

5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA FOTOCONDUCTIVIDAD EN PELICULAS DE SiO2:DR1 COMO FUNCION DE LA ORIENTACION DIPOLAR POR EFECTO CORONA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

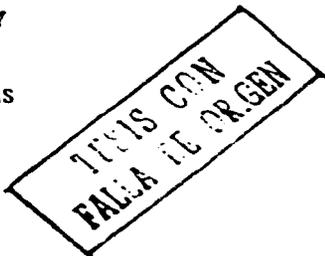
P R E S E N T A

MONSERRAT BIZARRO SORDO



FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

DIRECTOR DE TESIS DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO



2002



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA**

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

Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Estudio de la fotoconductividad en películas de  $\text{SiO}_2$ : DR1 como función de la  
orientación dipolar por efecto corona"

realizado por BIZARRO SORDO MONSERRAT

con número de cuenta 9435742-6 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

Propietario

DR. MARIA DE LOS ANGELES ORTIZ FLORES

Propietario

DR. DOROTEO MENDOZA LOPEZ

Suplente

FIS. ANDRES VALENTIN PORTA CONTRERAS

Suplente

DR. GERARDO JORGE VAZQUEZ FONSECA

Consejo Departamental de Física

*Patricia Goldstein Menache*

DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
Coordinadora de Licenciatura



SECRETARÍA DE CIENCIAS  
CONSEJO DEPT. DE FÍSICA

*A mis papás*  
*Con todo mi cariño y admiración*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco profundamente a mi asesor, Dr. Jorge García Macedo, por todo el apoyo que me brindó durante este tiempo, por sus enseñanzas y por haberme guiado con éxito en el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales: Dra. Ma. De los Ángeles Ortiz, Dr. Doroteo Mendoza, Dr. Gerardo Vázquez y Fís. Andrés Porta. Por sus observaciones y comentarios con los cuales contribuyeron a mejorar este trabajo.

Agradezco en especial a mi familia, porque con todo su cariño y apoyo me ha ayudado a alcanzar mis metas.

Les doy las gracias también a todas las personas que han sido una guía para mí, que me han mostrado el camino por seguir y de las cuales he aprendido tanto. En especial a Luis Antonio, por su apoyo constante, paciencia y comprensión.

## CONTENIDO

CONTENIDO .....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1 MUESTRAS.....	4
1.1.1 <i>Proceso Sol-Gel</i> .....	4
1.1.2 <i>Spin-Coating</i> .....	6
1.1.3 <i>Estructura molecular</i> .....	7
1.2 ABSORCIÓN ÓPTICA .....	8
1.3 POLARIZACIÓN .....	10
1.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	14
1.4.1 <i>Mecanismos de conducción</i> .....	18
1.4.2 <i>Generación de portadores</i> .....	18
1.5 FOTOCONDUCTIVIDAD.....	19
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	24
2.1 DISPOSITIVO DE POLARIZACIÓN.....	24
2.2 ABSORCIÓN ÓPTICA .....	25
2.3 DISPOSITIVO DE FOTOCONDUCTIVIDAD .....	26
2.4 MÉTODOS .....	28
2.4.1 <i>Polarización y absorción</i> .....	28
2.4.2 <i>Fotoconducción</i> .....	29
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	31
3.1 MUESTRAS DE DR1:SiK=1:5.....	31
3.1.1 <i>Polarización</i> .....	31
3.1.2 <i>Fotoconductividad</i> .....	34
3.1.3 <i>Parámetros de transporte de carga</i> .....	36
3.1.4 <i>Estabilidad</i> .....	38
3.2 MUESTRAS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES .....	40
3.2.1 <i>Absorción y polarización</i> .....	40
3.2.2 <i>Fotoconductividad</i> .....	41
3.2.3 <i>Parámetros de transporte de carga</i> .....	46
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN GENERAL.....	49
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	52
APÉNDICE.....	54
REFERENCIAS .....	56

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, las investigaciones en el área de óptica así como las relacionadas con el desarrollo de nuevos materiales, están teniendo mucha importancia debido a la gran cantidad de aplicaciones en la vida del hombre moderno. Las comunicaciones por vía óptica y el almacenamiento de información, son los ejemplos más relevantes de este hecho. Así, se han identificado a la óptica lineal y no lineal como un área de importante desarrollo tecnológico para la transmisión y procesamiento de información, las comunicaciones, el grabado de información holográfica en tiempo real, etc.

Además, ha sido necesario buscar nuevos materiales cuyos costos de fabricación y eficiencia puedan competir con los materiales utilizados hasta ahora, como los cristales, cuyo costo de elaboración es elevado. De esta manera, se ha encontrado que los materiales poliméricos orgánicos y los materiales sol-gel pueden ser una buena alternativa. Existe gran cantidad de información sobre las propiedades y características de los materiales cristalinos, debido a los numerosos trabajos de investigación tanto básica como aplicada. Incluso hay modelos matemáticos sólidos que explican diversas propiedades (eléctricas, ópticas, químicas, etc.) de los cristales. Sin embargo, aún es poco lo que se conoce con exactitud sobre los materiales amorfos tan novedosos como los producidos por la técnica sol-gel. Se han encontrado propiedades ópticas y eléctricas importantes en estos materiales, pero poco se entienden todavía los mecanismos que los producen, por lo que no hay modelos firmes que logren describir totalmente su comportamiento. Lo cierto es que estos materiales prometen tener gran cantidad de aplicaciones, fundamentalmente en dispositivos electro-ópticos como amplificadores ópticos, moduladores de frecuencias, interruptores ópticos, así como el procesamiento y grabado de información, entre otras aplicaciones.

Por otro lado se ha visto que los cromóforos orgánicos son componentes críticos encontrados en una amplia variedad de materiales ópticos no lineales así como en algunos dispositivos optoelectrónicos<sup>[1]</sup>. En los últimos treinta años, se han caracterizado numerosos cromóforos con diferentes estructuras y propiedades. Por lo que ahora los cromóforos se diseñan con propiedades físicas determinadas para satisfacer las demandas de dispositivos específicos.

Anteriormente, había sido difícil incorporar moléculas orgánicas en materiales como el vidrio, ya que las técnicas convencionales de producción de vidrios requieren muy altas temperaturas, y las moléculas orgánicas se degradan a temperaturas elevadas. 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 despertado el interés de los investigadores en esta área, pues de esta manera se pueden elaborar matrices oxidas con moléculas orgánicas con las características necesarias para estudiar diferentes fenómenos como la fotoconducitividad, la fotorrefractividad, la generación de segundo armónico, entre otros efectos, que conducen al mejor entendimiento de estos materiales para posteriores aplicaciones.

Dentro del contexto anterior, se sitúa la presente tesis. En ésta, se estudia el comportamiento del cromóforo no lineal DR1 dentro de una película delgada de SiO<sub>2</sub> elaborada mediante el proceso sol-gel. Con el objeto de investigar la capacidad de este cromóforo para responder ante determinada iluminación y producir una corriente eléctrica,

se realizaron experimentos de fotoconductividad. Se buscó incrementar la respuesta fotoconductiva producida por el cromóforo orientando sus moléculas por efecto corona. Fue necesario dar un tratamiento térmico a las películas para aumentar la movilidad de las moléculas de DR1 durante el proceso de polarización.

Así, en el capítulo 1 se sientan las bases teóricas de los fenómenos físicos involucrados en este estudio. Se hace una breve descripción del proceso sol-gel y de la técnica con la que se deposita la película. Se discute el fenómeno de absorción óptica, del mecanismo de polarización y de la fotoconductividad.

En el capítulo 2 se expone el desarrollo experimental, mostrando los dispositivos y montajes empleados en cada etapa de los experimentos.

En seguida se presentan en el capítulo 3, los resultados obtenidos. Se muestran los efectos del tratamiento de polarización tanto en los estudios de absorción óptica como en fotoconductividad. Se presenta además el análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados

El capítulo 4 contiene una discusión de los resultados obtenidos, dando una interpretación física del comportamiento global de los experimentos desarrollados.

Finalmente, las conclusiones de este trabajo se exponen en el capítulo 5.

Cabe mencionar que el desarrollo del presente trabajo dio lugar a la publicación citada a continuación:

J.A. Reyes-Esqueda, A. Franco, M. Bizarro, J. García Macedo, M. Canva, B. Darraq, Y. Levy, K. Lahlil, F. Chaput, J.-P. Boilot.

*"Surface conductivity of DR1-functionalized organic-inorganic sol-gel materials"*.

Journal of Sol-Gel Science and Technology.

Aceptado en diciembre del 2001.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 MUESTRAS

Los estudios realizados en la presente tesis, se efectuaron en películas delgadas de SiO<sub>2</sub> contaminadas con Carbazol y el colorante orgánico Disperse Red 1 (DR1). Las muestras fueron preparadas mediante el proceso sol-gel y depositadas sobre un sustrato de vidrio por la técnica de "spin-coating".

#### 1.1.1 Proceso Sol-Gel

La técnica sol-gel<sup>[2]</sup> 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 a las que se llevan a cabo la formación de vidrios. 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 excelente homogeneidad. De esta manera ha sido posible usar este método para preparar materiales fotónicos que son luminiscentes o fotocromáticos, los cuales poseen propiedades ópticas no lineales o que exhiben acción láser. Finalmente, la técnica sol-gel se adapta para producir tanto muestras en bulto como películas delgadas y fibras.

Este proceso comienza con un sol, que es una dispersión coloidal de pequeñas partículas suspendidas en un líquido. Estas partículas pueden interactuar de forma electrostática para formar una red tridimensional continua, lo que se conoce como gel<sup>[1]</sup>.

El proceso sol-gel para hacer vidrios óxidos generalmente involucra el uso de metales alcóxidos que experimentan hidrólisis y reacciones de condensación o polimerización para formar geles. El proceso puede dividirse comúnmente en los siguientes pasos: formación de la solución, gelación, secado y densificación<sup>[4]</sup>, como se representa en la figura 1.1.

En la etapa de *formación de la solución*, comienzan las reacciones de hidrólisis y la polimerización por condensación.

En la etapa de *gelación*, la viscosidad aumenta hasta que la solución deja de fluir y continúan las reacciones de hidrólisis y condensación. El tiempo de gelación depende de la química de la solución y de la naturaleza de la especie polimérica. La transición sol-gel es irreversible aunque muestra una dependencia con el volumen inicial de la preparación.

El siguiente paso consiste en el *secado y envejecimiento* del gel. Este gel recién formado por partículas conectadas entre sí, contiene el líquido entre sus intersticios o poros. Al remover la fase líquida para obtener un gel seco mediante la evaporación a baja temperatura, ocurren procesos que cambian la estructura y las propiedades del gel. Cuando la evaporación se impide, el secado se retarda dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y propiedades del gel resultante. En general en esta etapa hay una pérdida considerable de peso y encogimiento, debido a que durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad, causadas por el líquido que se extiende entre

los poros, ejercen una compresión. A medida que la compresión es mayor a la fuerza de la red, el gel se va contrayendo conforme se evapora el líquido. El gel final seco se llama xerogel.

Finalmente, la *densificación* es un proceso para obtener un vidrio a partir del gel. Se lleva a cabo a una temperatura mayor que la temperatura ambiente para remover las partículas volátiles y para eliminar la porosidad del gel.

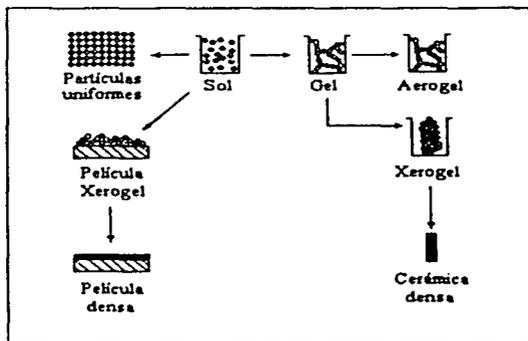


Fig. 1.1 Pasos del proceso sol-gel.

En el proceso sol-gel, los precursores o componentes iniciales para la preparación de un coloide consisten de un metal o metaloide rodeado por varios ligandos. Los alcóxidos son los más usados en la investigación de sol-gel.

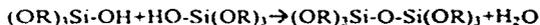
Los metales alcóxidos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, que tiene un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El ejemplo más estudiado es el Tetractoxisilano o tetraetil ortosilicato (TEOS) cuya fórmula química es  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Los metales alcóxidos son precursores muy populares porque reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción es llamada hidrólisis, porque un ión hidroxilo se une al átomo metálico, como en la siguiente reacción:



R representa un protón u otro ligando. ROH es un alcohol.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación tal como:



La condensación libera una molécula pequeña como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para formar moléculas que contengan silicio cada vez más grandes, por el proceso de polimerización. Un polímero es una enorme molécula formada por cientos de miles de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar por lo menos dos enlaces. El número de enlaces que un monómero puede formar se llama "funcionalidad"  $f$ . Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que se puede formar. Si un molécula alcanza dimensiones macroscópicas tales que se extienda a lo largo de la solución, la sustancia se llama gel. El punto de gel<sup>[4]</sup> es el tiempo para el cual el último enlace se forma para completar esta molécula gigante. Así, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo envolviendo una fase líquida continua.

