza para aplicar el campo eléctrico sobre la muestra.

El procedimiento que se siguió para la polarización de las películas, consistió en poner la muestra sobre la platina de tal forma que los electrodos de la muestra queden hacia arriba, y se evitó el contacto de los electrodos con algún metal. Los electrodos son conectados con cables con caimán a la fuente de alto voltaje y sujetados estos de tal forma que se evite su acercamiento o contacto.

Una vez colocada la muestra en el dispositivo de polarización, es necesario elevar la temperatura de la platina hasta los 120 °C, la temperatura se mide mediante un termopar que está contruido con aleaciones, cromel y alumel, está conectado en la platina y un multímetro que nos dará el voltaje generado según cambie la temperatura de la platina. Se debe aclarar que después de un tiempo, la muestra colocada sobre la platina alcanzará un equilibrio térmico con la platina, por lo que se toma la temperatura en la platina, como también, para evitar problemas de arcos eléctricos cuando se este polarizando la muestra. Para estos fines, la temperatura que registramos es por medio de tablas que nos da la relación voltaje temperatura y es tomada a temperatura ambiente; estas tablas son proporcionadas por el distribuidor para este tipo de termopares, que son calibrados tomando referencias a bajas temperaturas. Después de haber elevado la temperatura y aumentar la movilidad de las moléculas en la película, se aplica el campo eléctrico elevando el voltaje sobre los electrodos; este aumento de la tensión es llevado hasta antes de que exista ruptura eléctrica entre los electrodos de la película, la cual es de aproximadamente de 3.7 kV ( la ruptura puede variar de acuerdo a la distancia en la cual se encuentren los electrodos entre sí, o qué tan cerca se encuentren éstos de la placa de platina). Ya que ha transcurrido el tiempo elegido de polarización, sin quitar el campo eléctrico, se desconecta la alimentación de la resistencia de calentamiento para enfriar la platina. Las moléculas de la muestra disminuyen su movilidad y quedan polarizadas de acuerdo al campo eléctrico que se les aplicó. Cuando la temperatura de la muestra llega a temperatura ambiente, se quita el campo eléctrico y así se obtiene una polarización permanente en la muestra y se procede a medir la fotoconductividad, ver figura 2.2.

Los tiempos de polarización empleados para la muestra que contienen DR1 fueron de 0, 15, 22, 30 y 60 minutos; y para las que contienen Rodamina 6G fueron 0, 10, 20 y 30 minutos, mismos tiempos que se emplearon para la muestra comparativa de DR1 sin estructura. Cabe mencionar, que para cada polarización se tomaron los espectros de absorción y de esa forma es posible conocer el parámetro de absorción óptica ( $\alpha$ ).

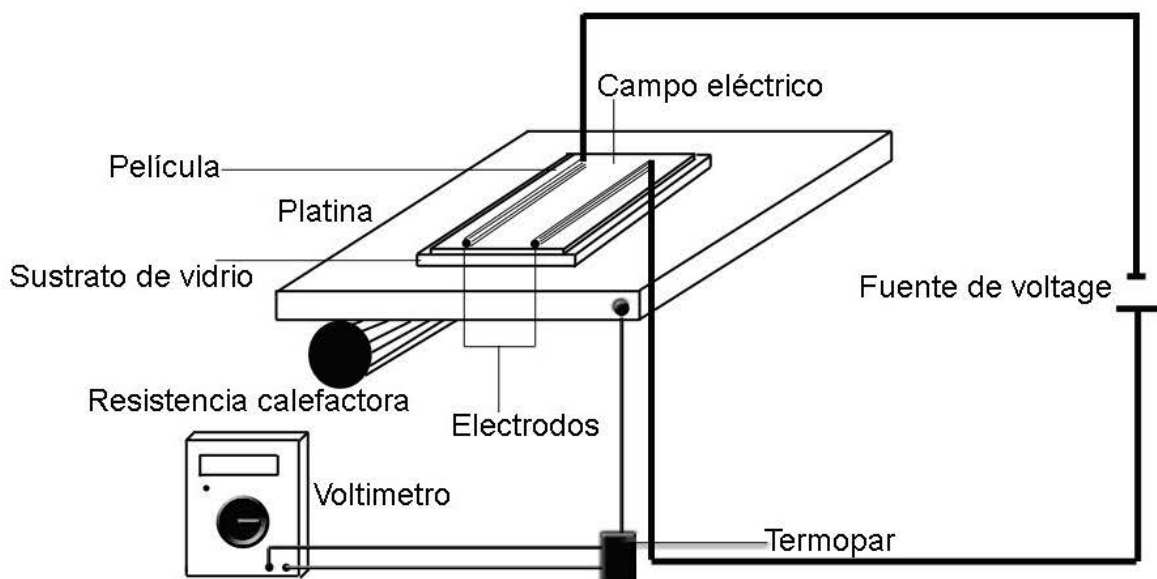


Figura 2.2 Dispositivo de polarización de las muestras.

## 2.4 Fotoconductividad

Para medir las corrientes en la oscuridad y bajo iluminación en función del campo aplicado, se utilizó un criostato con ventana de cuarzo en el que se introduce la muestra y se hace vacío. Dicho vacío es realizado 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 Balzer 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 con una corriente de 0.5 mA. La corriente producida en la muestra se midió con un electrómetro digital Keithley modelo 642. 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 de iluminación, en particular, por ejemplo aquella para la cual absorbe la muestra. 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, se colocó una lente convergente entre la ventana del criostato y el monocromador para colimar la luz. En la figura 2.3 se muestra este dispositivo experimental.

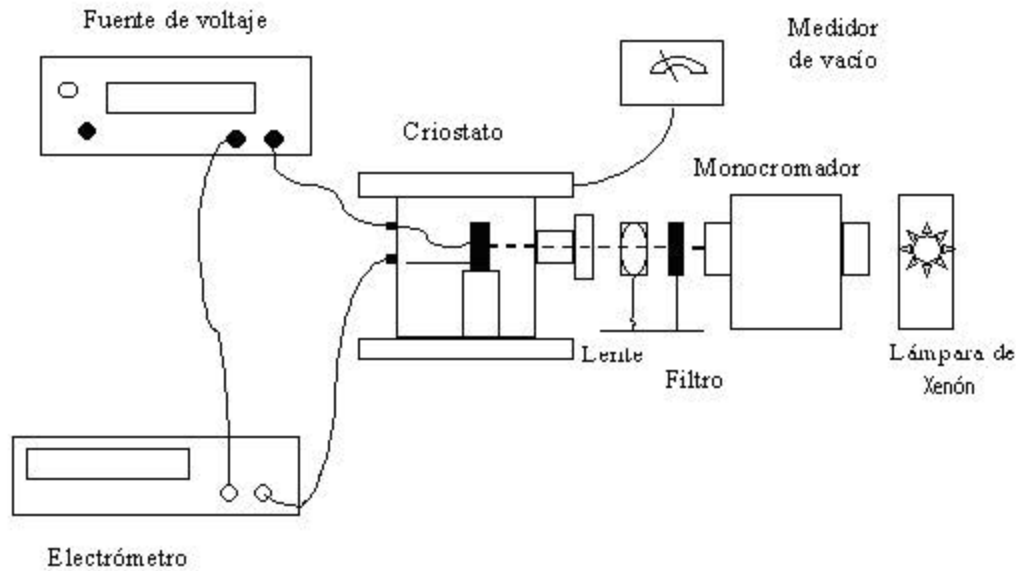


Fig. 2.3 Dispositivo experimental para el análisis de la fotoconductividad.

Las longitudes de onda con las que se trabaja en la fotoconductividad son aquellas en las cuales la muestra tiene mayor absorción óptica. Estas se obtienen del espectro de absorción que previamente se ha tomado.

La muestra se coloca en un dispositivo dentro del criostato, éste último consta de dos placas para sujetar la muestra y ésta se encuentre en posición vertical, así mismo debemos conseguir 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 ser iluminada. El criostato cuenta con 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 señal. En la figura 2.4 se presentan los detalles del interior del criostato.



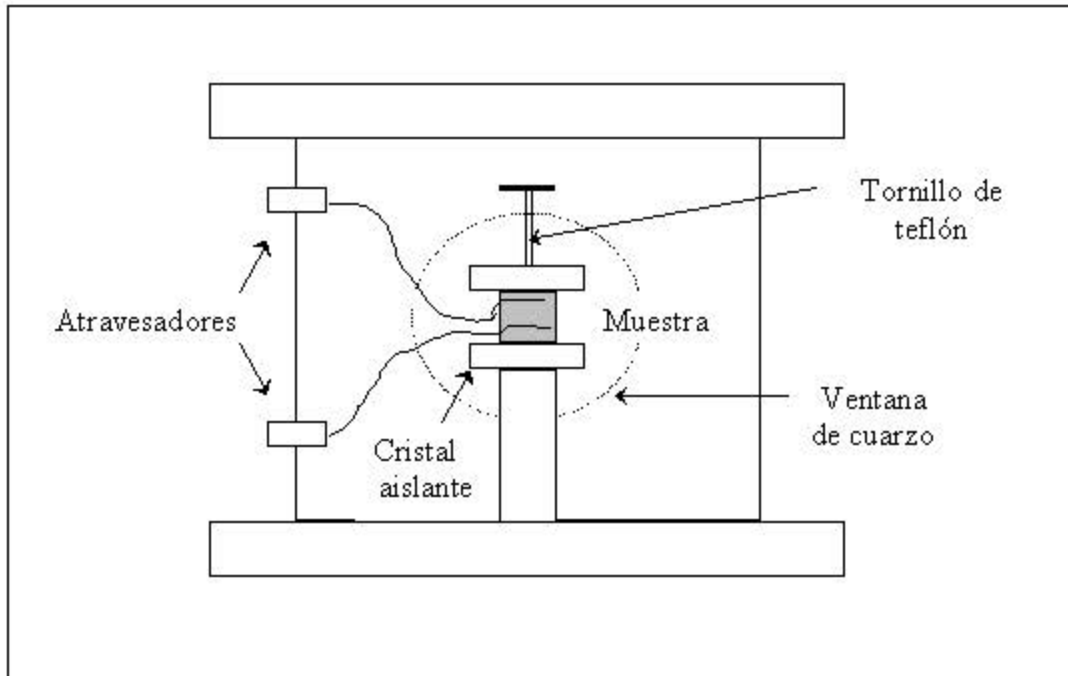


Figura 2.4. Interior del criostato.

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 0 Volts (V) 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 100V, 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 200, 300 y 400V, obteniéndose al final una serie de parejas ordenadas (voltaje aplicado, corriente estacionaria detectada). Acto seguido, se baja el voltaje a 0V para cambiar la polaridad de los electrodos. Una vez obtenido los datos en la fase oscura, se vuelve a cambiar los electrodos para tener la polaridad que se tenía al iniciar el experimento y así empezar con el procedimiento, pero ahora la muestra es iluminada, a través de la ventana del criostato, con la longitud de onda  $\lambda=515\text{nm}$ . Al terminar y haber apagado todo el equipo, se saca la muestra del criostato para llevarla al dispositivo que polarizará la muestra. Una vez polarizada la muestra al tiempo deseado se toma su espectro de absorción y nuevamente es llevada al laboratorio de fotoconductividad para meterla al criostato y realizar de nuevo los experimentos.

Los datos referentes a la oscuridad y a cada longitud de onda fueron tabulados y graficados obteniendo líneas rectas para todas las películas con la misma estructura.

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 2.5.

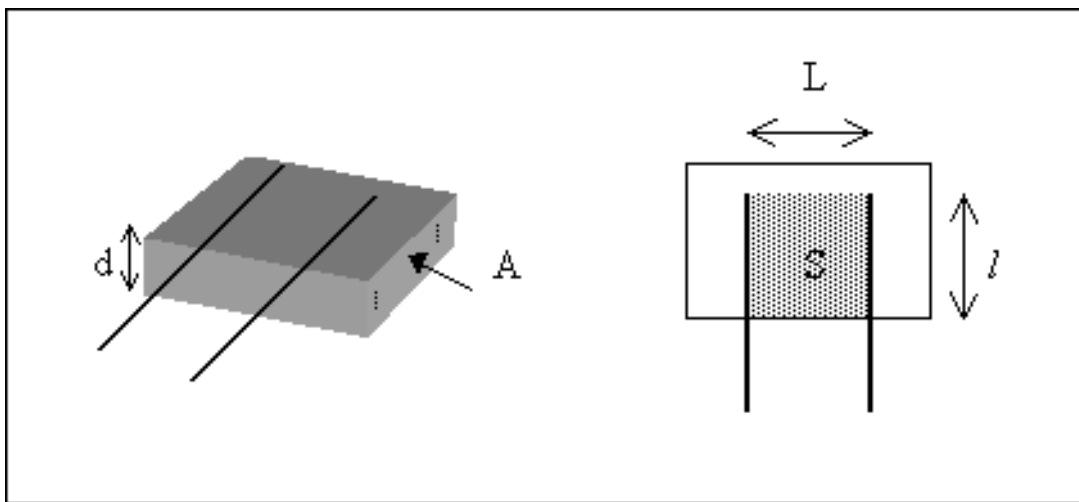


Figura 2.5 Dimensiones de las muestras.

### **3. RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES**

En este capítulo se muestra un estudio de los resultados que se obtuvieron en fotoconductividad para muestras estructuradas y algunas comparaciones de su probable rectificación con muestras amorfas teniendo el mismo tipo de surfactante.

Como fue mencionado anteriormente, las películas sol-gel de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  y  $\text{SiO}_2\text{:Rh 6G}$  están compuestas de una red polimérica inorgánica y estructurada de dióxido de silicio. Esta red forma poros en las que se ubican las moléculas contaminantes de DR1 dentro de la película estructurada por el surfactante iónico, de tal forma que la red polimérica, y con ella los poros se distribuyen de manera ordenada dentro del material, dando lugar a la aparición de poros con una geometría bien definida.

La aplicación de un campo eléctrico intenso sobre el material provoca un ordenamiento de moléculas con un alto momento dipolar, como es el caso del DR1. Las moléculas de DR1 de la película rotan ante la presencia del campo eléctrico externo, mas no se desplazan, pues están restringidas a permanecer dentro de los poros. Lo mismo sucede con las moléculas de rodamina 6G.

Los cambios que se presentan en la absorción óptica y en la fotoconductividad de las películas  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  y  $\text{SiO}_2\text{:Rh 6G}$  debido a la polarización no están bien descritos hasta el momento, pero sí está claro que son consecuencia del ordenamiento de las moléculas orgánicas de las películas, que provocarían consecuentemente un tipo de rectificación debido a los dipolos formados en el material, de tal forma que se pudiera observar una mejor conducción a favor del sentido de orientación de dichos dipolos, y una menor conducción de corriente en el sentido opuesto a la polarización del material.

En la siguiente sección se presenta una descripción del comportamiento en la conducción de DR1 y Rh 6G en el material cuando se polariza aplicándole un campo eléctrico externo, y sus consecuencias en la absorción óptica, en la fotoconductividad, y también en la rectificación que se produce para distintos tiempos de polarización; así como una comparación de dicha rectificación con resultados experimentales de películas estructuradas y amorfas.

Los datos que se obtuvieron experimentalmente para las corrientes estacionarias como función del voltaje se transformaron a densidad de corriente (corriente eléctrica entre el área transversal por la que pasa esta). y campo eléctrico (voltaje aplicado entre la distancia que separa los electrodos), como se explica en el capítulo 2 4

### 3.1 MUESTRA DR1 CON SDS, CONCENTRACIÓN MOLAR 1:20

Los experimentos de fotoconductividad, descritos en la sección 2.4, tuvieron el fin de proporcionar valores experimentales de corriente eléctrica estacionaria como función del voltaje aplicado, así como observar la respuesta fotoconducciona (los cambios en la conductividad) de la muestra al iluminarla en las longitudes de onda  $\lambda=515\text{nm}$ . Con la intención de que los datos experimentales fueran independientes de la geometría de la muestra utilizada, se les transformó a Densidad de Corriente en función Campo Eléctrico. Como se explica 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, tales datos están expuestos en las tablas 3.1 a la 3.5.

Sin polarización					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	0.80±0.056	1.17±0.082	0	1.63±0.114	2.04±0.143
244	2.12±0.148	3.42±0.239	-244	3.37±0.236	3.63±0.254
488	3.53±0.247	5.79±0.405	-488	5.19±0.363	5.32±0.372
732	5.01±0.351	8.22±0.575	-732	7.05±0.493	7.02±0.491
976	6.65±0.466	10.70±0.749	-976	9.17±0.642	8.71±0.610

Tabla 3.1 Resultados experimentales de densidad de corriente (J) contra campo eléctrico (E) sin polarización, tanto en la oscuridad como bajo iluminación.

Polarización 15 minutos					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	1.42±0.099	1.59±0.111	0	1.11±0.078	1.19±0.083
244	3.27±0.229	3.61±0.253	-244	2.67±0.187	2.73±0.191
488	5.17±0.362	5.42±0.379	-488	4.27±0.299	4.34±0.304
732	7.15±0.501	7.47±0.523	-732	5.90±0.413	6.01±0.421
976	9.30±0.651	9.59±0.671	-976	7.58±0.531	7.76±0.543

Tabla 3.2 Resultados experimentales de densidad de corriente (J) contra campo eléctrico (E) a 15 min. de polarización, tanto en la oscuridad como bajo iluminación.

Polarización 22 minutos					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	1.20±0.084	0.304±0.021	0	0.79±0.055	1.42±0.099
244	3.09±0.2163	2.62±0.183	-244	2.54±0.178	3.14±0.220
488	5.03±0.352	4.92±0.344	-488	4.37±0.306	4.86±0.340
732	7.06±0.494	7.27±0.509	-732	6.29±0.440	6.84±0.479
976	9.29±0.650	9.80±0.686	-976	8.50±0.595	8.71±0.610

Tabla 3.3 Resultados experimentales de densidad de corriente (J) contra campo eléctrico (E) a 22 min. de polarización, tanto en la oscuridad como bajo iluminación.

Polarización 30 minutos					
E [V/cm]	J [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	1.30±0.091	1.41±0.099	0	0.91±0.116	1.66±0.064
244	4.73±0.331	5.01±0.351	-244	3.39±0.332	4.75±0.237
488	8.42±0.5894	8.99±0.629	-488	6.37±0.559	7.99±0.446
732	11.90±0.833	13.20±0.924	-732	9.40±0.791	11.30±0.658
976	16.70±0.1169	17.80±1.246	-976	13.00±0.791	14.70±0.910

Tabla 3.4 Resultados experimentales de densidad de corriente (J) contra campo eléctrico (E) a 30 min. de polarización, tanto en la oscuridad como bajo iluminación.

Polarización 60 minutos					
E [V/cm]	J [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	0.99±0.069	0.97±0.068	0	0.70±0.049	0.99±0.069
244	2.57±0.180	3.51±0.246	-244	2.40±0.168	2.76±0.193
488	4.17±0.292	6.02±0.421	-488	4.17±0.292	4.48±0.314
732	5.82±0.407	8.55±0.598	-732	6.18±0.432	6.36±0.445
976	7.46±0.522	11.00±0.770	-976	7.92±0.554	8.14±0.570

Tabla 3.5 Resultados experimentales de densidad de corriente (J) contra campo eléctrico (E) a 60 min. de polarización, tanto en la oscuridad como bajo iluminación.

Algo muy importante que se debe mencionar, para lo cual está sustentado la credibilidad de los datos obtenidos son las incertidumbres asociadas al experimento. Las incertidumbres que arrojan los datos de las tablas anteriores, así, como de las demás muestras utilizadas para esta tesis son asociadas a reproducibilidad que tienen los experimentos y son de alrededor del 7 ú 8% para los datos obtenidos en los experimentos de fotoconductividad. Esto, porque al tomar las incertidumbres por los métodos que asocian a los dispositivos de medición experimentales y a la propagación de ésta. Debido a que las incertidumbres se elevaban por arriba de los 200 % de la magnitud de la medición experimental, lo cual no concuerda con la reproducibilidad ya mencionada. Otro punto fundamental para haber tomado esta incertidumbre porcentual, es el hecho que las curvas obtenidas en el caso de las gráficas de la densidad de corriente en función del campo eléctrico, es que tienen un buen comportamiento, es decir, los datos no están tan dispersos a pesar de las dificultades del control del experimento; y además, es claro observar en estas gráficas que al tomar los valores para los cuales el voltaje generado por la fuente sobre la muestra para 0 Volts también se produce una pequeña corriente, que ajusta muy bien para los siguientes datos para cuando la muestra está sometida a una diferencia de potencial diferente de 0 Volts.

También, es importante aclarar, que cada experimento fue repetido al menos dos veces, para cada una de las polarizaciones. Como muestra que contienen DR1 fue la prueba piloto para este estudio de rectificación, los tiempos de polarización no tienen un orden muy claro, ya que había el interés de saber que estaba ocurriendo en tiempos de 15 y 22 minutos de polarización. En la figura 3.1 se presentan las rectas Densidad de Corriente en función Campo Eléctrico así obtenidas, en oscuridad y bajo la iluminación para para 5 tiempos de polarización.