### 1.1.2 Spin-Coating

Las películas delgadas que fueron estudiadas en el presente trabajo, fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por la técnica de "spin-coating", que es un proceso en el que se deposita una gota de la solución sobre un sustrato y éste se hace girar mediante una centrifuga. La evaporación de casi todo el solvente se lleva a cabo en seguida del depósito sobre el sustrato.

Algunos autores dividen la técnica de spin coating en cuatro etapas que a saber son<sup>[4]</sup>: depósito, centrifugado (spin-up), extendimiento (spin-off), y evaporación (ver fig. 1.2). Durante la etapa de depósito, se arroja en la superficie un exceso de líquido. En la etapa de centrifugado, el líquido fluye radialmente hacia fuera, obligado por la fuerza centrífuga. En la etapa de extendimiento, el exceso de líquido fluye hacia el perímetro dejando gotitas. Mientras la película se adelgaza, la velocidad en que el exceso de líquido se remueve disminuye, porque mientras más delgada sea la película, mayor resistencia opone el líquido a fluir y porque la concentración de los componentes no volátiles aumenta incrementando la viscosidad. En la cuarta etapa, tiene lugar la evaporación como mecanismo principal de adelgazamiento.

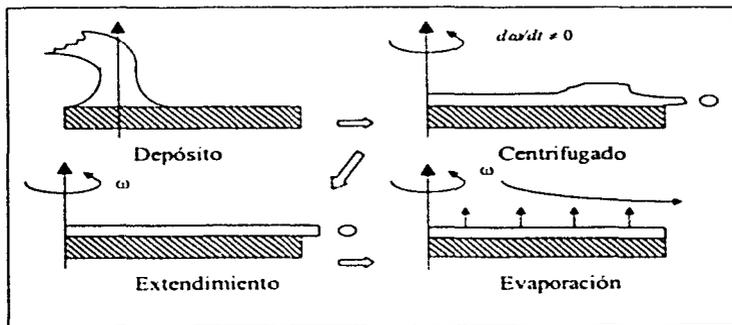


Fig. 1.2 Pasos del proceso de spin-coating.

Una ventaja del spin coating es que una película de líquido tiende a volverse uniforme en grosor durante el extendimiento. Una vez uniforme, permanece así.

### 1.1.3 Estructura molecular

Como se mencionó anteriormente, es fácil introducir moléculas orgánicas dentro de una matriz sol-gel. En el presente trabajo, las muestras estudiadas fueron geles de  $\text{SiO}_2$  contaminados con Carbazol (SiK) y el cromóforo Disperse Red 1 (DR1). Moléculas que a continuación se describen.

El Carbazol es la molécula más conocida para la fotoconducción. Pertenecce a la familia de las moléculas fotorreductoras y tiene la función de transportar huecos dentro de la matriz sol-gel<sup>[5]</sup>.

Las unidades funcionalizadas formadas con estas molécula se injertan a la red de silice durante la elaboración de sus matrices. La molécula de carbazol (SiK) se muestra en la figura 1.3.

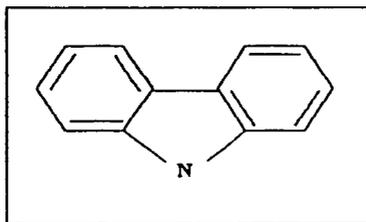


Fig. 1.3 Unidad de carbazol.

La molécula DR1 (Disperse Red 1) es un cromóforo que presenta en sus extremos un grupo donador y otro aceptor de electrones que interactúan a través de un sistema conjugado<sup>[5,23]</sup>. Un sistema conjugado es cuando los enlaces dobles se alternan con los enlaces sencillos. Esta molécula también presenta un momento dipolar alto, lo cual permite la generación de segundo armónico, entre otras propiedades ópticas no lineales.

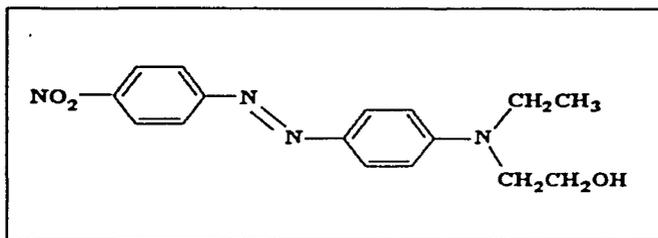


Fig 1.4 Molécula de DR1.

En general, un típico cromóforo óptico no lineal utilizado para aplicaciones de polímeros orientados consiste de una molécula dipolar que contiene uno o más donadores de electrones y sustitutos atractores de electrones conectados por un puente transmisor de electrones. Los puentes son usualmente anillos aromáticos, dobles o triples enlaces, etc.

## 1.2 ABSORCIÓN ÓPTICA

La técnica aquí utilizada para estudiar el comportamiento de las moléculas cuando se orientan es la espectroscopia de absorción, con ella se determina la evolución de los espectros de absorción de las moléculas a medida que se orientan con el campo eléctrico. Con ello se estima la eficiencia de orientación.

Para explicar el proceso de absorción de manera simple, se puede considerar un cierto número de átomos de dos niveles. Cada átomo tiene un electrón que puede estar en el estado base o en el estado excitado. Si un fotón incide en un átomo en su estado base, con una cierta probabilidad el fotón es absorbido y el electrón gana suficiente energía para alcanzar el estado excitado (como se ilustra en la figura 1.5). Por razones de conservación de energía el fotón debe cumplir la condición:

$$h\omega = E_e - E_0 \quad (1.1)$$

Donde  $E_e - E_0$  es la diferencia de energía entre el estado base y el excitado. A este proceso se le llama absorción.<sup>[6]</sup>

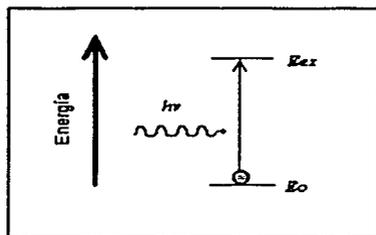


Fig. 1.5. Proceso de absorción.

La absorción se expresa en términos de el coeficiente  $\alpha(h\nu)$  el cual está definido como el cambio relativo de la intensidad de la luz  $L(h\nu)$  a lo largo de la dirección de propagación:<sup>[7]</sup>

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \cdot \frac{dL(h\nu)}{dx} \quad (1.2)$$

La absorción de luz sigue la ley de Lambert-Beer<sup>[8,9]</sup>:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1.3)$$

La cual relaciona las intensidades de la radiación incidente  $I_0$  y la transmitida  $I_t$ , con el grosor de la muestra  $d$  y  $\alpha$ , el coeficiente de absorción, el cual es entonces una medida de la absorción de radiación para una longitud de onda particular. La ecuación (1.3) es más utilizada en su forma logarítmica

$$O.D. = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \alpha(\lambda) d \log_{10}(e) \quad (1.4)$$

La cantidad  $\log_{10}(I_0/I_t)$  se llama *absorbancia* o también se le conoce como *densidad óptica* de la muestra<sup>[8]</sup>. Es esta cantidad la que normalmente se grafica en el eje vertical de la mayoría de los espectros de absorción.

La absorción de la radiación electromagnética por la materia es, desde el punto de vista clásico, debida a algunas interacciones físicas entre los campos eléctricos o magnéticos oscilantes de la onda y algunas propiedades eléctricas o magnéticas de la sustancia en cuestión.

#### *Espectroscopia de absorción electrónica*

Actualmente los espectros en la región del ultravioleta cercano (200-400nm) y del visible (400-700nm) se miden con espectrofotómetros automáticos como el que se muestra en la figura 1.6. La radiación monocromática pasa a través de la muestra a estudiar y la cantidad

de radiación absorbida es medida electrónicamente<sup>[8]</sup>. El espectro se obtiene registrando la absorción de luz como función de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente en el intervalo de longitudes de onda deseado. En los espectros de absorción se indica la cantidad de radiación monocromática absorbida por la muestra en cuestión. Esto es generalmente medido con relación a una celda de referencia en el espectrofotómetro<sup>[10]</sup>.

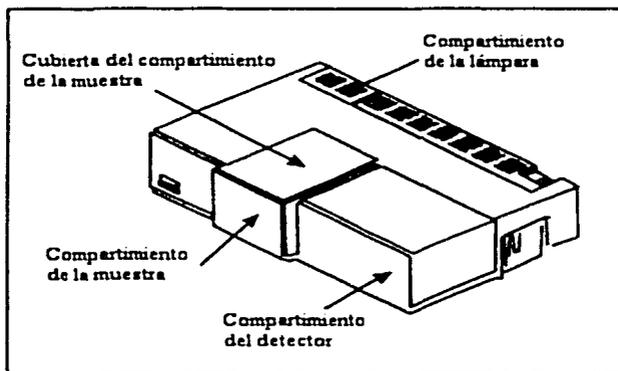


Fig. 1.6 Esquema del espectrofotómetro Perkin Elmer

### 1.3 POLARIZACIÓN

Actualmente se ha incrementado el estudio de propiedades ópticas no lineales de vidrios poliméricos, dado que son materiales con aplicaciones potenciales como elementos electro-ópticos y dispositivos convertidores de frecuencia. Los vidrios poliméricos brindan una matriz fácil de producir, de alta calidad óptica, para la incorporación de entes ópticos no lineales. Sin embargo, estos materiales son centrosimétricos y por ello, incapaces de presentar efectos ópticos de segundo orden. Es por esto que se emplean procesos de orientación para romper dicha centrosimetría. Los procesos de orientación se llevan a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico.

En diversos estudios se ha comprobado que a temperatura ambiente el movimiento de orientación del medio es inhibido por interacciones con la matriz polimérica<sup>[11]</sup>. Al aumentar la temperatura, la movilidad aumenta hasta que el ente óptico no lineal está listo para orientarse. En este estado de alta movilidad, se aplica el campo eléctrico que orienta las moléculas mediante el acoplamiento al momento dipolar molecular. Luego, el vidrio se enfría manteniendo aplicado el campo para "congelar" la orientación (ver fig. 1.7).

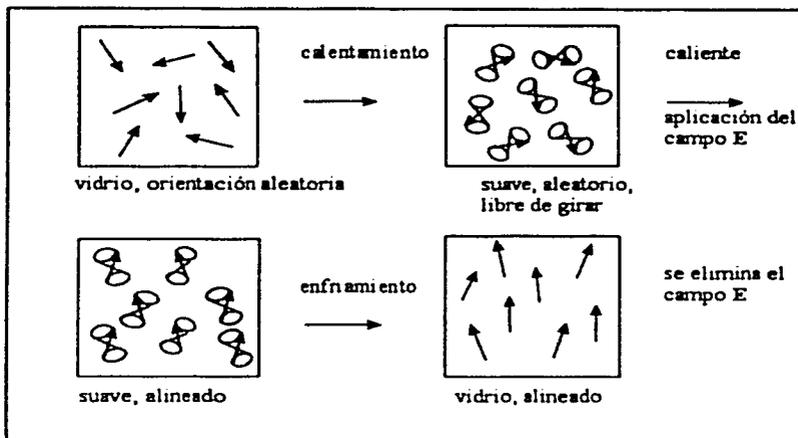


Fig. 1.7 Proceso de orientación con campo eléctrico.

El campo eléctrico puede aplicarse de diferentes formas, por ejemplo mediante electrodos de contacto o por efecto corona. Los primeros experimentos de orientación utilizaban electrodos de contacto. Este proceso consistía en depositar una película del polímero con el colorante sobre un vidrio cubierto de óxido de indio-titanio, el cual formaba un electrodo. Como segundo electrodo, se depositaba oro en la superficie de la película <sup>112</sup>.

Sin embargo, para esta técnica, la fuerza dieléctrica de la película limita el campo máximo aplicable. Generalmente lo que limita el campo de polarización aplicado son los defectos de la película, que dependen de las condiciones en que ésta fue elaborada.

Es deseable obtener altos campos de polarización que no dependan del procesamiento de la muestra. Para ello la polarización por efecto corona es útil.

El efecto corona es un mecanismo de descarga eléctrica que ocurre como resultado de la ionización continua de un gas. Este gas ionizado es el resultado de una fuente externa que proporciona energía suficiente para separar algunos electrones de los átomos o moléculas del gas que usualmente es el aire. Esta fuente externa puede ser por ejemplo la aplicación de un voltaje.

Mientras el proceso de ionización se efectúa, los iones positivos y negativos forman nubes separadas. En algún instante crítico, estas nubes se recombinan localmente, entregando su exceso de energía en forma de un pequeño arco de descarga. Cuando la formación y recombinación de las nubes se vuelve casi instantánea y continua, ocurre el fenómeno de la descarga corona.