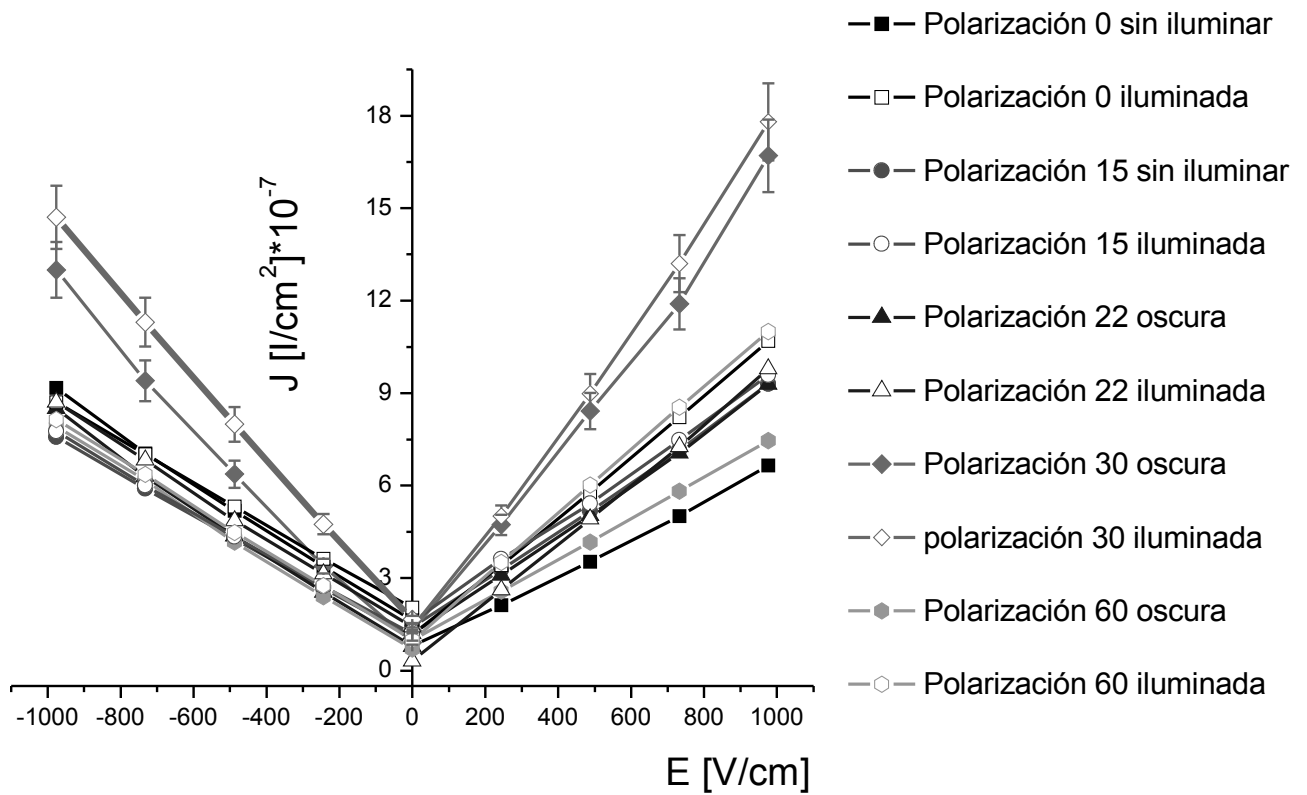


Figura 3.1 Densidad de corriente en función del campo eléctrico para los tiempos de polarización (0, 15, 22, 30 y 60 min) para SiO<sub>2</sub>:DR1, SDS.

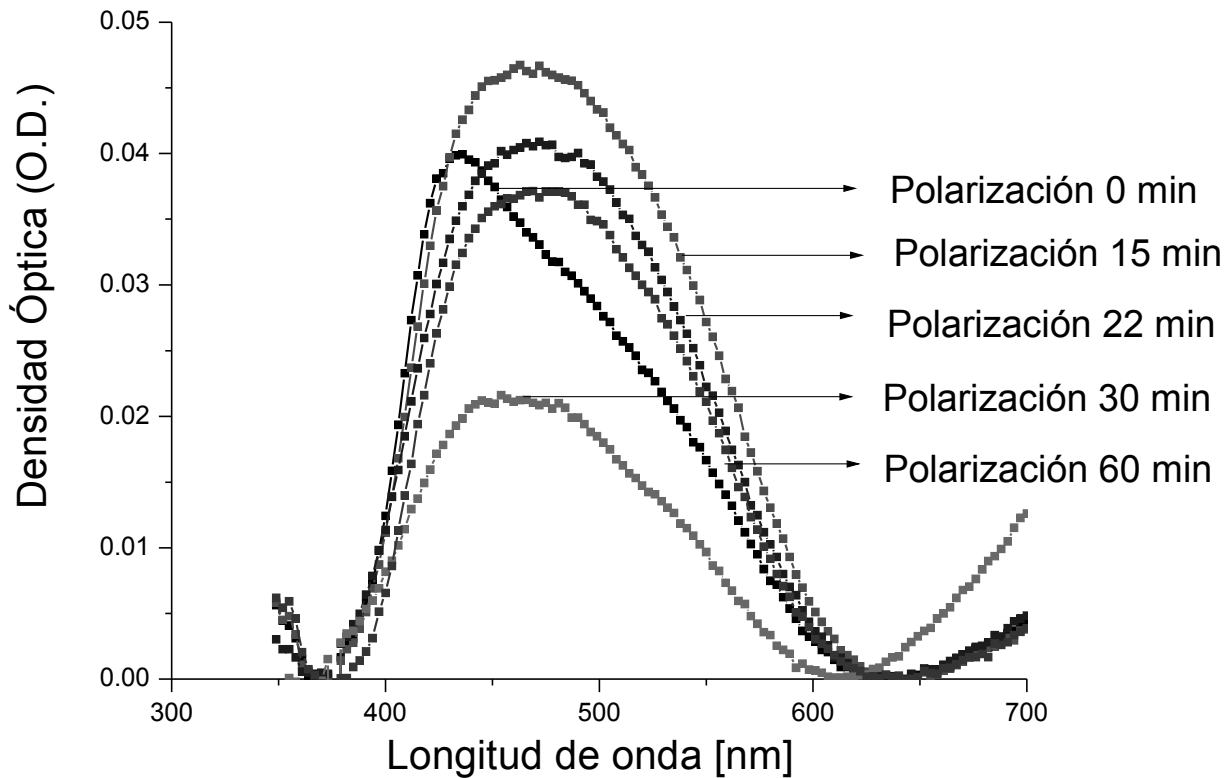


Figura 3.2 Superposición de espectros de absorción de la muestra SiO<sub>2</sub>:DR1 con SDS para cada tiempo de polarización

Es notable observar de la figura 3.1 que en las pendientes de las rectas en algunos tiempos de polarización aumentan con respecto al tiempo cero de polarización, es decir para la cual la muestra no se ha polarizado. Cabe mencionar, que para cada tiempo de polarización se empleó una muestra nueva con la misma concentración y la misma estructura. Probablemente esto haga variar el aumento consecutivo que se esperaba en las pendientes de acuerdo al tiempo de polarización. Esto se nota en la grafica 3.2, en la cual observamos el cambio de absorción óptica que presenta la muestra conforme va aumentando el tiempo de polarización. A cada muestra que se utilizó, se tomó el espectro inicial de absorción antes de polarizar o hacer los experimentos de fotoconductividad. Si la película que contiene DR1 o rodamina 6G no han sido polarizadas es de esperarse que el material no presente una absorbancia máxima ni mínima, ya que las moléculas no estarán todas orientadas en una dirección preferencial, por lo que su espectro servirá como base para determinar que tanto cambian los espectros de absorción cuando las muestras se encuentran polarizadas, lo que nos dará una variación el cambio de los valores del parámetro de absorción  $\alpha$ .



El análisis de los espectros de absorción óptica registrados por el espectrofotómetro Thermo Spectronic Génesis 2 como gráficas de Densidad Óptica en función Longitud de Onda mostraron la presencia del DR1 en las películas y la polarización de las moléculas en las muestras. Esta polarización es notable ya que el tamaño en el espectro de las densidades ópticas varía conforme la polarización va cambiando.

En la sección 1.3.1 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. 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 en función de la Longitud de Onda para la longitud de onda  $\lambda=515\text{nm}$ , se hallaron las absorbancias de cada una de las películas. Con los valores encontrados, se calcularon los coeficientes de absorción óptica  $\alpha$  para cada película y cada longitud de onda, que de acuerdo a la ecuación 1.9 están dados por:

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.9)$$

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

Los parámetros de transporte  $\phi l_0$  y  $\phi \mu \tau$  pueden calcularse a partir del ajuste lineal para corriente obtenida en la obscuridad y del ajuste lineal para corrientes bajo iluminación, mediante la ecuación (1.16):

$$J = \frac{q\phi l_0}{hv} \alpha I + \left( qn_o \mu + \frac{q\phi \mu \tau}{hv} \alpha I \right) E \quad (1.16)$$

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

$$\phi l_0 = (b_i - b_d) \frac{hc}{q\alpha \lambda I} \quad (1.17)$$

$$\phi \mu \tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{q\alpha \lambda I} \quad (1.18)$$

donde  $b_d$  y  $b_i$  son las ordenadas al origen de las rectas experimentales E en función de J en la oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, y  $m_d$ ,  $m_i$  son las pendientes de tales rectas;  $\lambda$  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  $\lambda=515nm$  y  $A$  el área iluminada correspondiente a cada muestra),  $\alpha$  el coeficiente de absorción de la película,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz y  $e$  la carga elemental.

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

En tabla 3.6 se exponen los valores obtenidos de los parámetros de transporte.

Tiempo [min]	$\phi\mu\tau$ [cm <sup>2</sup> /V]*10 <sup>-10</sup>	$\phi\mu\tau$ [cm <sup>2</sup> /V]*10 <sup>-10</sup>	$\phi l_0$ [cm]*10 <sup>-8</sup>	$\phi l_0$ [cm]*10 <sup>-8</sup>
0	3.00±0.420	-0.66±0.092	2.90±0.406	3.68±0.515
15	0.11±0.015	0.12±0.017	2.90±0.406	0.70±0.098
22	1.29±0.181	-0.32±0.045	-7.64±1.070	5.99±0.839
30	2.41±0.337	26.76±3.746	1.26±0.176	30.82±4.315
60	3.64±0.510	-0.13±0.018	0.29±0.041	3.38±0.473

Tabla 3.6 Parámetros de transporte para la muestra SiO<sub>2</sub>:DR1 con SDS. Se redondearon los datos a dos cifras significativas para la comparación con los datos.

La variación del parámetro  $\phi\mu\tau$  como función del tiempo de polarización se ilustra en la gráfica 3.3.

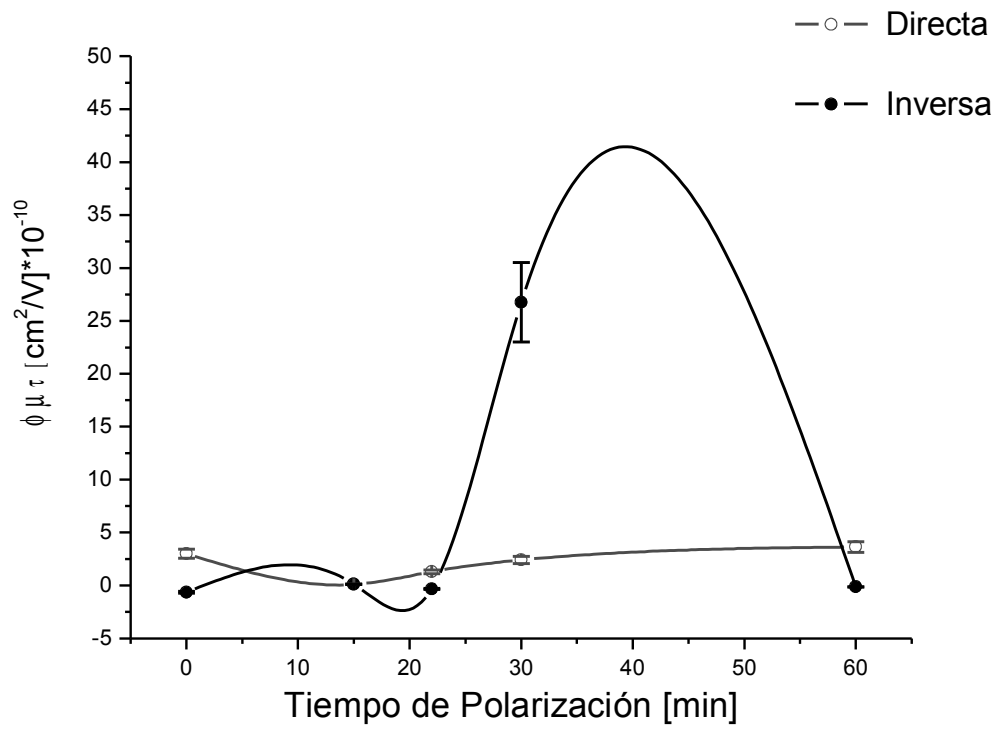


Figura 3.3  $\Phi\mu\tau$  en función del tiempo de polarización.