La energía desprendida durante la descarga corona se manifiesta en forma de calor, luz y otras ondas electromagnéticas. El calor es el resultado de una muy alta concentración de

flujo de corriente; la luz aparece como un destello azul-púrpura; y las ondas electromagnéticas pueden causar interferencia (ruido) en una amplia banda de frecuencias.

Un arreglo típico de orientación corona se muestra en la figura 1.8. Esta técnica requiere de una aguja o alambre sometido a alto voltaje (del orden de 10 kV) creando una corona cerca del electrodo. Una corriente comienza a fluir hacia tierra logrando una deposición de carga en la superficie del polímero. La polarización por efecto corona puede lograr campos de polarización muy grandes, volviéndola una técnica de polarización útil y sencilla.

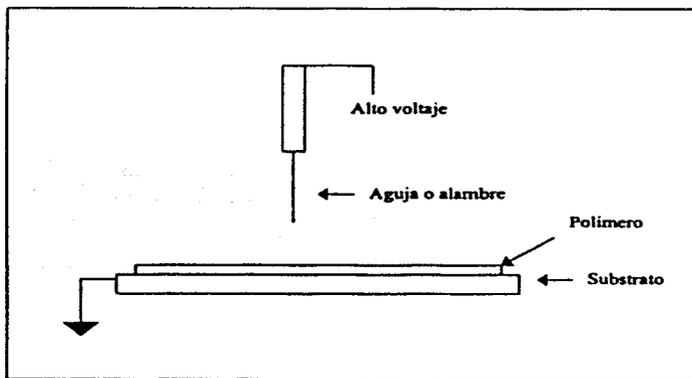


Fig. 1.8 Esquema del arreglo de polarización corona.

Como se vio anteriormente, en ausencia de un campo eléctrico el material no está polarizado, ya que los dipolos individuales están orientados de manera aleatoria. Si la polarización está definida como<sup>[13]</sup>

$$P = \frac{1}{\Delta v} \sum p_m \quad (1.5)$$

Donde  $p_m$  es la polarización de cada molécula y la suma se efectúa sobre todas las moléculas del elemento de volumen  $\Delta v$ . Es claro que cuando los  $p_m$  se orientan al azar, esta suma se anula. Si el material se somete a un campo eléctrico, los dipolos individuales experimentan momentos de rotación que tienden a alinearlos con el campo (como se ve en la figura 1.7). Si el campo es suficientemente intenso, los dipolos pueden alinearse completamente y la polarización alcanza el valor de saturación

$$P_s = Np_m \quad (1.6)$$

Donde  $N$  es el número de moléculas por unidad de volumen.

Usando principios de mecánica estadística se puede obtener el momento dipolar efectivo promedio por molécula, pues a una temperatura  $T$  la probabilidad de encontrar una energía molecular particular  $E$  es proporcional a  $e^{-E/kT}$ . La energía  $E$  incluye tanto la energía cinética  $E_k$  como la energía potencial  $U$ .

La energía potencial de un dipolo permanente  $p_0$  en un campo eléctrico  $E_m$  es

$$U = -p_0 E_m = -p_0 E_m \cos \theta \quad (1.7)$$

Siendo  $\theta$  el ángulo entre  $p_0$  y el campo eléctrico. Como las energías cinéticas moleculares no dependen del campo eléctrico se despreciarán para obtener el valor promedio del momento dipolar efectivo de un dipolo, que está dado por

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle = \frac{\int p_0 \cos \theta e^{-p_0 E_m \cos \theta / kT} d\Omega}{\int e^{-p_0 E_m \cos \theta / kT} d\Omega} \quad (1.8)$$

con  $d\Omega$  el ángulo sólido. Si se define

$$y = \frac{p_0 E_m}{kT} \quad (1.9)$$

las integrales se resuelven directamente y se obtiene el siguiente resultado:

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle = p_0 \left[ \coth y - \frac{1}{y} \right] \quad (1.10)$$

que es la conocida fórmula de Langevin, cuyo comportamiento muestra un valor de saturación a medida que aumenta el campo (ver la figura 1.9).

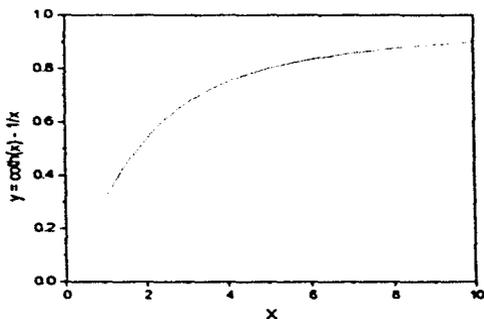


Fig. 1.9 Gráfica de una función de Langevin.

#### 1.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Muchos materiales, incluyendo los que se consideran en el presente trabajo, obedecen la ley de Ohm para un intervalo de valores del campo eléctrico aplicado. Esto es, experimentalmente se encuentra que a temperatura constante, la densidad de corriente eléctrica  $J$  es proporcional al campo eléctrico aplicado  $E$ :

$$J = \sigma E \quad (1.11)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica del material. Esta relación surge de manera natural del modelo clásico de Drude. Este modelo supone que el movimiento de los electrones está en la dirección del campo eléctrico que se aplica.

Si  $n$  electrones por unidad de volumen se mueven con velocidad  $v$ , entonces la densidad de corriente es paralela a  $v$ . Además, en un tiempo  $dt$  los electrones recorrerán una distancia  $vdt$  en la dirección de  $v$ , tal que  $n(vdt)A$  electrones cruzarán un área  $A$  perpendicular a la dirección del flujo. Como cada electrón tiene carga  $-e$ , la carga que atraviesa  $A$  en el tiempo  $dt$  será  $-nevAdt$ , y así la densidad de corriente será:

$$J = -nev \quad (1.12)$$

En un metal los electrones se mueven en todas direcciones en ausencia de campo eléctrico, por lo que la velocidad promedio es cero. Si se aplica un campo eléctrico  $E$ , entonces habrá una velocidad electrónica media en sentido opuesto al campo. Un electrón al tiempo cero tendrá una velocidad  $v_0$  inmediatamente después de su última colisión dentro del sólido, más una velocidad adicional  $-eEt/m$  que adquiere un tiempo  $t$  después. Como después de la colisión el electrón sale en cualquier dirección no habrá una contribución de  $v_0$  en la velocidad electrónica promedio, por lo que ésta está dada únicamente por el promedio de  $-eEt/m$ . En este modelo simple, el promedio de  $t$  es en buena aproximación el tiempo de relajación  $\tau$  (tiempo que transcurre entre cada colisión), así la velocidad promedio es

$$v = \frac{e\tau}{m} E = \mu E, \quad \Rightarrow \quad J = \left( \frac{ne^2\tau}{m} \right) E \quad (1.13)$$

donde a  $\mu$  se le conoce como la movilidad del portador de carga en el material<sup>[14]</sup>. El resultado anterior se expresa generalmente en la forma de la ecuación (1.11), en términos de la conductividad  $\sigma$ :

$$J = \sigma E, \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.14)$$

De esta manera se ve que la ley de Ohm es lineal y  $\sigma$  es la constante de proporcionalidad.

Para explicar la conductividad eléctrica en diferentes tipos de materiales cristalinos, se puede hacer uso del modelo de bandas de energía. En esta teoría se distinguen los electrones que están cercanos al núcleo y los que están mas alejados de él. Cualquiera de estos dos tipos de electrones tienen sus niveles de energía correspondientes. Al considerar átomos vecinos con un arreglo periódico en el espacio, sus nubes de cargas se traslapan y por consiguiente los electrones se encuentran tan juntos entre si que mediante su interacción dan lugar a una banda continua de energías permitidas. Así se tienen diferentes bandas: las de valencia y las de conducción. Entre estas bandas hay una brecha de energía prohibida, por lo que ahí no pueden encontrarse electrones.

Hay que recordar que los electrones ocupan primero los estados de menor energía. Así, se van ocupando los estados hasta llenar la banda de valencia. Si el número de electrones del material es igual al número de electrones que caben en la banda de valencia, se tiene un material aislante. Pues no existen electrones en la banda de conducción que son los que se pueden mover libremente produciendo una corriente. O bien, se tiene un semiconductor, dependiendo del ancho de la brecha de energía prohibida que separa ambas bandas. Si por el contrario, hay más electrones de los que pueden acomodarse en la banda de valencia, éstos irán ocupando lugares en la banda de conducción. Un material de este tipo será un metal. En la figura 1.10 se muestra el diagrama correspondiente

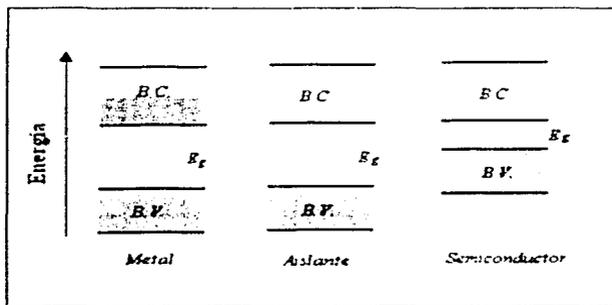


Fig. 1.10. Bandas de energía para un metal, un aislante y un semiconductor. Donde  $B.V.$  significa banda de valencia,  $B.C.$  banda de conducción y  $E_g$  es la brecha de energía prohibida

Cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la de conducción, se produce una deficiencia dentro de la banda de valencia llamada *hueco*. De la misma manera en que un electrón es libre de moverse en la banda de conducción cuando se aplica un campo eléctrico, el hueco puede moverse en la banda de valencia pero dirigido hacia el cátodo.

Un electrón en la banda de conducción es libre de moverse por acción de un campo eléctrico hacia el ánodo. De la misma manera, un hueco en la banda de valencia puede moverse pero dirigido hacia el cátodo. De hecho, el comportamiento del hueco es igual al del electrón pero con carga positiva.

La conductividad se expresa como sigue

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.15)$$

donde  $e$  es la carga del electrón  $n$  y  $p$  son la densidad de electrones y huecos, respectivamente y  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son la movilidad de electrón y la movilidad del hueco. La movilidad (definida en la ecuación 1.13) es la velocidad por unidad de campo adquirido por un portador de carga como resultado de la aplicación de un campo eléctrico<sup>[15]</sup>.

El modelo de bandas tiene dificultades para explicar el transporte de carga en materiales amorfos cuya movilidad de portadores es muy baja<sup>[16]</sup>. Se emplea entonces un modelo de saltos (*hopping*), en el cual un portador puede moverse de una molécula a otra saltando la barrera de potencial vía un estado excitado, como se ilustra en la figura 1.11.

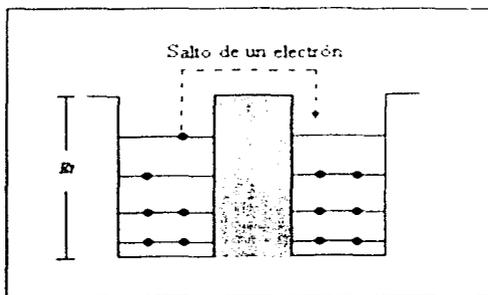


Fig. 1.11. Un electrón salta la barrera de potencial.

La estructura de los semiconductores inorgánicos se caracteriza generalmente por sus fuertes enlaces covalentes entre los átomos de la red; así el transporte de carga se lleva a cabo fácilmente a través de una interacción de intercambio en las zonas de traslape de orbitales atómicos. En cambio, en los semiconductores orgánicos, el enlace entre las moléculas es debido principalmente a las fuerzas de Van der Waals o de London, por lo que es muy débil. Además el traslape de los orbitales moleculares y el intercambio intermolecular de electrones es pequeño por lo que estas estructuras no son favorables para el transporte de carga.

Es preciso aclarar que los orbitales moleculares se forman cuando el orbital de un átomo se traslapa con el orbital de otro átomo. Por ejemplo, el hidrógeno molecular se forma con el traslape de los orbitales atómicos  $1s$  de cada átomo de hidrógeno, como se muestra en la

figura 1.12. Este traslape da lugar a un orbital molecular del tipo sigma ( $\sigma$ ). Otro tipo de enlace covalente involucra el traslape de orbitales atómicos  $2p$ , y se llama enlace pi ( $\pi$ )<sup>(17)</sup>.

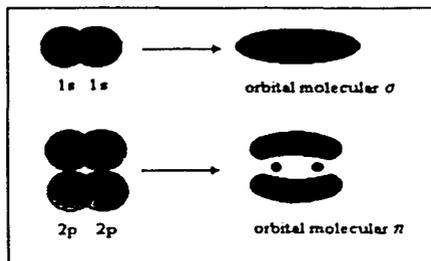


Fig. 1.12. Forma de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ .

Para entender cómo se lleva a cabo el transporte eléctrico en materiales orgánicos, es necesario conocer su estructura electrónica. Los colorantes orgánicos están constituidos por enlaces dobles carbono-carbono. Estos enlaces se forman por el traslape de dos orbitales híbridos  $sp^2$  de cada átomo de carbono. Los electrones que intervienen en la formación de los enlaces en los compuestos saturados se denominan electrones  $\sigma$  y se caracterizan por la simetría rotacional de su función de onda con respecto a la dirección de la línea que une a los núcleos involucrados en el enlace. Los enlaces dobles y triples además de tener un enlace  $\sigma$ , también usan electrones  $\pi$  para enlazarse. Sin embargo, los electrones  $\pi$  no están tan firmemente ligados al marco nuclear como lo están los electrones  $\sigma$ , de hecho, pueden moverse libremente dentro de la molécula. Las transiciones electrónicas involucran el desplazamiento de un electrón de un orbital molecular a otro. Como los electrones  $\pi$  requieren menor energía para alcanzar estados excitados, los orbitales  $\pi$  son los involucrados en las transiciones de menor energía. Los electrones  $\pi$  se caracterizan porque su función de onda tiene un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de la línea que pasa a través del núcleo y la normal al plano subtendido por los orbitales de los tres electrones  $\sigma$  del átomo de carbono.

Debido a las propiedades antes descritas de los electrones  $\pi$ , éstos son los que efectúan el transporte de carga eléctrica en los compuestos orgánicos.

Los estados electrónicos de una molécula dependen del acoplamiento del momento angular orbital  $L$  con el momento angular de espín  $S$  de los electrones  $\pi$ , dando como resultado un momento angular total  $J$ . En el estado base, los electrones que ocupan el mismo orbital tiene espines antiparalelos, dando como resultado  $S=0$ . La multiplicidad que está dada por la ecuación  $|2S|+1$ , en este caso será igual a la unidad, por lo cual no hay degeneración. A este estado se le conoce como "estado base singulete" ( $S_0$ ). Asimismo, la transición a un estado excitado que no modifica la multiplicidad se llama estado singulete ( $S_1$ ). Por otro lado, si  $S=1$  entonces  $|2S|+1=3$ , lo cual implica que hay tres grados de degeneración

debida al espín, esto es, que la transición a un estado excitado va acompañada por un cambio en la orientación del espín de uno de los electrones. A este estado se le conoce como estado de "triplete" ( $T$ )<sup>[16,18,19]</sup>.

Los estados excitados de singulete o triplete pueden coexistir en moléculas orgánicas<sup>[16]</sup>. La probabilidad de que un electrón se excite del estado  $S_0$  al  $S_1$  o al  $T_1$  depende del número atómico de los átomos en la molécula. Generalmente mientras mayor sea el número atómico, mayor es la probabilidad de la transición  $S_0 \rightarrow T_1$ .

#### 1.4.1 Mecanismos de conducción

Si asumimos que la estructura de bandas de energía se puede aplicar a materiales amorfos, la conducción eléctrica en las películas delgadas aislantes puede llevarse a cabo mediante cinco posibles mecanismos<sup>[20]</sup>, que a saber son: la conducción iónica, el flujo limitado por la carga espacial, el efecto túnel, la emisión Schottky, el efecto Poole Frenkel y la conducción por impurezas. Este último proceso de conducción es el que predomina en las muestras estudiadas en el presente trabajo

La característica principal de la conducción por impurezas es que se requiere de centros donadores y aceptores de electrones. Los aceptores remueven cierto número de electrones de los donadores, permitiendo así el movimiento de los electrones. Para concentraciones bajas de impurezas, los electrones se mueven por un proceso de saltos (*hopping*) de una molécula a otra.

En esta tesis no se pretende profundizar en los diferentes mecanismos que existen, pues para los materiales aquí estudiados aún se están desarrollando modelos teóricos que logren explicar adecuadamente cómo se lleva a cabo la conducción eléctrica.

#### 1.4.2 Generación de portadores

Entendemos como procesos fotoelectrónicos a todos aquellos que producen cambios en los estados de los electrones de un material debido a la absorción o emisión de luz en un sólido, como la fotoconducción, la fotoemisión y los efectos fotovoltaicos.

En general, los siguientes mecanismos son responsables de la generación de portadores de carga, que determina la fotoconductividad y la conductividad en la oscuridad de un material<sup>[16]</sup>:

i) *Inyección de portadores desde los electrodos.* Los electrones inyectados del cátodo o los huecos inyectados del ánodo resultan de la conducción de carga en el espacio. La inyección puede ser termoiónica, por efecto túnel, por ambas o bien, vía estados de superficie. Los electrones o huecos también pueden emitirse hacia el sólido por los electrodos iluminados. Este proceso se conoce como fotoemisión de los electrodos y puede resultar de un aumento

en la fotoconductividad de la misma manera en que la contribución de la inyección de portadores de los electrodos lo hace a la conductividad en la oscuridad.

ii) *Excitación intrínseca*. Los electrones y huecos pueden generarse por excitación térmica o por fotoexcitación de la banda de valencia a la de conducción en semiconductores orgánicos igual que en los semiconductores inorgánicos. La conductividad en la oscuridad de muchos compuestos orgánicos depende de la estructura molecular y aumenta al incrementar el número de electrones  $\pi$  en los grupos individuales del compuesto<sup>[21]</sup>. A pesar de que esto indica que la generación de portadores es intrínseca y está relacionada con la brecha de energía, no es suficiente para establecerla como una regla. Los estados de singulete o triplete pueden poblarse ya sea térmicamente o bien ópticamente, y luego esos excitones pueden aumentar los portadores debido a las colisiones de los excitones con los electrodos<sup>[16]</sup>.

iii) *Excitación extrínseca*. En los semiconductores inorgánicos extrínsecos (tipo *n* o tipo *p*) son bien conocidas las impurezas que se introducen para favorecer los portadores de carga. En los semiconductores orgánicos ocurre una conducción extrínseca similar al introducir impurezas, ya que las colisiones de los excitones con las impurezas generan portadores de carga.

iv) *Generación asistida por el campo*. El campo eléctrico puede separar los portadores generados antes de iniciar la recombinación debida a la interacción coulombiana. También puede modificar la barrera de potencial de una trampa para que el portador atrapado pueda liberarse más fácilmente de ella.

## 1.5 FOTOCONDUCTIVIDAD

En general la fotoconductividad puede definirse como el incremento de la conductividad eléctrica de un sólido debido a la absorción de fotones que inciden en él. El efecto directo de la iluminación es incrementar el número de cargas móviles en el sólido.

Gudden y Pohl<sup>[15]</sup> realizaron las primeras investigaciones sobre el tema, las cuales estaban encaminadas a estudiar la naturaleza de los portadores de carga presentes en la fotoconductividad así como la dependencia de la fotoconductividad con el tiempo, con la intensidad de la luz, con la longitud de onda y el campo aplicado.

El interés inicial estuvo enfocado a sólidos covalentes, como el germanio y el silicio. Sin embargo también se hicieron estudios sobre sólidos orgánicos. Recientemente, se le ha dado mayor atención a las propiedades eléctricas y fotoelectrónicas de los sólidos orgánicos debido a sus aplicaciones potenciales en la elaboración de dispositivos fotoeléctricos. Algunas sustancias fotoconductoras típicas consisten de germanio, galio, selenio, o silicio con impurezas. Otros materiales comunes incluyen óxidos metálicos y sulfuros.

En materiales inorgánicos con enlaces covalentes como el Ge y Si, la fotoconductividad puede describirse de manera sencilla mediante el modelo de bandas. Dentro de este modelo, la fotogeneración se debe a la excitación mediante luz de los electrones de la banda de

valencia a la banda de conducción. Si la energía del fotón incidente es mayor que la brecha prohibida de energía del material, un electrón de la banda de valencia puede pasar a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. Tanto el hueco en la banda de valencia como el electrón en la banda de conducción contribuyen en la conductividad aunque no de la misma forma.

Un factor importante que determina la fotoconductividad es la eficiencia cuántica, que se define como el número de pares libres electrón-hueco producidos por cada fotón absorbido en el caso de fotoconductividad intrínseca, y como el número de electrones libres o huecos libres producidos, para fotoconductividad extrínseca. La eficiencia cuántica depende de la estructura y las imperfecciones del material, la temperatura, la longitud de onda de la luz con que se excita, los contactos eléctricos y el campo aplicado<sup>[9]</sup>.

La absorción de luz no produce portadores de carga libres a través de un mecanismo directo, pero lleva a la formación de estados excitados electrón-hueco (excitones) que están sujetos a diferentes procesos foto físicos que pueden ser radiativos o no radiativos. Entre los procesos radiativos se pueden mencionar la fluorescencia y la fosforescencia y los no radiativos pueden ser la conversión interna o el cruzamiento en el sistema. En la figura 1.13 se muestra el diagrama de Jablonski en el cual se encuentran representados estos procesos foto físicos.

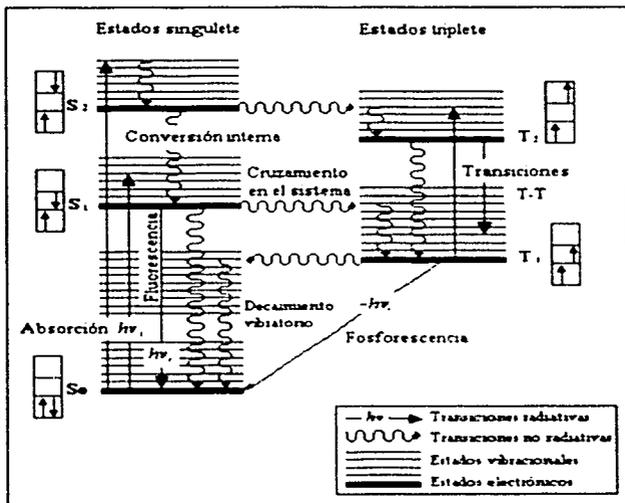


Fig. 1.12. Diagrama de Jablonski

Los excitones pueden migrar de forma no radiativa de una molécula a otra, muchas veces antes de ser atrapados en alguna otra molécula. Por ejemplo, la transferencia de un electrón a una molécula vecina, que da lugar a un estado excitado de transferencia de carga. O bien, bajo la aplicación de un campo eléctrico podría dar lugar a la formación de portadores de carga móviles si la atracción coulombiana entre el electrón y el hueco se vuelve menor que la energía térmica  $kT$ .

La eficiencia cuántica de fotogeneración relaciona diferentes procesos de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{tr} + k_s} [Q] \quad (1.16)$$

donde  $k_{ph}$  es la razón de producción de portadores de carga,  $k_n$  es la razón de procesos de desexcitación no radiativos,  $k_{tr}$  es la razón de transición al estado triplete,  $k_s$  es la razón de procesos de atrapamiento de portadores y  $[Q]$  es la concentración de trampas<sup>[9]</sup>.

En la oscuridad, la conductividad de un sólido está dada por la ecuación:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (1.17)$$

donde  $n$  y  $p$  son las densidades de portadores con carga negativa y carga positiva respectivamente,  $e$  es la carga del electrón y  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades de las cargas negativas y positivas. En un medio homogéneo en el cual los portadores de carga están distribuidos uniformemente a través del material, la fotoconductividad ocurre cuando la radiación absorbida aumenta los valores de  $n$  y  $p$ , por lo que el incremento en la conductividad  $\Delta\sigma$  puede expresarse como<sup>[13,16]</sup>:

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

En materiales aislantes los valores de  $\Delta n$  y  $\Delta p$  pueden ser mucho mayores que las correspondientes densidades de portadores de carga en la oscuridad  $n_0$  y  $p_0$ .

En materiales no homogéneos en los cuales los portadores de carga no están uniformemente distribuidos, la fotoconductividad puede ser el resultado de un segundo mecanismo que incluye la reducción de la resistencia debido a la radiación. Por ejemplo, se puede considerar un material con regiones de alta conductividad y regiones con baja conductividad en la oscuridad. El flujo de corriente a través del material está limitado por las regiones de baja conductividad que actúan como barreras que se oponen al flujo de corriente. La luz absorbida en las regiones de baja conductividad puede reducir la resistencia de estas barreras de manera tal que la corriente es mucho mayor que en ausencia de radiación.

En estos materiales no homogéneos la conductividad puede describirse en términos de una movilidad efectiva  $\mu^*$  de manera análoga a la del medio homogéneo.

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n^* + \Delta p\mu_p^*) \quad (1.19)$$

En muchos casos es posible hacer dos suposiciones sobre la fotoconductividad :

- 1) La conductividad es dominada por un tipo de portadores de carga haciendo que la contribución del otro tipo de portadores sea despreciable.
- 2) Un cristal se mantiene neutro durante el proceso de fotoconductividad, es decir,  $\Delta p = \Delta n$ .

Estas dos aproximaciones deben tomarse en cuenta antes de considerar cualquier caso específico.

Durante la fotoexcitación del material una vez alcanzado el estado estacionario, se generan electrones y huecos libres con densidades  $\Delta n$  y  $\Delta p$ , respectivamente. Este aumento en la concentración de portadores es proporcional a la tasa de fotogeneración y al tiempo de vida del portador. Entonces se pueden expresar estas densidades de portadores de carga en términos de la tasa de generación de portadores de la siguiente manera<sup>[13,16]</sup>:

$$\begin{aligned}\Delta n &= G_n \tau_n \\ \Delta p &= G_p \tau_p\end{aligned}\quad (1.20)$$

donde  $G_{n(p)}$  es la tasa de generación de electrones (huecos) por unidad de volumen y  $\tau_{n(p)}$  es el tiempo de vida de los electrones (huecos).