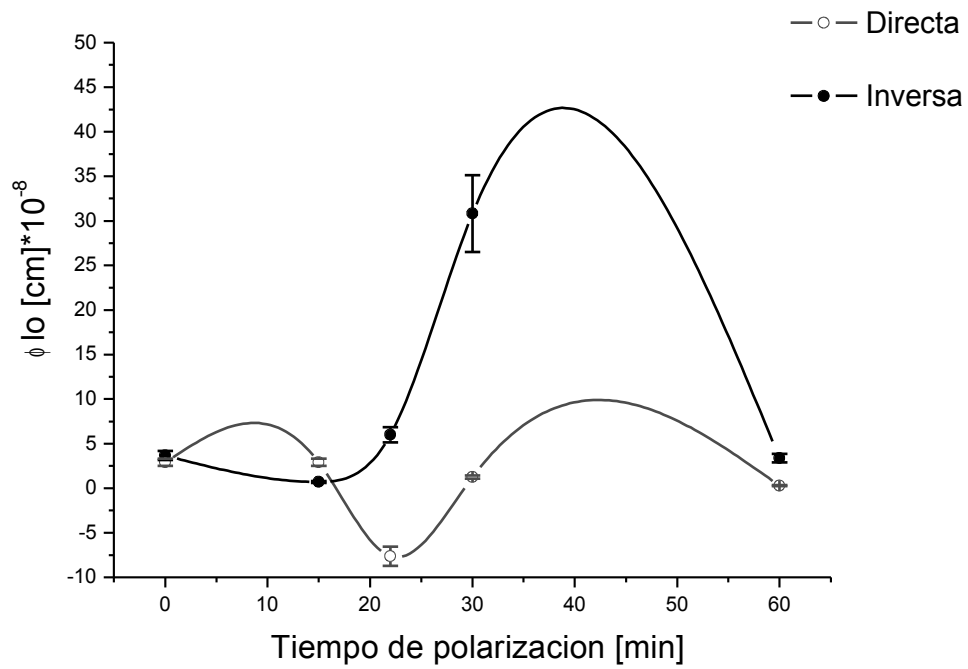


Figura 3.4  $\Phi I_o$  en función del tiempo de polarización

De las figuras 3.3 y 3.4 se observa que los parámetros fotoconductorivo y fotovoltaico presentan oscilaciones conforme el tiempo de polarización va aumentando. Sin embargo, para el parámetro  $\phi\mu\tau$  la grafica nos muestra que la parte directa va por debajo de la inversa, excepto en la polarización es de 30 min el que se va por encima de los demás puntos. Es posible observar que conforme aumenta el tiempo de polarización va generandose una saturación de la orientación de las moléculas, como se observa en la gráfica 3.5.

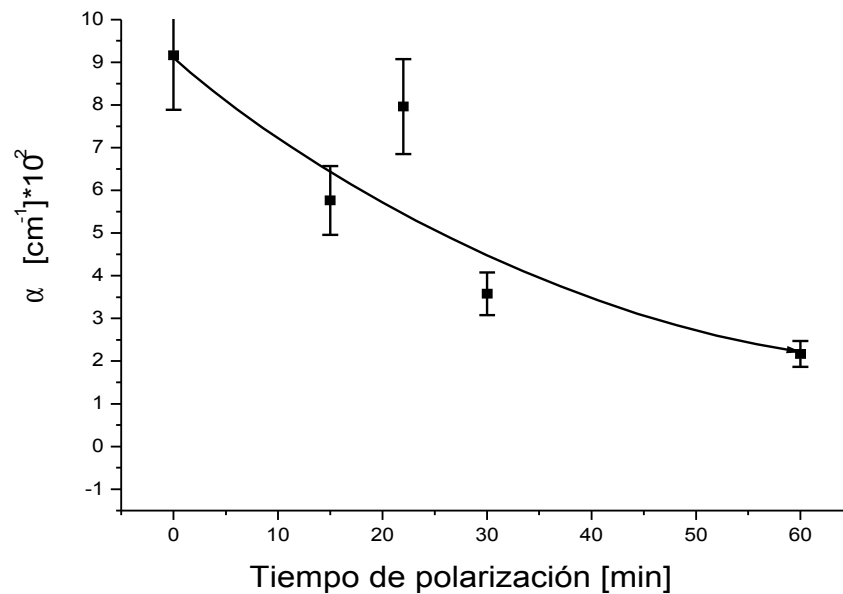


Figura 3.5

coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  en función del tiempo de polarización de la muestra.

La orientación de las moléculas en material no solo provoca cambios en sus propiedades ópticas, sino también en sus propiedades electrónicas. Las diversas orientaciones que adquieren las moléculas orgánicas para distintos tiempos de polarización dan lugar a cambios en la conductividad del material de la película. En particular se obtienen una conductividad máxima para un cierto tiempo de polarización, cualquier otro tiempo de polarización da lugar a una orientación de las moléculas tal que la conductividad eléctrica adquiere un valor menor.

En las siguientes graficas se han completado el probable ciclo que se generaría si en el experimento pudiéramos invertir la polaridad de la fuente de voltaje al tomar los datos, tomando los voltajes del más alto al más bajo. Esto nos mostraría que el sistema guarda memoria, es decir seguiría un ciclo de histéresis.

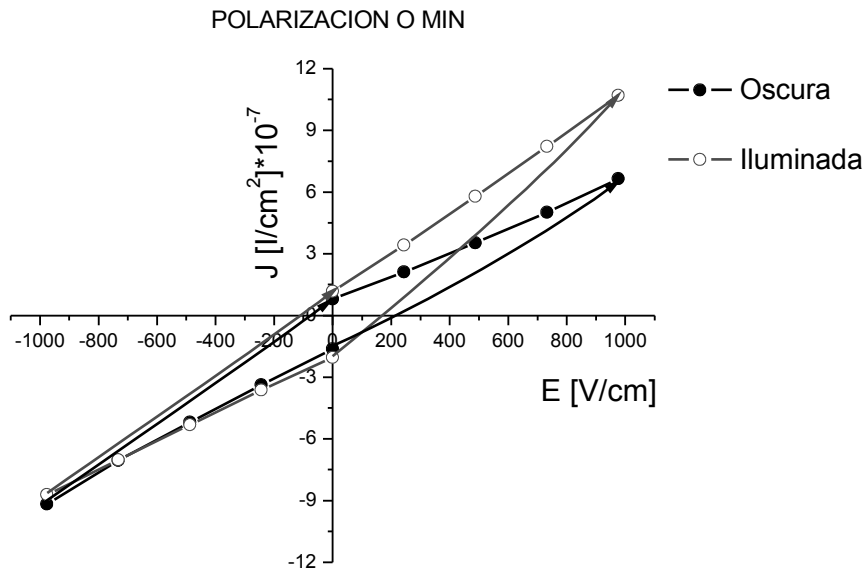


Figura 3.6 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:DR1 con SDS, sin polarización.

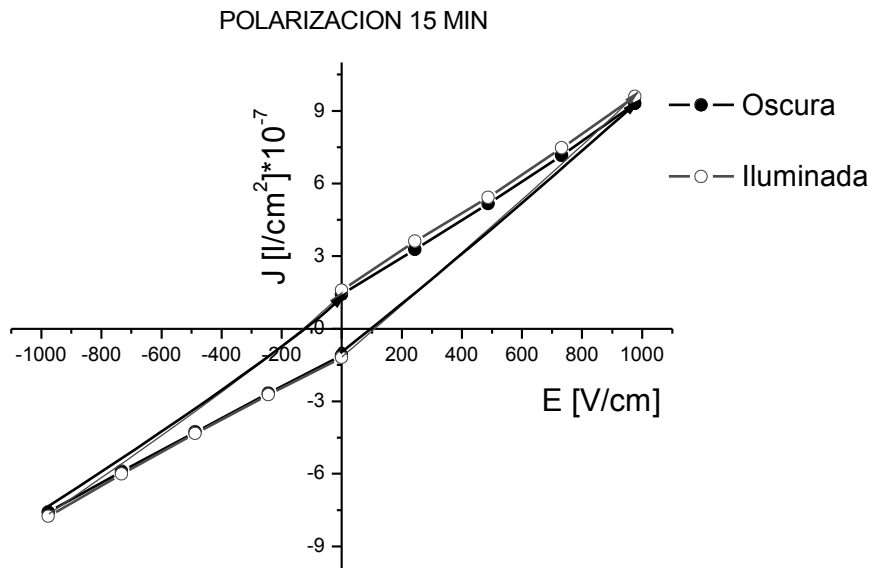


Figura 3.7 Rectificación generada en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:DR1 con SDS, con 15 min. de polarización.

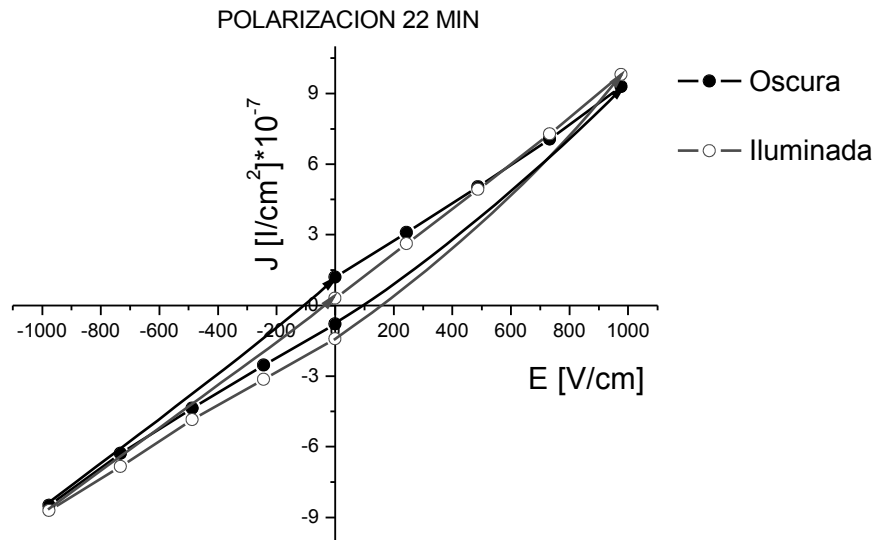


Figura 3.8 Rectificación generada en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  con SDS, con 22 min. de polarización.

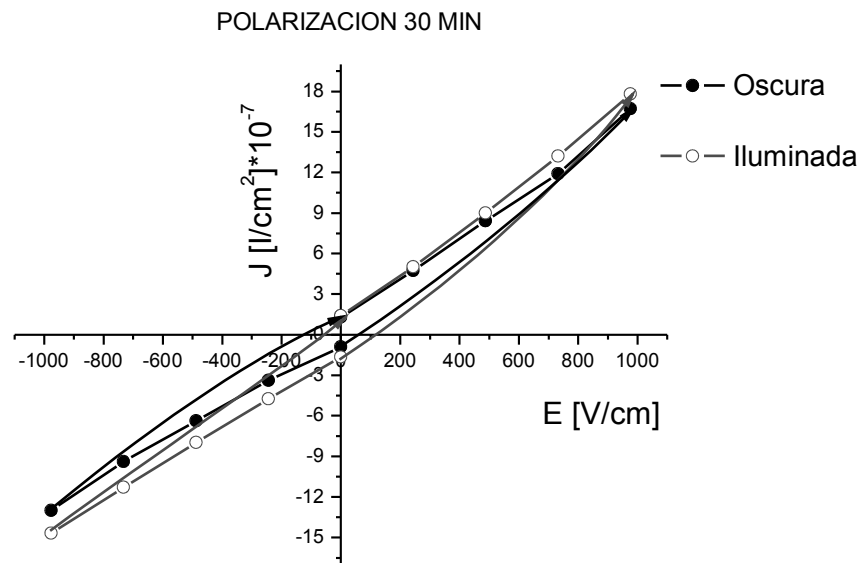


Figura 3.9 Rectificación generada en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  con SDS, con 30 min. de polarización.

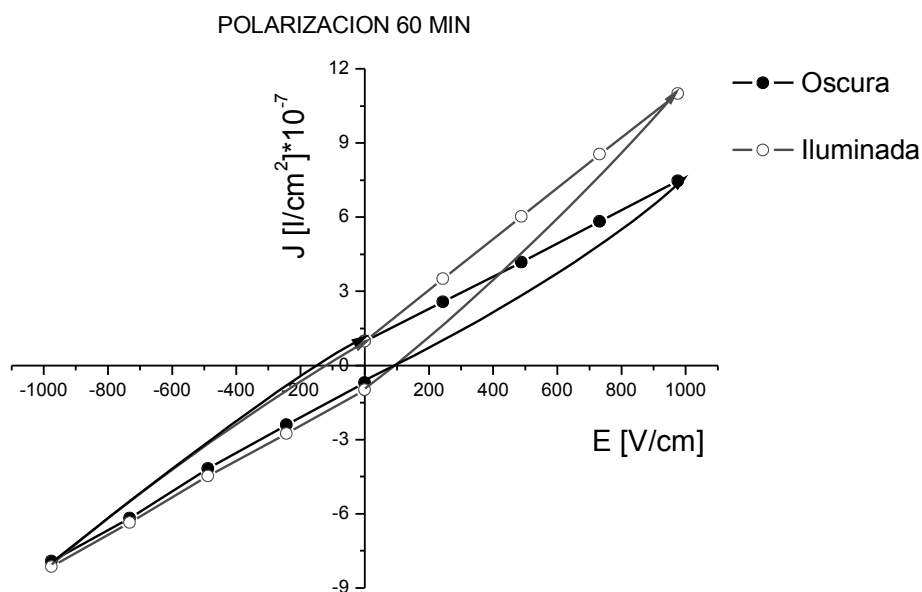


Figura 3.10 Rectificación generada en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:DR1 con SDS, con 60 min. de polarización.

En la grafica 3.11 se muestra, en porcentaje, las diferencias que existen entre las pendientes a distintos tiempos de polarización, en la muestra SiO<sub>2</sub>:DR1 con SDS. El porcentaje se realizó tomando la pendiente en sentido directo menos la pendiente en sentido opuesto entre la pendiente del sentido directo para cada una del graficas anteriores, tanto en la oscuridad como bajo iluminación

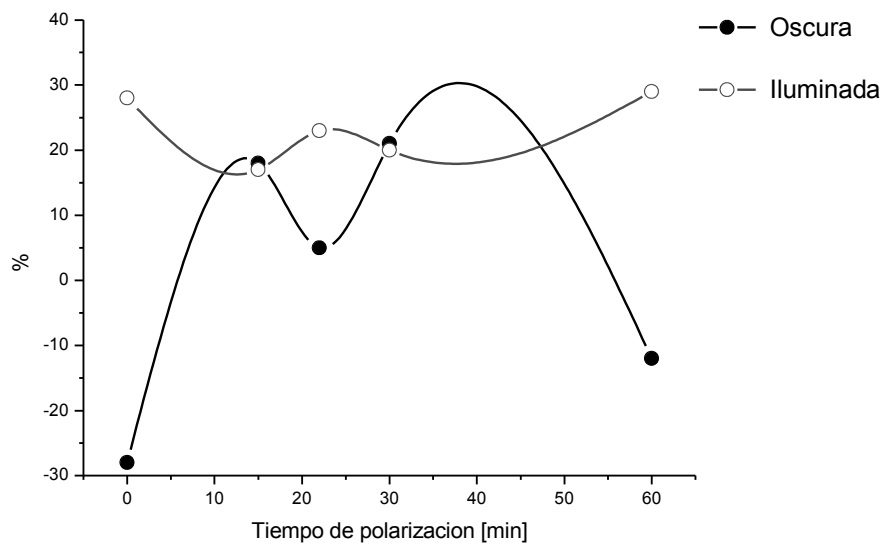


Figura 3.11 porcentaje de desviación en función del tiempo de polarización.

### 3.2 MUESTRA DE RODAMINA 6G AL 3.5% CON CTAB

Sin polarización					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	-2.3	-2.44	0	-2.47	-2.26
115	-1.35	-1.5	-115	-1.06	-0.974
229	-0.365	-0.441	-229	0.371	0.424
344	0.726	0.756	-344	2.08	2.83
458	1.89	2.14	-458	4.76	5.18

Tabla 3.7 Resultados experimentales en campo eléctrico (E) y densidad de corriente (I) para la muestra de SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, tanto en la oscuridad como bajo iluminación sin polarización.

Polarización 10 minutos					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	-1.52±0.106	1.21±0.084	0	-1.08±0.076	-1.35±0.094
115	-0.24±0.017	2.18±0.153	-115	0.66±0.046	0.59±0.041
229	1.09±0.076	2.8±0.196	-229	2.51±0.176	2.56±0.179
344	2.46±0.172	3.84±0.269	-344	4.48±0.3134	4.49±0.314
458	3.80±0.266	5.1±0.357	-458	6.38±0.447	6.42±0.449

Tabla 3.8 Resultados experimentales en campo eléctrico (E) y densidad de corriente (I) para la muestra de SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, tanto en la oscuridad como bajo iluminación a 10 min. de polarización.

Polarización 20 minutos					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	-1.51±0.105	-1.63±0.114	0	-1.56±0.109	-1.83±0.128
115	-0.37±0.026	-0.56±0.039	-115	-0.13±0.009	-1.02±0.071
229	0.81±0.057	1.08±0.075	-229	1.40±0.098	0.0398±0.003
344	2.12±0.148	2.51±0.176	-344	2.72±0.190	1.66±0.116
458	3.42±0.239	3.82±0.267	-458	4.14±0.290	2.85±0.199

Tabla 3.9 Resultados experimentales en campo eléctrico (E) y densidad de corriente (I) para la muestra de SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, tanto en la oscuridad como bajo iluminación a 20 min. de polarización.

Polarización 30 minutos					
E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	E [V/cm]	J [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$	$J_{515\text{nm}}$ [ $\text{l/cm}^2$ ]* $10^{-7}$
0	-0.23±0.016	-0.22±0.015	0	-0.93±0.065	0.66±0.046
88.5	3.52±0.246	3.82±0.267	-88.5	2.06±0.144	2.41±0.169
177	7.27±0.509	7.66±0.536	-177	4.04±0.283	4.48±0.313
265	10.90±0.763	11.50±0.805	-265	7.20±0.504	6.77±0.473
354	14.60±1.022	15.50±1.085	-354	9.41±0.659	9.11±0.638

Tabla 3.10 Resultados experimentales en campo eléctrico (E) y densidad de corriente (I) para la muestra de SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, tanto en la oscuridad como bajo iluminación a 30 min. de polarización.



GRAFICAS PARA LA MUESTRA DE RODAMINA 6G AL 3.5% CON CTAB

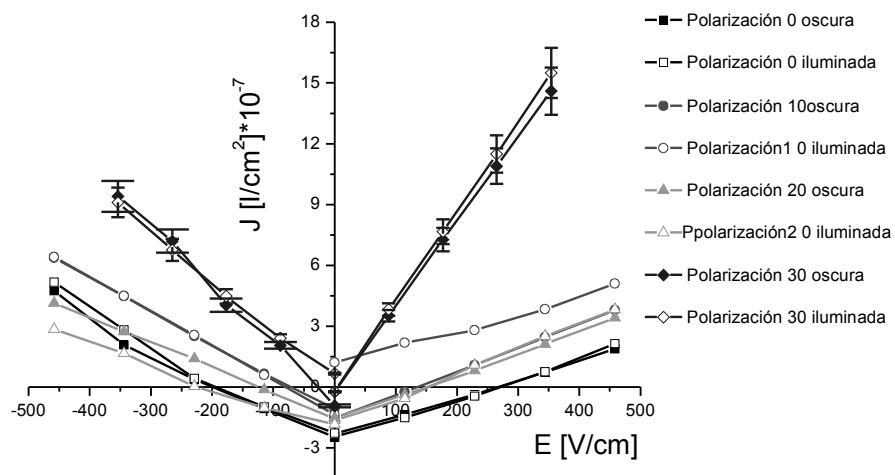


Figura 3.12 de la densidad de corriente en función del campo eléctrico para los tiempos de polarización (0 min, 10 min, 20 min y 30 min) para la muestra de SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%.

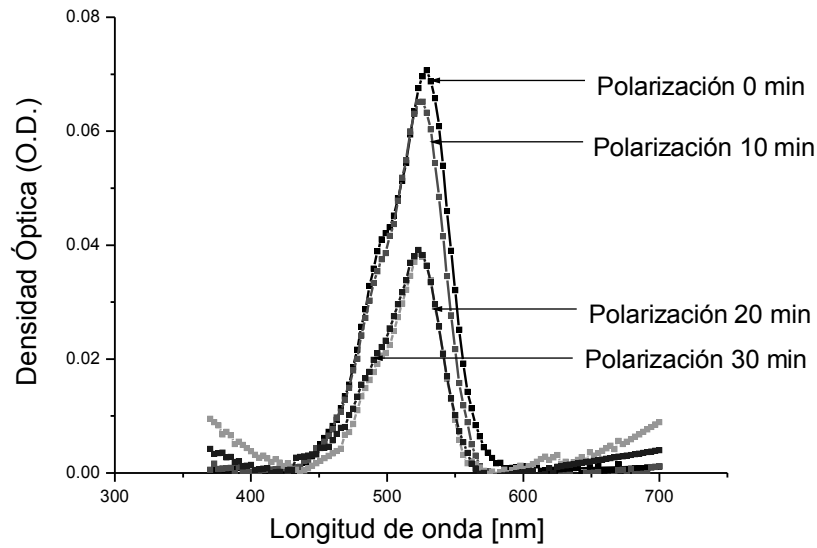


Figura 3.13 Superposición de los espectros de absorción de la muestra de SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, para cada tiempo de polarización.