La ecuación (1.18) de la fotoconductividad puede entonces escribirse como

$$\Delta\sigma = e(G_n \mu_n \tau_n + G_p \mu_p \tau_p) \quad (1.21)$$

Esta expresión muestra que el tiempo de vida es un parámetro importante en la fotoconductividad. Por otra parte, si consideramos que la conducción se debe a un solo tipo de portador con una tasa alta de fotogeneración tal que  $\Delta n \gg n$  (pero  $\Delta \mu \approx 0$ )<sup>[13,15]</sup>, la fotoconducción puede escribirse en términos del producto  $\mu\tau$ .

$$\Delta\sigma = G e \mu \tau \quad \text{es decir,} \quad \frac{\Delta\sigma}{G e} = \mu \tau. \quad (1.22)$$

Sin embargo, para propósitos prácticos, es necesario obtener una expresión que relacione las variables que se pueden medir en el laboratorio, como son el campo eléctrico y la intensidad de iluminación, con algunos parámetros básicos como la movilidad de los portadores  $\mu$ , la eficiencia cuántica de excitación  $\phi$ , o el tiempo de vida de los portadores de carga  $\tau$ . Así pues, la ecuación que revela el transporte de carga en materiales homogéneamente iluminados<sup>[22]</sup> es:

$$J = \frac{e \phi I_0}{h \nu} \alpha l + \left( e n_0 \mu + \frac{e \phi \mu \tau}{h \nu} \alpha l \right) E \quad (1.23)$$

donde  $e$  es la carga elemental,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $I$  la intensidad de iluminación,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $n_0$  la densidad de portadores responsable de la conductividad en la oscuridad y  $l_0$  es la distancia media que recorren los portadores antes de ser atrapados.

En la ecuación (1.23), el primer término corresponde al efecto fotovoltaico (que es la diferencia de potencial que se produce bajo iluminación en ausencia del campo eléctrico), el segundo término indica la conductividad en la oscuridad (que resulta igual a la ley de Ohm obtenida mediante el modelo de Drude) y el tercero es el correspondiente a la fotoconductividad (cuando el objeto de estudio está iluminado).

Todos los fundamentos teóricos y fenómenos físicos presentados a lo largo de este capítulo servirán para entender mejor el trabajo experimental desarrollado.

## CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo consistió en medir la fotoconductividad en películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  contaminadas con Carbazol ( $\text{SiK}$ ) y el cromóforo DR1 como función de la orientación por efecto corona de dicho cromóforo.

Todas las muestras estudiadas fueron elaboradas por el Dr. Frederic Chaput, del Laboratorio de Física de la Materia Condensada en la Escuela Politécnica de Palaiseau, Francia<sup>[5]</sup>. En un principio, fue enviado y estudiado un conjunto de muestras de  $\text{SiO}_2$  con Carbazol y el colorante DR1 a una concentración  $\text{DR1:SiK}=1:5$ . Después de haber concluido los estudios correspondientes a las muestras anteriores, le fueron solicitadas muestras similares pero con diferentes concentraciones. Así, se distinguen dos etapas de trabajo experimental, correspondientes al primer y segundo conjunto de muestras (lote 1 y 2, respectivamente).

En la primera etapa, como ya se mencionó, se estudiaron muestras a una sola concentración ( $\text{DR1:SiK}=1:5$ ), dándoles un tratamiento de polarización a diferentes tiempos con una geometría de dos puntas. Se midió la corriente en la oscuridad y la fotoconductividad iluminando las muestras con una longitud de onda de 633 nm.

La segunda etapa de los experimentos consistió en observar los efectos de la polarización para el segundo lote de muestras de la misma composición pero con cuatro concentraciones diferentes, las cuales fueron  $\text{DR1:SiK}=1:20$ ,  $1:10$ ,  $1:5$  y  $1:2$ . La polarización en este caso se realizó con la geometría de una punta. Se midió la fotoconductividad iluminando a 633 nm y a 488 nm.

### 2.1 DISPOSITIVO DE POLARIZACIÓN

Para orientar las muestras se utilizó un dispositivo constituido por una platina de cobre sujeta por un vástago a una base de madera, como se muestra en la figura 2.1. La platina contiene dos postes de teflón: uno sobre la platina y el otro invertido. Estos postes de teflón tienen a su vez un cubo de lucita, los cuales sostienen cada uno una aguja metálica de acero inoxidable que sirven como electrodos por donde se aplica una descarga eléctrica. Las dimensiones de las agujas son: 6.5 cm de largo y un radio de curvatura  $r$  entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  (dependiendo del grado de oxidación de la aguja)<sup>[23]</sup>. Las agujas se colocaron alineadas entre sí sobre un orificio de la platina, quedando a 1 cm de separación. El campo eléctrico en la punta depende del radio de curvatura de ésta de la siguiente manera:

$$E = V/2r$$

Las puntas se conectan a una fuente de alto voltaje. Se utilizó una balastra alimentada por un variac. La balastra se conectó a su vez a un multiplicador de voltaje con lo cual se alcanza el alto voltaje deseado en un intervalo de 0 a 8 kV. A la punta superior se le asignó la terminal positiva y a la inferior la negativa.

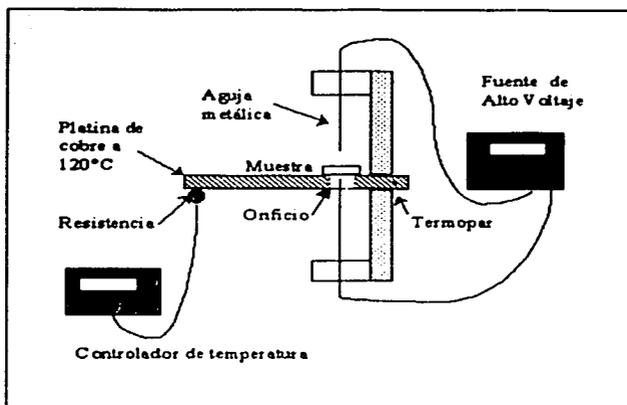


Fig. 2.1 Dispositivo de polarización

Para polarizar por efecto corona con la geometría de una punta, la punta inferior se remueve quedando únicamente la aguja superior. La terminal negativa de la fuente de voltaje se conecta ahora a la platina de cobre.

La platina contiene además una resistencia de  $136\Omega$  y  $150W$  que es alimentada por un dimer, que sirve para elevar la temperatura de la placa de cobre (puede alcanzar hasta  $500^{\circ}\text{C}$ ). Dicha temperatura se mide con un termopar de cromel-alumel que se introduce en un pequeño orificio en uno de los lados de la placa, registrando el voltaje en un multimetro.

## 2.2 ABSORCIÓN ÓPTICA

Fue necesario medir los espectros de absorción de cada muestra antes y después de polarizarla, para así poder cuantificar el grado de orientación de las moléculas.

Para medir la absorción óptica, se empleó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo UV-VIR-NIR de doble haz. Este equipo, tiene dos lugares donde se colocan los portamuestras, el primer portamuestras contiene la muestra y el segundo la referencia de la cantidad de luz que incide sobre la muestra. En este caso empleamos aire como referencia.

Para operar el equipo es necesario una computadora con el software Lambda 900, donde se indican los parámetros para la adquisición de datos, como son la abertura de la rendija, la velocidad de barrido y el intervalo de longitudes de onda entre los cuales se toma el espectro. También se registra la gráfica de absorción. Asimismo, se pueden manipular las

curvas obtenidas calculando la altura a la línea base de referencia y la posición de los máximos de absorción. En la figura 2.2 se muestra un diagrama del funcionamiento del espectrofotómetro.

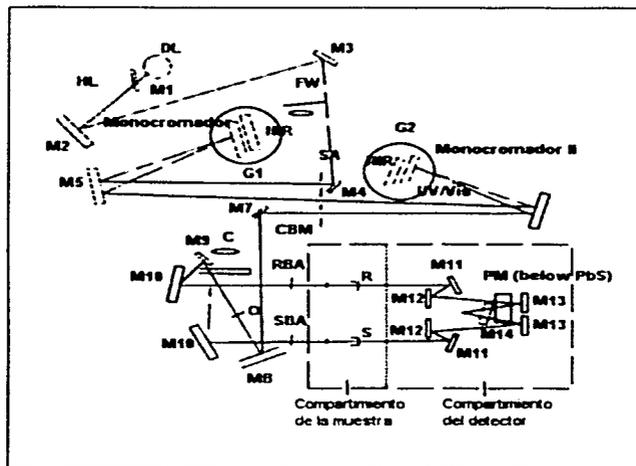


Fig. 2.2 Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### 2.3 DISPOSITIVO DE FOTOCONDUCTIVIDAD

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

Además una lente convergente se colocó entre la ventana del criostato y el monocromador para colimar la luz. También se realizaron mediciones empleando como fuente de iluminación un láser He-Ne. En la figura 2.3 se muestra este dispositivo experimental.

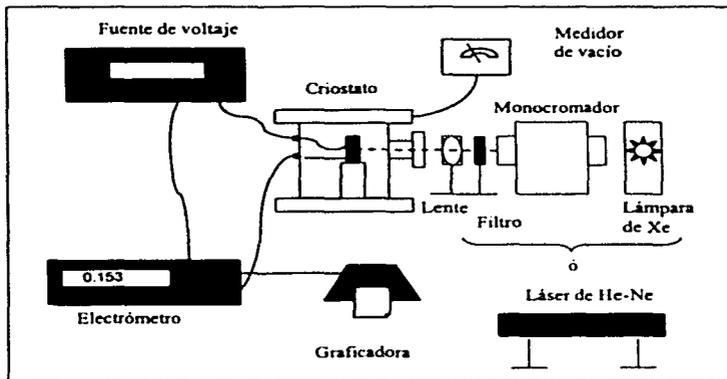


Fig. 2.3 Dispositivo de fotoconductividad

El criostato tiene dos placas entre las cuales se coloca la muestra. Esta se sujeta con un tornillo de teflón, haciendo la función de una prensa. La cara de la muestra sobre la cual está depositada la película, se coloca hacia la ventana de cuarzo del criostato para poder iluminarla. El criostato tiene atravesadores, que permiten que los contactos eléctricos queden dentro del criostato pero el voltaje pueda aplicarse externamente. Por medio de conectores coaxiales, se conecta uno de los electrodos a la fuente de voltaje y el otro al electrómetro. Se conecta todo a tierra física para reducir el ruido. En la figura 2.4 se presentan los detalles del interior del criostato.

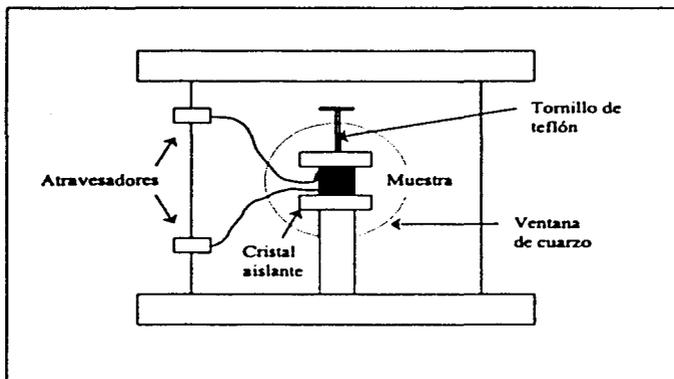


Fig. 2.4 Interior del criostato

## 2.4 MÉTODOS

### 2.4.1 Polarización y absorción

La muestra, que consiste en una película delgada de  $\text{SiO}_2$  contaminada con DR1 y Carbazol depositada sobre un sustrato de vidrio por el método de spin-coating, es sometida a un tratamiento térmico y de polarización. Primero se mide la absorción óptica de la muestra en las condiciones iniciales (sin tratamiento de polarización y a temperatura ambiente). Se registra la curva y se obtienen las coordenadas del máximo, ya que el espectro obtenido es una curva que presenta una banda muy ensanchada centrada en los 490 nm como se ilustra en la figura 2.5. Con estos parámetros se calcula la línea base, mediante el software del espectrofotómetro, y con ello la altura de la línea base al máximo. Esta cantidad se requiere para obtener el coeficiente de absorción óptica de la muestra.