Tiempo [min.]	$\phi\mu\tau$ [cm <sup>2</sup> /V]*10 <sup>-10</sup>	$\phi\mu\tau$ [cm <sup>2</sup> /V]*10 <sup>-10</sup>	$\phi l_0$ [cm.]*10 <sup>-8</sup>	$\phi l_0$ [cm.]*10 <sup>-8</sup>
0	1.72±0.241	1.86±0.260	-4.28±0.599	1.86±0.260
10	-7.06±0.989	1.30±0.182	55.58±7.781	-3.97±0.556
20	3.22±0.451	-6.41±0.897	0.97±0.134	-17.69±2.477
30	3.37±0.472	-7.74±1.083	0.36±0.050	19.00±2.660

Tabla 3.11 Parámetros de transporte para la muestra SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB

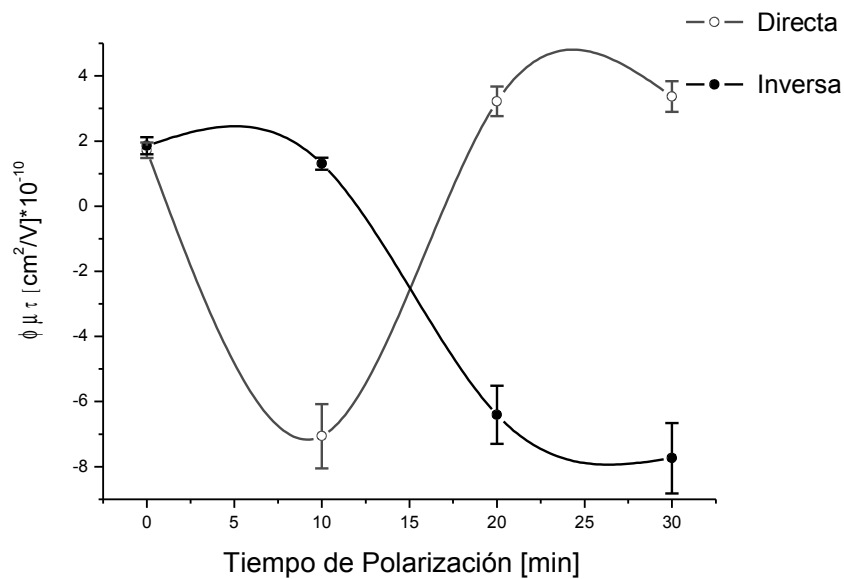


Figura 3.14 de  $\Phi_{\mu\tau}$  en función del tiempo de tiempo de polarización

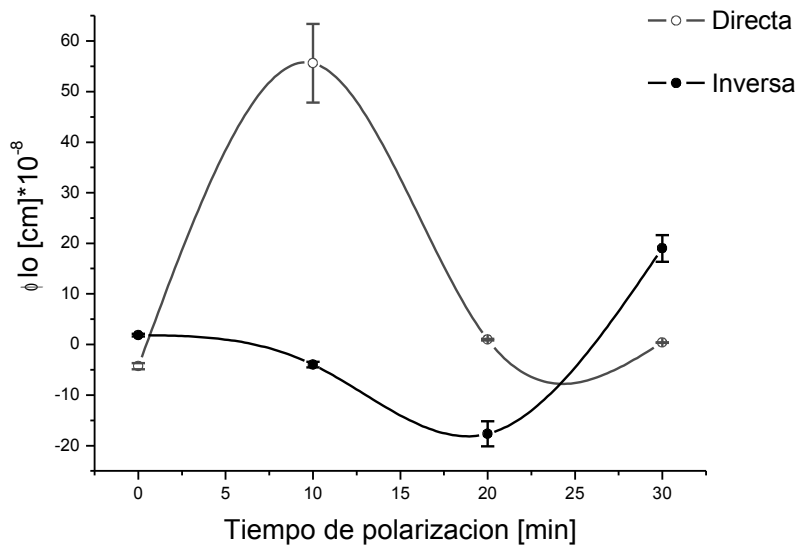


Figura 3.15 de  $\Phi_{lo}$  en función del tiempo de polarización.

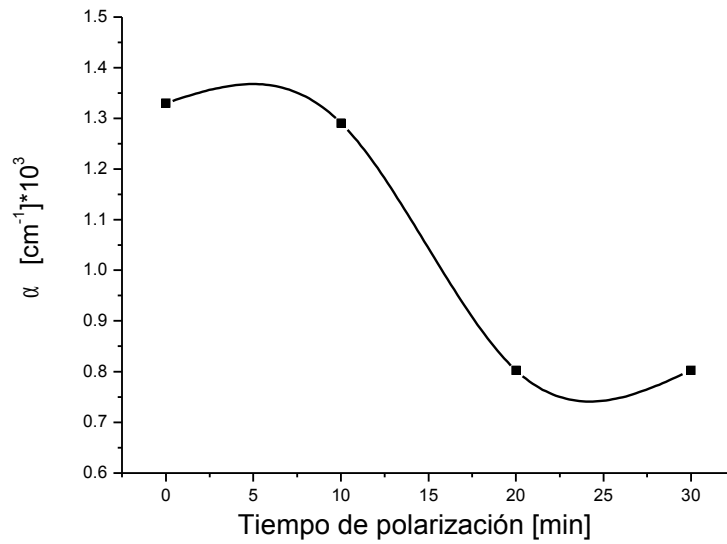


Figura 3.16 Coeficiente de absorción  $\alpha$ , en función del tiempo de polarización de la muestra

Las siguientes graficas nos muestran el probable ciclo que genera bajo oscuridad y bajo iluminación para cada una de las polarizaciones que se le aplicaron a la muestra en función del campo eléctrico.

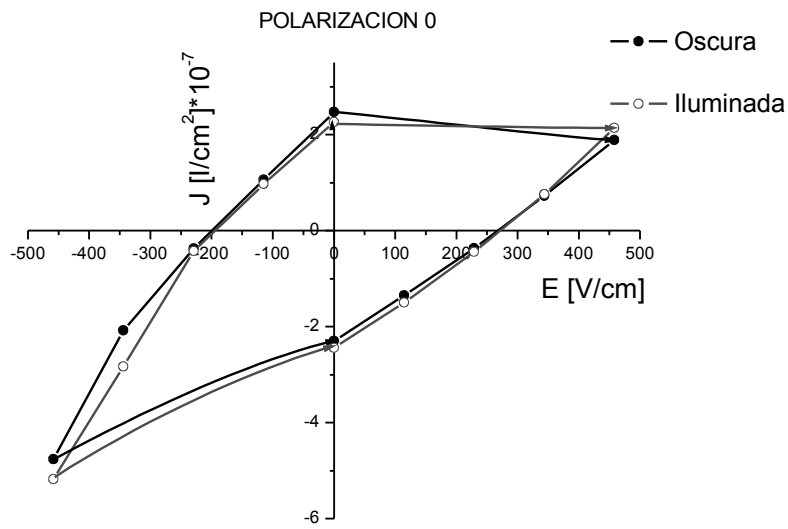


Figura 3.17 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, sin polarización.

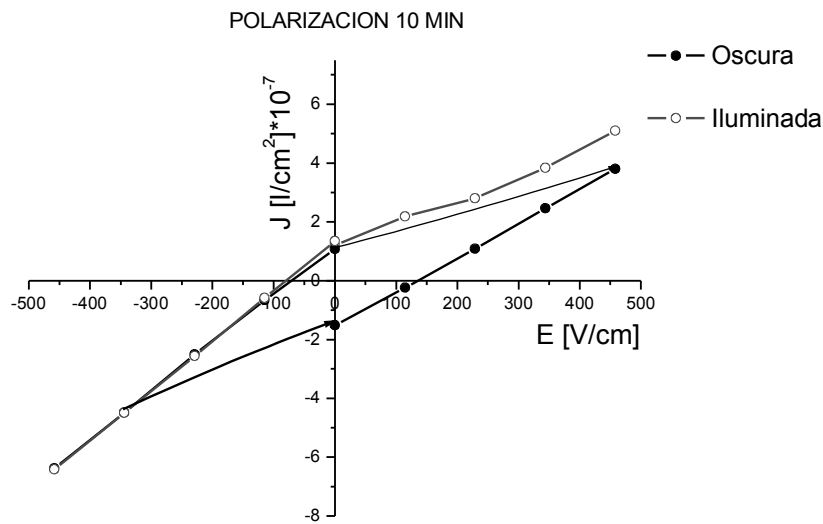


Figura 3.18 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, con 10 min. de polarización.

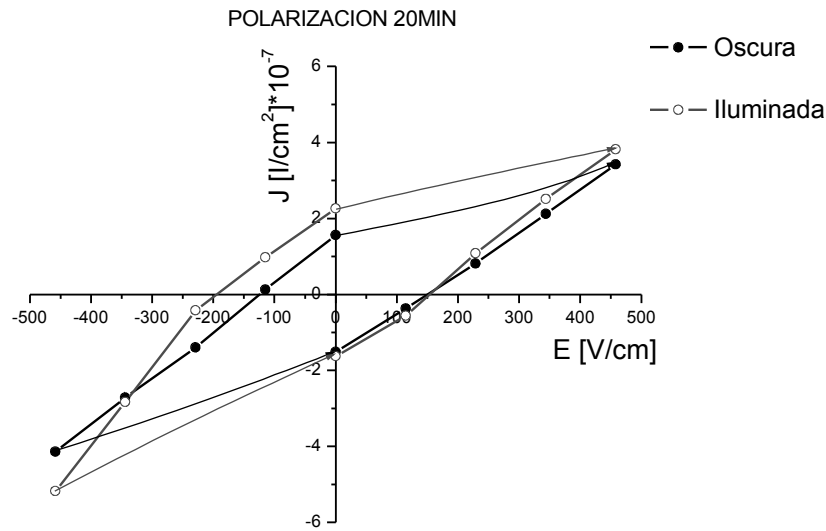


Figura 3.19 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, con 20 min. de polarización.

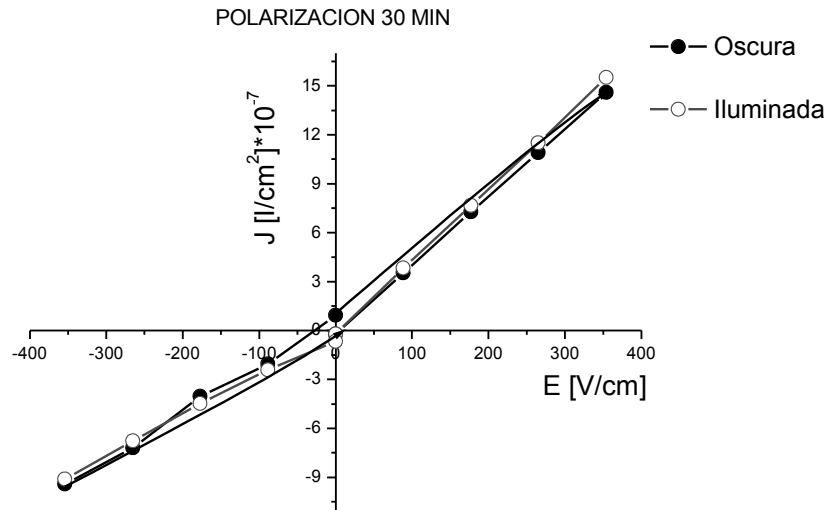


Figura 3.20 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>:Rh 6G con CTAB al 3.5%, con 30 min. de polarización.

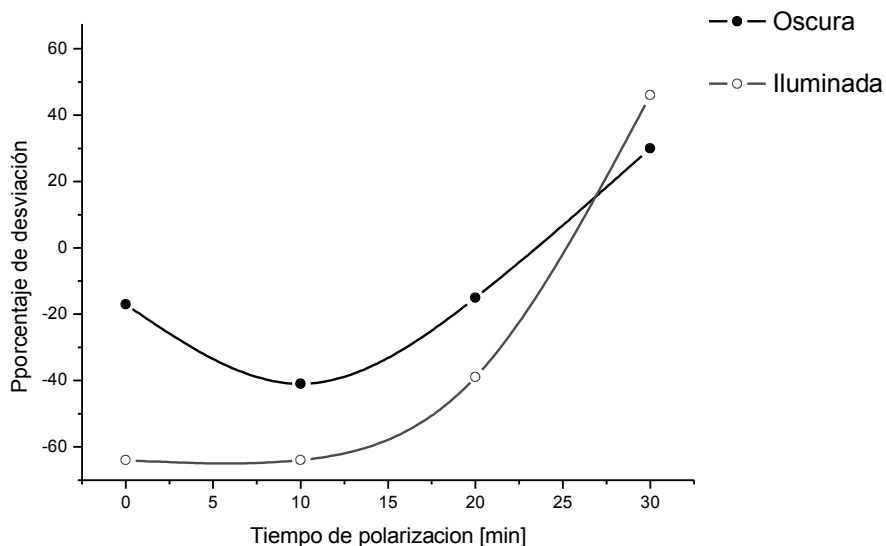


Figura. 3.21 Esta gráfica nos indica el porcentaje de cambio entre las pendientes en función del tiempo de polarización

El porcentaje de cambio entre las pendientes se realizó tomando la pendiente en sentido directo menos la pendiente en sentido opuesto entre la pendiente del sentido directo para cada una de las gráficas anteriores, tanto en la oscuridad como bajo iluminación

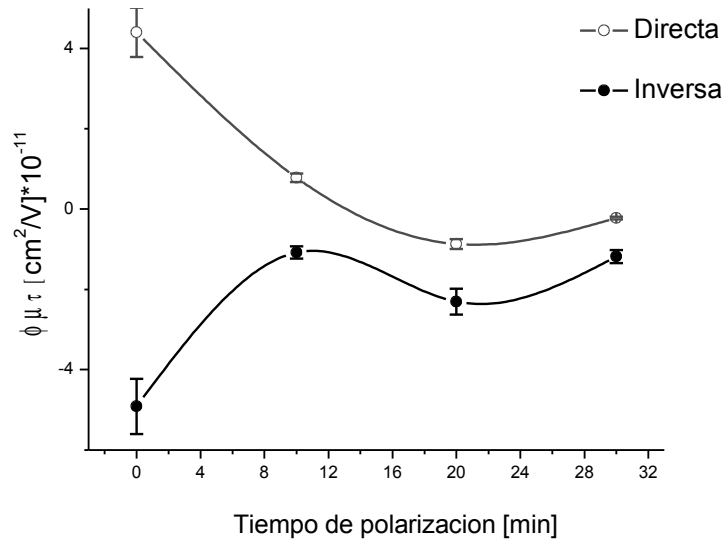
Analizando los resultados de estas dos muestras observamos que la mayor rectificación se logra en las muestras con DR1 con estructura lamelar a 60 minutos de polarización, y que en la muestra con Rh6G y estructura de tubos hay una rectificación entre 20 y 30 minutos de polarización.

### 3.3 MUESTRA DE SiO<sub>2</sub> : DR1

Con la finalidad de hacer comparaciones con una muestra sin estructura, incluimos los resultados previos obtenidos para una muestra de SiO<sub>2</sub>: DR1 amorfa.

Tiempo [min.]	$\phi\mu\tau$ [cm <sup>2</sup> /V]*10 <sup>-10</sup>	$\phi\mu\tau$ [cm <sup>2</sup> /V]*10 <sup>-10</sup>	$\phi l_0$ [cm.]*10 <sup>-8</sup>	$\phi l_0$ [cm.]*10 <sup>-8</sup>
0	4.40309	-4.9156	-1.129	-1.292
10	0.78018	-1.08335	-0.5534	-0.05742
20	-0.87201	-2.30508	-0.467	-0.4022
30	-0.22293	-1.18022	-0.2391	-0.1193

Tabla 3.11 Parámetros de transporte para la muestra con SiO<sub>2</sub>:DR1 amorfa



Grafica 3.22 de  $\Phi\mu\tau$  en función del tiempo de tiempo de polarización

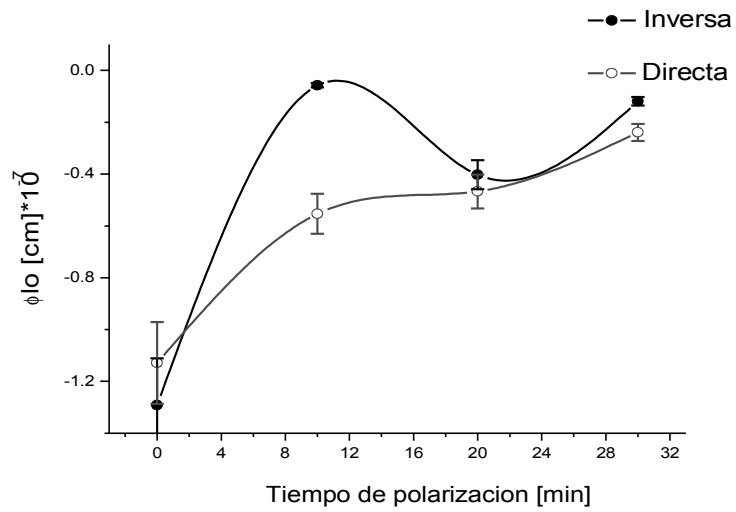


Figura 3.23 de  $\Phi lo$  en función del tiempo de polarización

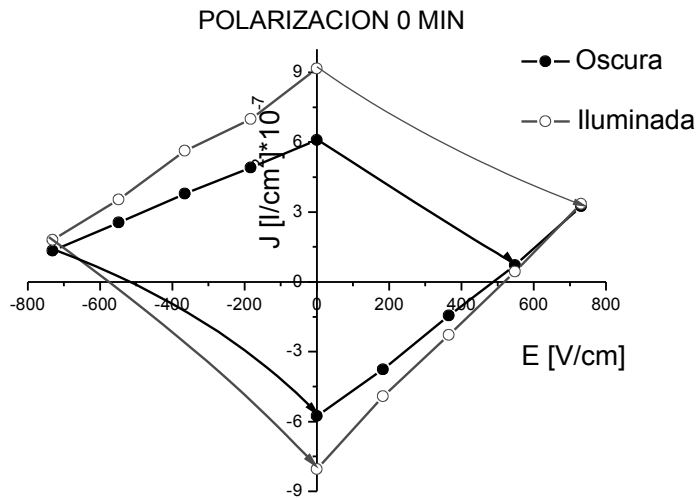


Figura 3.24 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>: DR1 amorfa, sin polarización.

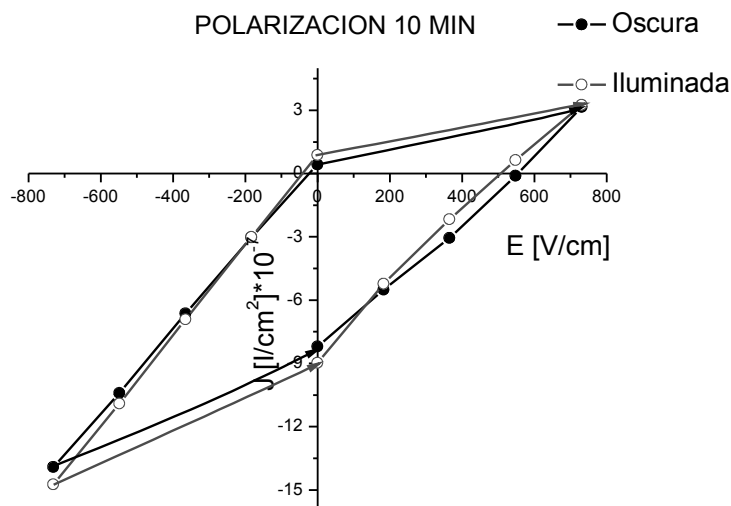


Figura 3.25 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>: DR1 amorfa, con 10 min. de polarización.



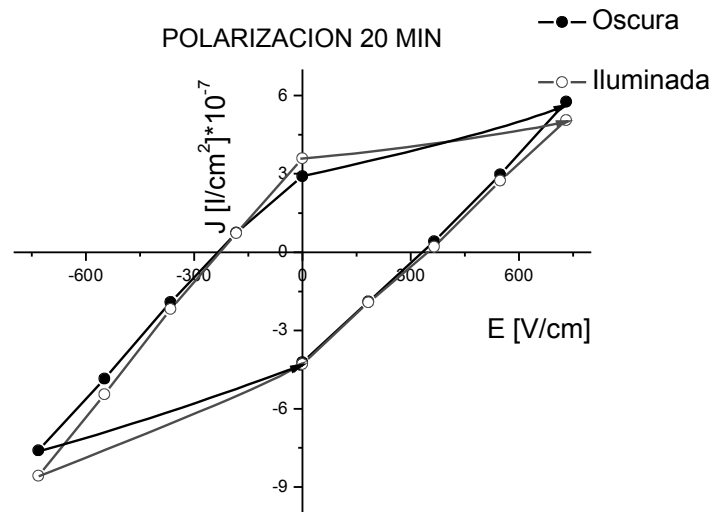


Figura 3.26 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>: DR1 amorfa, con 20 min. de polarización.