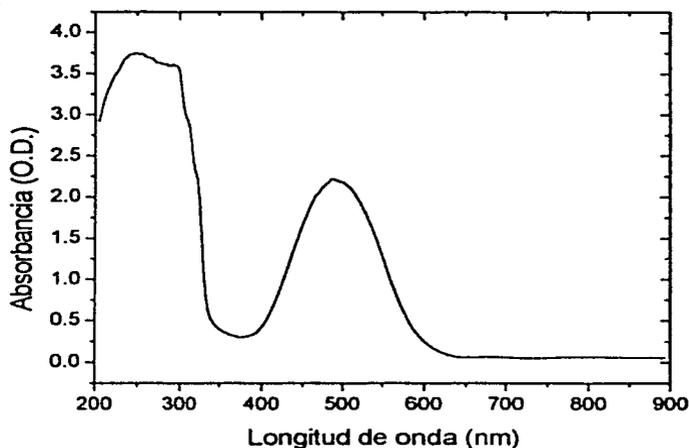


Fig. 2.5 Espectro de absorción típico del DR1.

Luego se comienza el tratamiento térmico colocando la muestra sobre el orificio de la platina, se centra la aguja (o las dos agujas, en su caso) sobre la muestra. Se calienta la platina hasta 120°C y una vez alcanzado el equilibrio térmico, se aplica un campo eléctrico de 6kV aproximadamente, durante un tiempo definido. Este calentamiento es necesario para incrementar la movilidad de las moléculas del cromóforo y poder orientarlas con el campo eléctrico. Mediante estudios previos se ha determinado que esta temperatura es apropiada para este fin<sup>[23]</sup>. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la platina hasta temperatura ambiente y finalmente se interrumpe la aplicación del campo eléctrico. Después de haber orientado las moléculas del material, se toma nuevamente el espectro de absorción y se compara con el inicial.

Se utilizó una muestra distinta para cada tiempo de polarización. Los tiempos de polarización estudiados fueron 10, 30, 60 y 120 minutos.

#### 2.4.2 Fotoconducción

Para medir la fotoconductividad, primero se ponen electrodos sobre la muestra. 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 1 hora 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.

Se introduce la muestra al criostato como se explicó en la sección anterior. Se hace vacío dentro del criostato del orden de  $10^{-6}$  Torr. Una vez hecho esto se mide la corriente oscura aplicando voltajes de 100 hasta 500 volts, en intervalos de 100V. La corriente inicial tiene un valor muy alto que decae exponencialmente con el tiempo hasta alcanzar el valor estacionario aproximadamente en 20 minutos. Este es el valor que nos interesa adquirir.

Al terminar de adquirir las corrientes en la oscuridad, se deja reposar la muestra de 15 a 30 minutos. Posteriormente se mide la fotocorriente siguiendo el mismo procedimiento que para la oscura pero iluminando ahora la muestra con una longitud de onda de 633 nm usando la lámpara de Xenón y el monocromador. El procedimiento se repite iluminando con luz de 488 nm y finalmente con el láser de He-Ne a 633 nm. Se deja nuevamente un tiempo de relajación entre cada iluminación.

El motivo por el cual se eligió iluminar a 488 nm es para estudiar el comportamiento de las moléculas del material en una longitud de onda muy cercana a donde se encuentra su máximo de absorción óptica (que está alrededor de los 500 nm). La iluminación en 633 nm con el láser, nos sirve para comparar con el trabajo realizado anteriormente por el Dr. Jorge Reyes Esqueda durante su tesis doctoral<sup>[23]</sup>.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las etapas, comenzando por las muestras con concentración 1:5. Posteriormente se presentan los resultados para el estudio en muestras de diferentes concentraciones.

### 3.1 MUESTRAS DE DR1:SiK=1:5.

#### 3.1.1 Polarización

La polarización de las moléculas del cromóforo se efectuó mediante el efecto corona. En las muestras del lote 1 con concentración relativa 1:5, la configuración del dispositivo de polarización incluyó dos puntas, como se mencionó en el capítulo anterior. Sin embargo, experimentos anteriores fueron realizados utilizando sólo una punta para polarizar<sup>[23]</sup>. Más adelante se incluye una comparación de los resultados obtenidos para estas dos configuraciones.

Para observar los cambios en la orientación de las moléculas del DR1 conforme se aumentó el tiempo de polarización, se midieron los espectros de absorción óptica. Esto se realizó con el espectrofotómetro como ya se mencionó en el desarrollo experimental.

Al superponer los espectros de absorción para los distintos tiempos de polarización se observa una disminución en la cantidad de radiación absorbida por el material, esto se ilustra en la figura 3.1. A medida que aumenta el tiempo de polarización, el máximo de la banda de absorción disminuye. Con esto se comprueba que las moléculas se van orientando con el campo como función del tiempo. Se obtuvieron resultados similares para los experimentos realizados con la configuración de una punta.

### Cambio de absorción con el tiempo de polarización

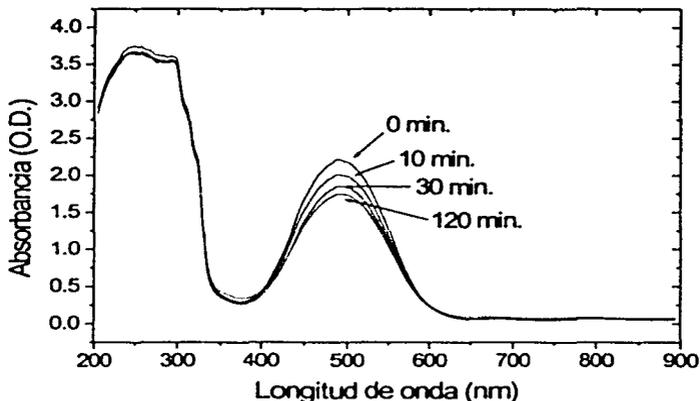


Fig. 3.1 Espectros de Absorción a diferentes tiempos de polarización.

Para verificar cuantitativamente cuánto se polarizan las moléculas del colorante, se calculó el parámetro de orden  $\rho$ , que indica la eficiencia de polarización. El parámetro de orden está definido como<sup>[5]</sup>:

$$\rho = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (3.1)$$

donde  $\alpha_0$  y  $\alpha$  son respectivamente los coeficientes de absorción inicial y a un tiempo de polarización dado, medidos en el máximo ( $\lambda = 490$  nm).

Los resultados para  $\rho$  calculados de los espectros de absorción se presentan en la figura 3.2. En esta figura se incluyen también los resultados para la configuración de una punta. El cambio en la absorción (dado por  $\rho$ ) alcanza un valor de saturación, para tiempos mayores a 1 hora. Este comportamiento de saturación se pudo ajustar con una ecuación de Langevin de la siguiente forma:

$$\rho(t) = 0.365 \left[ \coth(0.55t) - \frac{1}{0.55t} \right] \quad (3.2)$$

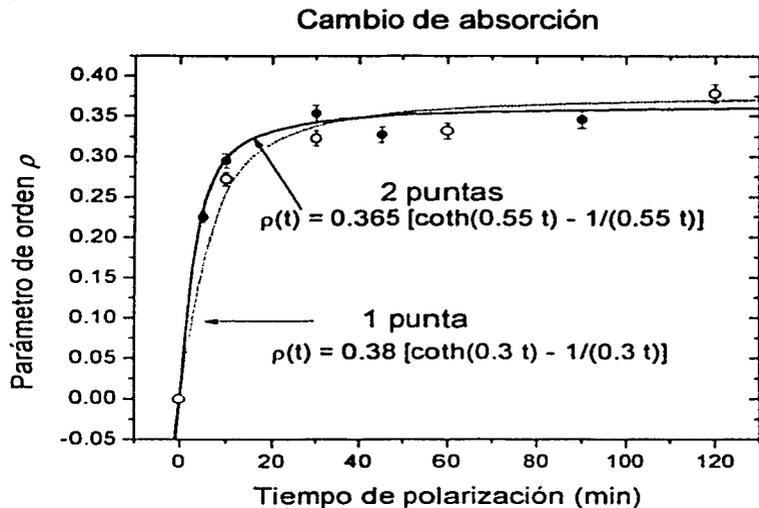


Fig. 3.2 El cambio de absorción alcanza un valor de saturación que se ajusta con una curva de Langevin. Los símbolos sólidos (●) indican los valores experimentales para la geometría de dos puntas, los símbolos abiertos (○) representan los datos de la geometría de una punta.

En la gráfica anterior, pueden compararse los resultados de la polarización con una punta y los de dos puntas. Se aprecia un comportamiento similar para las dos geometrías, reflejado claramente en los valores de saturación tan cercanos. Esta similitud entre ambas curvas sugiere que la geometría de dos puntas no contribuye a intensificar el campo eléctrico en la superficie del objeto bajo estudio, por lo que no se logra una mayor orientación.

### 3.1.2 Fotoconductividad

Las cantidades medidas directamente del experimento fueron corriente y voltaje. Sin embargo, estas cantidades dependen de las dimensiones de la muestra. Como fue empleada una muestra distinta para cada tiempo de polarización, fue necesario convertir estas cantidades en otras independientes de sus tamaño: la densidad de corriente y el campo eléctrico. La corriente se relaciona con la densidad de corriente  $J$  y el voltaje se relaciona con el campo eléctrico  $E$  de la siguiente forma:

$$J = \frac{I}{A} \quad \text{y} \quad E = \frac{V}{L} \quad (3.3)$$

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 de la película, que en todos los casos fue de  $1.3 \mu\text{m}$ .  $L$  es la separación entre los dos electrodos, como se muestra a continuación en la figura 3.3.

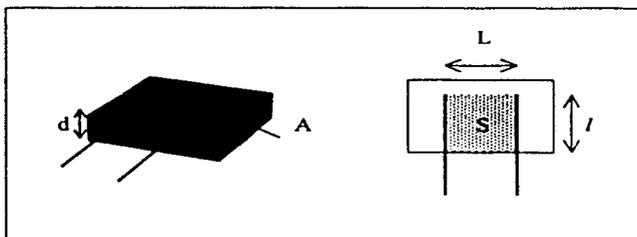


Fig. 3.3 Dimensiones en las muestras.

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

En estos experimentos de fotoconductividad se vio reflejado claramente el efecto de la polarización, como lo indica la figura 3.4. Los puntos experimentales obtenidos mostraron una clara tendencia lineal, por lo que se les ajustaron rectas para unir a cada conjunto de puntos, esto significa que se obtuvo un comportamiento totalmente óhmico. De dichos ajustes se obtuvo la pendiente y la ordenada al origen.

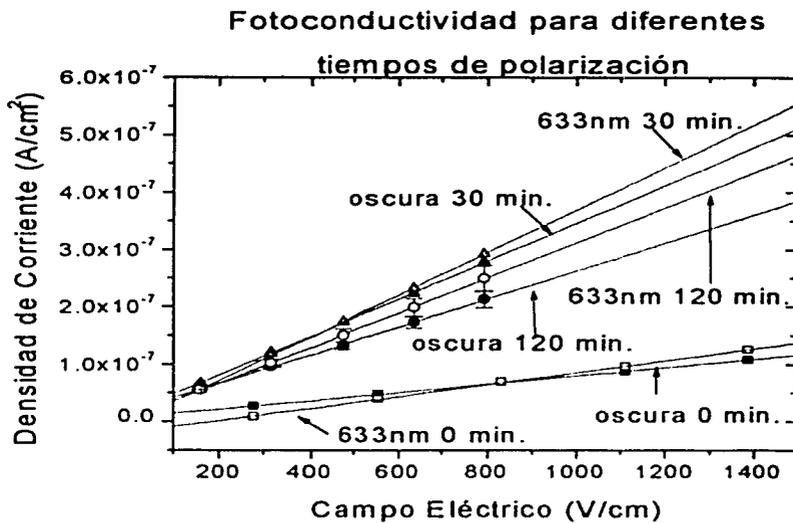


Fig. 3.4 Curvas obtenidas en la fotoconducción para muestras de concentración 1:5 a distintos tiempos de polarización.

De la gráfica de la figura 3.4 se deben notar dos cosas: la primera es el aumento en la conductividad cuando se ilumina la muestra. Esto indica que la luz propicia la generación de portadores de carga. La segunda es el cambio en la conductividad debido al tiempo de polarización de las moléculas. Este cambio no es lineal respecto al tiempo de polarización, sino que va aumentando hasta un cierto tiempo, que en este caso fue de 30 minutos y luego comienza a disminuir. Este comportamiento se sintetiza en una gráfica del cambio de las pendientes de las rectas de la fotoconducción contra el tiempo de polarización ilustrada en la figura 3.5.

En la gráfica 3.4 se incluyeron las incertidumbres en las curvas oscura e iluminada con 120 minutos de polarización. Las incertidumbres para las demás curvas son similares por lo que, por razones de claridad, no se muestran en la gráfica. De igual manera, las barras de error serán omitidas en algunas gráficas subsiguientes. El cálculo de incertidumbres se encuentra detallado en un apéndice al final del documento.

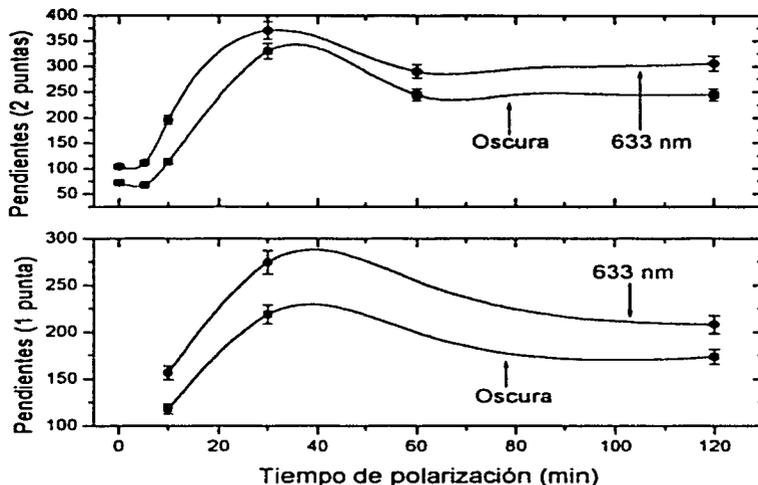


Fig. 3.5 Cambio de pendientes para dos configuraciones de polarización.

En esta gráfica se aprecia claramente un máximo en la conductividad alcanzado a los 30 minutos de polarización, tanto para la corriente en la oscuridad como para la fotocorriente a 633 nm.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los experimentos realizados con las mismas muestras pero polarizándolas con una sola punta<sup>[23]</sup>, se pueden observar comportamientos muy similares. Ambos presentan un máximo en la conductividad, sin embargo con la configuración de una punta el tiempo donde ocurre el máximo es un poco mayor.

### 3.1.3 Parámetros de transporte de carga

Los parámetros de transporte de carga se calcularon a partir de los ajustes lineales realizados para las curvas de densidad de corriente contra campo eléctrico y los datos arrojados por los instrumentos y por los experimentos como el coeficiente de absorción, la intensidad de iluminación, entre otros, utilizando la ecuación (1.23)

$$J = \frac{e\phi_0}{h\nu} \alpha I + \left( en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right) E \quad (1.23)$$

La ecuación anterior describe una recta cuya ordenada al origen es  $b = \frac{e\phi_0}{h\nu} \alpha I$  y su pendiente es  $m = en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I$ . La ordenada al origen indica si el material en cuestión es fotovoltaico, esto es, si presenta cierto voltaje en ausencia del campo eléctrico cuando se encuentra bajo iluminación. Hay que notar además, que el parámetro  $\phi_0$  aparece en este término. La pendiente de la recta consta de dos términos. El primero de ellos se refiere a la conductividad en la oscuridad y el segundo indica la fotoconductividad, siendo  $\phi\mu\tau$  el parámetro que caracteriza la fotoconductividad.

La intensidad de iluminación  $I$  que aparece en la ecuación 1.23 está dada por:

$$I = \frac{P}{S} \quad (3.4)$$

donde  $P$  es la potencia de iluminación de la fuente medida sobre la superficie de la muestra bajo estudio. En estos experimentos la fuente de iluminación fue un láser de He-Ne con una potencia de 20mW. Se midió la superficie de iluminación  $S$  de cada muestra (como se muestra en la figura 3.3) para obtener la intensidad en cada caso.

Los coeficientes de absorción fueron calculados a partir de los espectros medidos en cada experimento en la longitud de onda correspondiente al máximo ( $\approx 490$  nm). Se trazó una línea base y se obtuvo la altura del máximo en densidades ópticas (O.D.). Esta cantidad fue transformada a  $\text{cm}^{-1}$ , unidades del coeficiente de absorción, despejando  $\alpha$  de la ecuación (1.4):

$$\alpha = O.D./d(0.434) \quad (3.5)$$

Los coeficientes de absorción para los distintos tiempos de polarización se presentan en la tabla 3.1, así como la superficie y la intensidad de iluminación de cada muestra.

Tiempo de polarización	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\pm 3\%$	$S$ ( $\text{cm}^2 \pm 0.007$ )	$I$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )
0 min.	38054	0.214	0.0934
$5.0 \pm 0.5$ min.	29708	0.232	0.0859
$10.0 \pm 0.5$ min.	35050	0.205	0.0975
$30.0 \pm 0.5$ min.	29041	0.403	0.0496
$60 \pm 1$ min.	24035	0.403	0.0496
$120 \pm 1$ min.	24035	0.403	0.0496

Tabla 3.1. Coeficientes de absorción, superficies e intensidades de iluminación para cada tiempo de polarización.

A continuación se presenta una tabla comparativa de los parámetros de transporte de carga calculados para las dos geometrías de polarización.

Tiempo de polarización	2 PUNTAS		1 PUNTA	
	$\phi l_0$ (cm)	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)	$\phi l_0$ (cm)	$\phi \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)
0 min.	$1.427 \times 10^{-11}$	$1.730 \times 10^{-14}$	$1.543 \times 10^{-11}$	$2.74 \times 10^{-14}$
5 min.	$1.215 \times 10^{-11}$	$3.386 \times 10^{-14}$	-	-
10 min.	$1.748 \times 10^{-11}$	$4.695 \times 10^{-14}$	$6.056 \times 10^{-12}$	$1.53 \times 10^{-14}$
30 min.	$2.332 \times 10^{-11}$	$5.502 \times 10^{-14}$	$1.195 \times 10^{-11}$	$3.82 \times 10^{-14}$
60 min.	$2.273 \times 10^{-12}$	$7.518 \times 10^{-14}$	-	-
120 min.	$1.585 \times 10^{-11}$	$7.995 \times 10^{-14}$	$2.047 \times 10^{-12}$	$2.05 \times 10^{-14}$

Tabla 3.2. Parámetros de transporte de carga para muestras con DR1:SiK=1:5.

De lo anterior se ve que los parámetros obtenidos para la configuración de dos puntas son del mismo orden de magnitud que los de una punta para muestras del mismo conjunto. Las diferencias en los valores no son suficientemente grandes como para atribuirlos a un aumento sustancial en el campo corona. Esto indica que ambas geometrías son muy similares, aún cuando se esperaba que en la configuración de dos puntas se produjera un campo mucho mayor.

Si se comparan estos parámetros con los valores típicos que se obtienen para los cristales fotorrefractivos, aún difieren de éstos al menos en dos órdenes de magnitud. Por ejemplo, para el cristal KNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup> iluminado a 633 nm sin polarizar<sup>[22]</sup> se obtiene  $\phi l_0=850 \times 10^{-11}$  cm y  $\phi \mu \tau=23.38 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/V. Estos valores son aún muy diferentes, sin embargo, los cristales son muestras volumétricas y en la presente tesis se está trabajando con películas delgadas.

### 3.1.4 Estabilidad

Para concluir los experimentos correspondientes a esta etapa se estudió la estabilidad de la polarización. Para este fin, se tomó una muestra, se midió el espectro de absorción inicial y se le dio el correspondiente tratamiento térmico y de polarización a un tiempo determinado. Inmediatamente después de haber polarizado se tomaron los espectros de absorción de la muestra. Posteriormente se tomaron espectros de absorción como función del tiempo que la muestra permaneció si mayor tratamiento y a temperatura ambiente.

Los cambios en el coeficiente de absorción  $\alpha$  se ilustran en la gráfica de la figura 3.6. El punto más alto en dicha gráfica corresponde al coeficiente de absorción inicial (sin polarizar). Después de haber polarizado diez minutos, la absorción disminuyó notablemente. La absorción fue recuperándose rápidamente durante las primeras horas y luego de manera mas pausada hasta llegar a un valor de estabilización correspondiente al

91.3% del valor de la absorción original. Es decir, se perdió la orientación de las moléculas del colorante casi en su totalidad en un periodo de siete días aproximadamente<sup>[5]</sup>.

La recuperación del coeficiente de absorción como función del tiempo transcurrido a temperatura ambiente siguió una tendencia de saturación que fue ajustada por una función exponencial del tipo:

$$y = y_0 + A e^{-(t-t_0)/\tau}$$

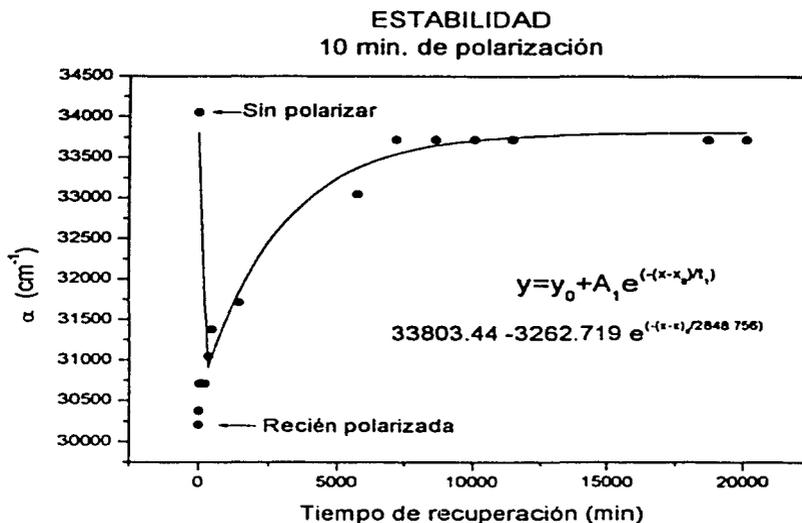


Fig. 3.6. Estabilidad de la orientación de las moléculas del colorante para 10 minutos de polarización.

La pérdida de la orientación de las moléculas del colorante en un periodo de tiempo tan corto es aún una restricción que limita el uso de este material en aplicaciones tecnológicas. Por lo que es conveniente realizar más estudios enfocados a mejorar tanto la eficiencia de la polarización como la estabilidad de ésta. Por otro lado, también es necesario mejorar (o incluso modificar) la estructura molecular de las muestras, ya que se ha visto que en materiales policristalinos que contienen la misma molécula orgánica (DR1), la respuesta se incrementa notablemente tanto en la polarización como en la fotoconducción<sup>[24]</sup>.

### 3.2 MUESTRAS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

Los resultados que se presentan a continuación son los correspondientes a los experimentos realizados a diferentes concentraciones con muestras del segundo conjunto. A estas muestras se les dio un tratamiento de polarización para orientar las moléculas del DR1 también por efecto corona con la configuración de una sola aguja como electrodo. La aguja inferior fue removida del dispositivo de la figura 2.1 y la terminal negativa de la fuente de voltaje fue conectada directamente a la platina. Se siguió el procedimiento ya señalado para los pasos subsiguientes.

Como se mencionó anteriormente, las concentraciones relativas estudiadas fueron las siguientes: DR1:SiK=1:2, 1:5, 1:10 y 1:20, donde la concentración 1:5 tiene dos veces más DR1 que la de 1:10 y cuatro veces más que la de 1:20. Esta última concentración, a su vez, tiene una décima parte de la cantidad del colorante contenida en la muestra con concentración 1:2.

#### 3.2.1 Absorción y polarización

Los espectros de absorción medidos antes y después de orientar las moléculas del colorante fueron comparadas para obtener el parámetro de orden (o eficiencia de polarización). En este conjunto de muestras el cambio relativo en el parámetro de orden fue pequeño en general para todas las concentraciones y todos los tiempos de polarización. En la tabla 3.3 se presentan dichas eficiencias.

Concentración (DR1:SiK)	Tiempo de polarización (min)	$\rho$ (%)
1:20	5	2.74
	10	3.05
	20	3.15
	30	5.7
1:10	10	6.12
	30	3.5
	60	4.66
1:5	10	14.72
	30	7.0
1:2	10	47.86
	30	11.41

Tabla 3.3. Eficiencias de polarización para muestras con distinta concentración relativa DR1:SiK.

En esta etapa los tiempos de polarización fueron determinados a medida que se avanzaba en los experimentos, por lo que algunas concentraciones solo tienen dos tiempo de polarización.

Dado que fueron pocos puntos para cada concentración no se pudo realizar un ajuste significativo como el obtenido en la sección anterior. Sin embargo se prefirió comparar los comportamientos al variar la concentración del DR 1.

### 3.2.2 Fotoconductividad

Se realizaron experimentos de fotoconductividad para cada concentración y cada tiempo de polarización. En este caso se empleó una lámpara de Xenón como fuente de iluminación y un monocromador para seleccionar la longitud de onda deseada. Además se colocó una lente convergente para colimar el haz de luz. Se trabajó con dos longitudes de onda: 633 nm y 488 nm. Esta última se eligió por estar muy cerca de la longitud de onda máxima de la banda del espectro de absorción (fig. 2.5).

A continuación se presenta una gráfica típica de fotoconductividad obtenida para este segundo lote de muestras (fig. 3.7). Nuevamente se encontró poca respuesta, en este caso ante la iluminación. Sin embargo es posible apreciar un ligero cambio entre cada curva.