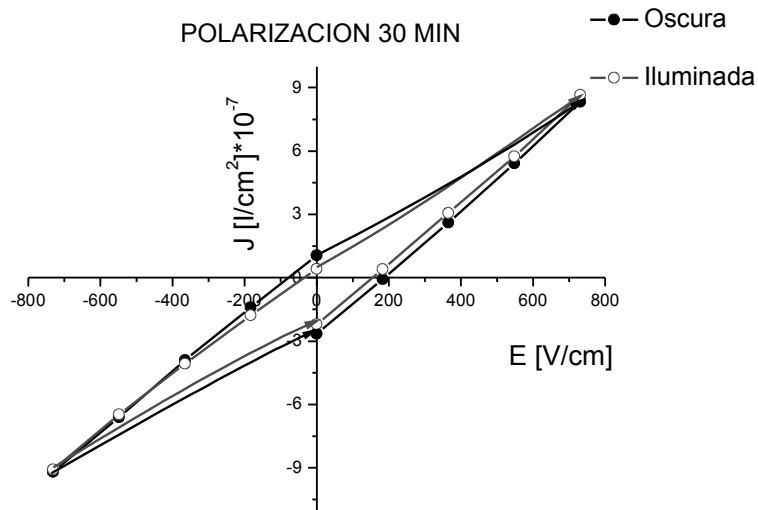


Figura 3.27 Rectificación generada tanto en la oscuridad como bajo iluminación en la muestra SiO<sub>2</sub>: DR1 amorfa, con 30 min. de polarización.

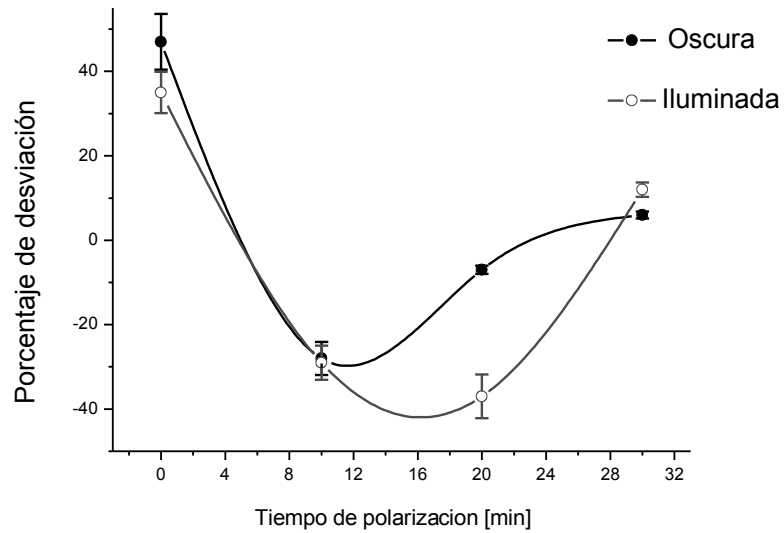


Figura 3.28 Esta gráfica nos indica el porcentaje de cambio entre las pendientes en función del tiempo de polarización

En particular, es claro observar que la rectificación que se produjo en la muestra de DR1 sin estructura, es muy baja, lo cual nos conduce a decir que la orientación de las moléculas en las películas amorfas no es suficiente como para permitir una rectificación apreciable.

### 3.4 CONCLUSIONES

El aspecto más importante en esta tesis consiste en determinar si se produce rectificación en materiales fabricados por el método sol-gel y determinar el sistema de matrices que mejoran esta respuesta.

Tras medir corrientes eléctricas en muestras de SiO<sub>2</sub> contaminadas con colorantes láser DR1 con estructura formada por el surfactante iónico SDS y Rodamina 6G con una estructura formada por el surfactante iónico CTAB, como función del voltaje aplicado, la longitud de onda de iluminación y distintos tiempos de polarización se llegaron a las siguientes conclusiones:

- 1.- La orientación molecular en las muestras estructuradas es un poco mayor que en las muestras amorfas, por lo que se observa una mayor movilidad en las moléculas y en consecuencia, una mayor rectificación.
- 2.- Para estas muestras creemos que la rigidez de las moléculas ( DR1 y Rodamina 6G) dentro de la matriz no permite que se observe una rectificación mas eficiente que califique al material como un buen dispositivo óptico rectificador.
- 3.- Con la comparación entre una película estructurada y otra no estructurada que contienen la misma molécula dopante, que en este caso fue la molécula DR1, los experimentos indican que la película no estructurada tiene una menor rectificación que la película estructurada. Es necesario seguir haciendo pruebas para poder determinar la forma más eficaz de mejorar la rectificación en estos dispositivos ópticos
- 4.- Con el estudio de estos nuevos dispositivos rectificadores ópticos podemos concluir también que como innovación tendríamos la posibilidad de controlar el paso de la corriente no solo por polarización de la muestra, sino también por iluminación.

## Referencias

- [1] Siegmar Roth a, Steffi Blumentritt a, "Molecular rectifiers and transistors based on n-conjugated materials" *Synthetic Metals* 94 (1998) 105-110
- [2] C.J. Brinker y G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- [3] 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.
- [4] Dunn, B.; Zink, J.I. *Mater. Chem.* **1** (1991) 903.
- [5] Sakka, S.; Yoko, T. *Structure and Bonding* **77** (1992) 89.
- [6] Li C.-Y.; Tseng J.Y.; Morita, K.; Lechner C.; Hu, Y.; Mackenzie J.D. *SPIE* **1758**, 410 (1992).
- [7] (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).
- [8] Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999).
- [9] (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).
- [10] Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Frye, G. C.; Schunk, P. R.; Ashley, C. S. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 862 (1991).
- [11] Nishida, F.; McKiernan, J. M.; Dunn, B.; Zink, J. I.; Brinker, C. J.; Hurd, A. J. *J. Am. Ceram. Soc. Jpn.* **78**, 1640 (1995).
- [12] (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).
- [13] (a) Ogawa, M.; Kikuchi, T. *Adv. Mater.* **10**, 1077 (1998).

- [14] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.; Chmelka, B.; Stucky, G. *Chem. Mater.* **11**, 2813-2826 (1999).
- [15] Frederic Chaumel, Hongwei Jiang, and Ashok Kakkar, Sol-Gel materials for second-order nonlinear optics. *Chemical Materials*. **23**(10):3389-3395 (2001)
- [16] J. L. Maldonado, J. García M. Los polímeros fotorrefractivos, física y aplicaciones fotónicas de estos nuevos materiales. *Revista Mexicana de Física*. **47**(6):582-601 (2001).
- [17] P. M. Lundquist, R. J. Twieg R. Wortmann, R. M. Shelby, C. Geletneky, M. Jurick, and D. M. Burland. Organic glasses – new photorefractive materials for holographic data storage. *SPIE*, 2850:78.88
- [18] Bruce H. Robinson Chang Zhang, Albert Ren, Sean Garner, Antao Chen, Timothy Londergan, Lindsey Irwing, Brenden Carlson, Leonard Fitfield, Gregory Phelan, Clint Kincaid, Joseph Amend Larry R. Dalton, William H. Steier and Alex Jen. From molecules to opto-Chips: organic electro-optic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 1905-1920 (1999)
- [19] George G Malliaras. *Photorefractivity in polymers*. University of Groningen, 1995.
- [20] Prapong Klysubun. Nonlinear optical studies of dye doped nematic liquid crystals. Tesis para obtener el grado de Doctor en Física. Instituto Politécnico de Virginia. 2002
- [21] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram. Electronics using hybrid molecular and mono-molecular devices. *Nature* , **408**,41-548 (2000).
- [22] David Voss. Cheap and Cheerful circuits. *Nature*, **407**,442-444 (2000).
- [23] Marie D'lorio. Molecular materials for micro-electronics. *Canadian Journal of Physics*, **78**,231-241 (2000).
- [24] Schafer F. P. Dye lasers, volume 1 of *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, 1990
- [25] Przemyslaw Maslak, Anu Chopra, Christopher R. Moylan, Rudiger Wortmann, Sonja Lebus, Arnold L. Rheingold, and Glenn P. A. Yap. Optical Properties of spiroconjugated charge-transfer dyes. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1471-1477, 1996.
- [26] J. Jens Wolff, Rudiger Wortmann. Organic materials for non-linear optics: The 2d approach. *J. Prakt. Chem.*, 99-11, 1998.
- [27] Kenneth D. Singer, Mark G. Kuzyk, and John E. Sohn. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties. *J Opt. Soc. Am. B*, 968-976, 1987.

- [28] Barbara Paci, Claudia Schmidt, Caline Fiorini, Jean-Michel ninzi, Cecile Arbez Gindre, and Constantinos G. Screttas. Nonlinear optical properties of push-pull stilbenes based on a strong carbocation acceptor moiety. *Journal of Chemical Society* **111**(16), (1999).
- [29] Kenneth S. Suslick, Chin-ti Chen, Gerald R. Meredith, and Lap-tak Cheng. Push-pull porphyrins as nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*, **114** (1992).
- [30] I. Drevensek Olenik, M. W. Kim, A. Rastegar, and Th. Rasing. Characterization of unidirectional photopolymerization in poly (vinyl cinnamate) by surface optical second-harmonic generation, *Physical Review E*, 3120-3129, 1999.
- [31] F. Cherioux, H. Maillotte, J. M. Dudley, P. Audebert. Enhancement of non- resonant non-linear refractive index with reduction of absorption in the push-pull molecules by reduction of their donor group strength. *Chemical physical letters* **319**,669-673 (2000).
- [32] M. Barzoukas, M. Blanchard Desce. Figures of merit of push-pull molecules in photorefractive polymers. *Journal of chemical physics* **112**(4), 2036-2043 (2000).
- [33] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, "PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry," Photochemistry and Photobiology **68**, 141-142 (1998).
- [34] 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**, 2274-2278 (1990).
- [35] W. E. Moerner, S.M. Silence,"Polymeric photorefractive materials", *Chem. Rev.*, **94**, 127-55 (1994).
- [36] B.R. Nag, *Theory Of Electrical Tranport In Semiconductors*, Pergamon Press1972.
- [37] F. Bloch, *Z. Physic* **52**, 555-600 (1928).
- [38] D.R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen And Co. Ltd., Gran Bretaña. 1967.
- [39] Chang, Raymond. *Química*, McGraw-Hill Interamericana, México 1991.
- [40] A. Pochettino, *Atti Accad. Naz. Lincei Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **15**, 355 (1906)
- [41] H. Meier, *Organic Semiconductors: Dark and Photoconductivity of Organic Solids*, Verlag Chemie International, Weinheim, Alemania, 1974.
- [42] F. Guttman y L. Lyons, *Organic semiconductors*, Wiley, New York, 1967.

- [43] J. Mort y D.M. Pai, *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, New York, 1976.
- [44] K.C. Kao y W. Huang , *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Elmsford, N.Y., 1981.
- [45] M. Pope y C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [46] W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **1949**, 28, 435.
- [47] R. M. Metzger, Molecular and Biomolecular Electronics, Advances in Chemistry Series 240, American Chemical Society, Washington, DC 1994
- [48] a) A. Aviram, M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 1974, 29, 277. b) Molecular Electronics: Science and Technology (Eds: A. Aviram, M. A. Ratner), Annals of the New York Academy of Sciences, New York 1998.
- [49] S. Roth, S. Blumentritt, M. Burghard, C. M. Fischer, C. Müller Schwanneke, J. muster, G. Philipp, in C. Joachim, S. Rhot (eds.), Atomic and molecular Wires, Kluwer, Dordrecht, 1997.