Las rectas aparecen tan juntas entre sí que en principio fue difícil asegurar que esas pequeñas diferencias se debieron a la iluminación. Los experimentos se repitieron en varias ocasiones y así se pudo confirmar que estos cambios, a pesar de ser pequeños, son atribuidos a la longitud de onda de la luz incidente. Esta última afirmación es válida, ya que (en la mayoría de los casos) las curvas guardaron un orden sucesivo: oscura, iluminada a 633 nm, iluminada a 488 nm. Es decir, a mayor energía de iluminación (longitud de onda más corta), mayor respuesta en la conductividad.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### Muestra 1:10 sin polarizar

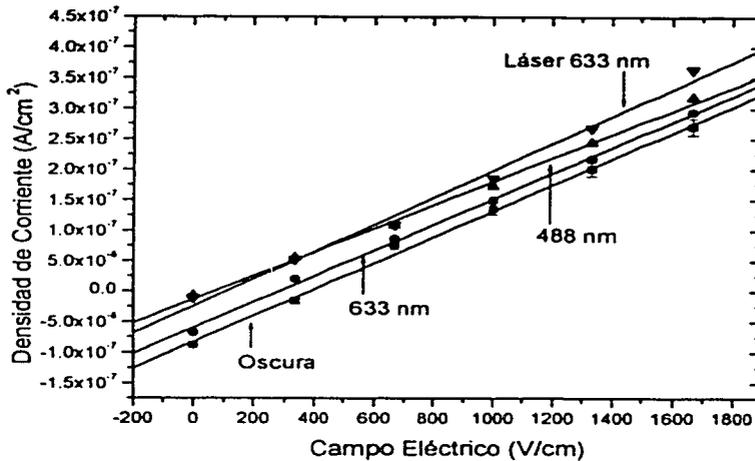


Fig. 3.7. Curvas experimentales y ajustes de la fotoconductividad para la concentración 1:10.

Como las gráficas de fotoconductividad para el resto de las concentraciones y tiempos de orientación son similares, éstas no se mostrarán aquí. Es de mayor provecho analizar el comportamiento global haciendo una comparación entre las distintas concentraciones. En primer lugar se compararán las curvas de la corriente en la oscuridad para las cuatro concentraciones estudiadas (1:2, 1:5, 1:10, 1:20), dado que el cambio en la fotocorriente fue muy pequeño. Esta comparación se presenta en la figura 3.8.

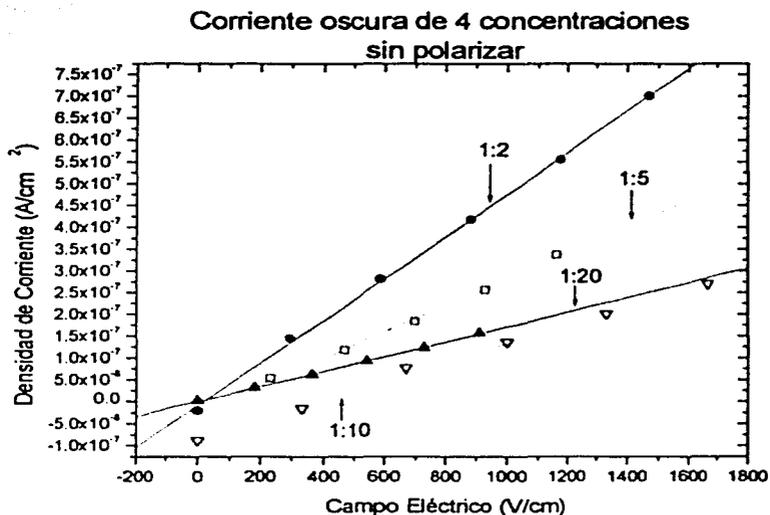


Fig. 3.8. Comparación de las curvas obtenidas en la oscuridad para las cuatro concentraciones estudiadas.

En la figura 3.8 se observa claramente un cambio en la pendiente de cada recta a concentraciones distintas. Todas ellas fueron obtenidas en sus condiciones iniciales, es decir, sin el tratamiento de polarización.

Si se grafican las pendientes correspondientes (dadas por los ajustes lineales de cada recta) como función del tiempo de polarización, se puede apreciar un máximo en la conductividad en cada una de las concentraciones, como se muestra en la figura 3.9. Este es un comportamiento similar al observado para el primer lote de muestras, aunque la forma de las curvas no es precisamente igual en todos los casos.

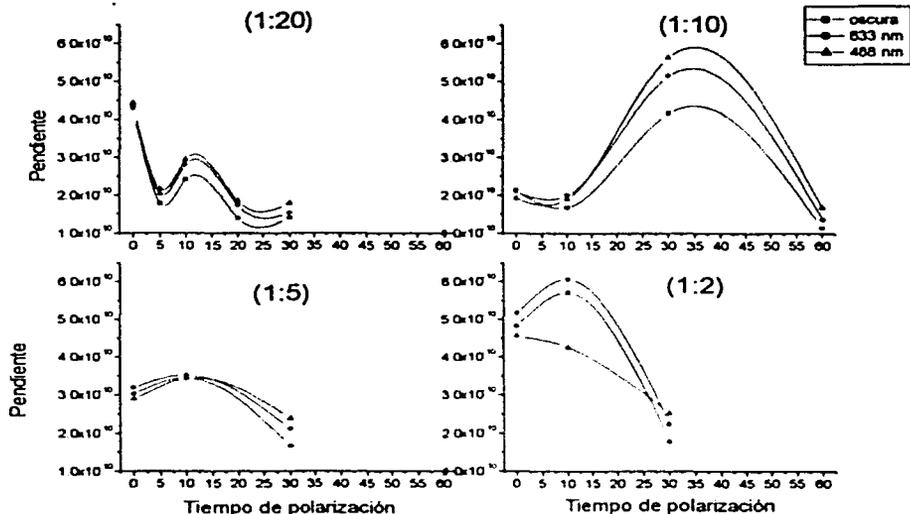


Fig. 3.9. Cambio en la conductividad como función del tiempo de polarización para cada concentración.

En las concentraciones 1:10 y 1:2, los valores máximos de las pendientes son altos (están entre  $4 \times 10^{-10}$  y  $6 \times 10^{-10}$ ) comparados con los valores máximos de las concentraciones 1:20 y 1:5 (que están alrededor de  $3 \times 10^{-10}$ ), sin considerar el punto inicial (sin polarizar) de la gráfica de la concentración 1:20, pues no se tiene un argumento que explique este valor relativamente grande. Sin embargo, queda claro que existe un tiempo óptimo de orientación, como ocurrió en las muestras del lote 1.

Es preciso hacer notar que el tiempo óptimo de orientación fue de 10 minutos para las concentraciones 1:20, 1:5 y 1:2; no así para la concentración 1:10, cuyo tiempo óptimo fue cercano a los 30 minutos. La gráfica de esta última concentración se asemeja más a la curva obtenida para las muestras del lote 1 (1:5), como puede apreciarse en la gráfica de la figura 3.10, donde se comparan las curvas de las cuatro concentraciones del lote 2 con la del lote 1.

### Cambio en la conductividad para diferentes concentraciones

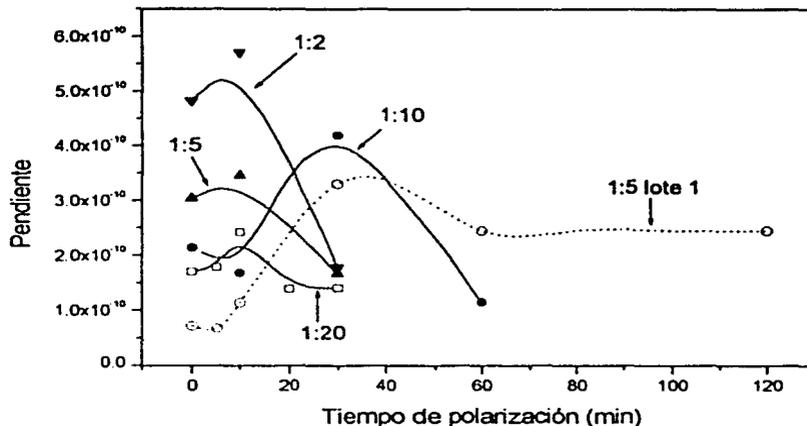


Fig. 3.10. Comparación de las pendientes de las rectas de fotoconductividad para todas las concentraciones del lote 2 con la del lote 1. Todas las curvas presentan un máximo en la conductividad a cierto tiempo de polarización.

Finalmente, es conveniente hacer una comparación de los experimentos de la fotoconductividad para los resultados de las muestras del primer lote, cuya concentración es 1:5, con las del segundo lote de muestras a la misma concentración. Esto se presenta en la figura 3.11. En esta gráfica se ve claramente que aún siendo muestras de  $\text{SiO}_2:\text{DR1} = 1:5$ , difieren mucho en su respuesta. En el caso del lote 1, hay una clara diferencia en la respuesta ante la iluminación, comparada con la respuesta en la oscuridad; mientras que en la muestra del segundo lote dicha respuesta es casi nula. Esto nos lleva a pensar que las muestras de ambos lotes tuvieron diferente preparación. De ser así, esto explicaría las eficiencias de polarización tan pobres obtenidas en las muestras del segundo lote.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Muestras lotes 1 y 2 concentración 1:5  
sin polarizar

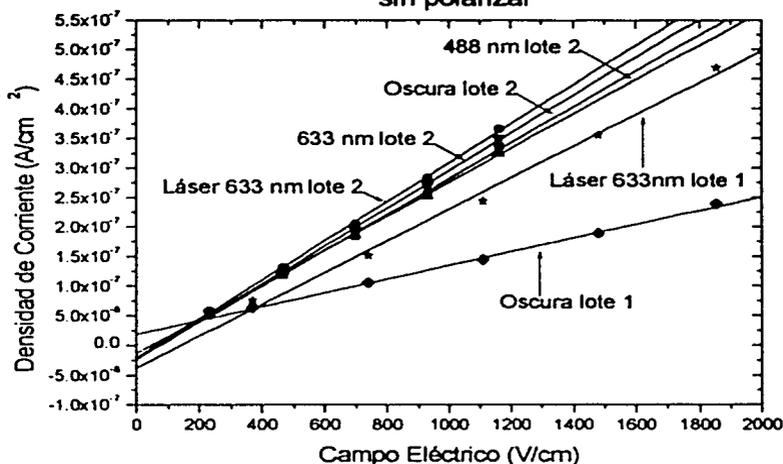


Fig. 3.10. Comparación de la fotoconductividad de las muestras con concentración 1:5 de ambos lotes.

Con estos resultados podremos hacer recomendaciones al grupo de Francia que preparó las muestras para que siga la misma receta empleada en el lote 1, puesto que son las muestras que mejor respondieron.

### 3.2.3 Parámetros de transporte de carga

Los parámetros de transporte de carga se calcularon para las muestras de cada concentración a sus respectivos tiempos de orientación de la misma manera en que fueron calculados en la sección 3.1.3. Los coeficientes de absorción medidos en cada caso, así como las intensidades correspondientes a cada muestra, se presentan en la tabla 3.4. Las potencias de iluminación en este caso fueron:

$$P_{633} = 2.85 \times 10^{-4} \text{ W} \quad \text{y} \quad P_{488} = 2.07 \times 10^{-4} \text{ W}$$

que son las potencias de iluminación de la lámpara de Xenón a esas longitudes de onda, medidas sobre la superficie de la muestra bajo estudio después de que el rayo de luz pasa a través del monocromador, el filtro, la lente y la ventana de cuarzo del criostato.

Concentración (DR1:SiK)	$t_{pot}$ (min)	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$I$ (W/cm <sup>2</sup> )	
			633 nm	488 nm
1:20	0	9355.692	$1.05 \times 10^{-3}$	$7.66 \times 10^{-4}$
	5	8964.692	$9.83 \times 10^{-4}$	$7.14 \times 10^{-4}$
	10	9054.923	$2.85 \times 10^{-4}$	$2.07 \times 10^{-4}$
	20	8980.615	$9.81 \times 10^{-4}$	$7.13 \times 10^{-4}$
	30	8458.692	$7.08 \times 10^{-4}$	$5.14 \times 10^{-4}$
1:10	0	17386.231	$9.09 \times 10^{-4}$	$6.60 \times 10^{-4}$
	10	16935.077	$9.09 \times 10^{-4}$	$6.60 \times 10^{-4}$
	30	16747.538	$8.55 \times 10^{-4}$	$6.21 \times 10^{-4}$
	60	16436.154	$9.60 \times 10^{-4}$	$6.97 \times 10^{-4}$
1:5	0	32417.615	$6.11 \times 10^{-4}$	$4.44 \times 10^{-4}$
	10	26963.077	$6.88 \times 10^{-4}$	$5.00 \times 10^{-4}$
	30	30561.692	$9.05 \times 10^{-4}$	$6.57 \times 10^{-4}$
1:2	0	57710.538	$9.26 \times 10^{-4}$	$6.73 \times 10^{-4}$
	10	29475.385	$1.03 \times 10^{-4}$	$7.47 \times 10^{-4}$
	30	41136.385	$9.13 \times 10^{-4}$	$6.63 \times 10^{-4}$

Tabla 3.4. Coeficientes de absorción e intensidades de iluminación para las muestras con distintas concentraciones relativas DR1:SiK.

A continuación se presentan los parámetros de transporte de carga obtenidos para las diferentes concentraciones a sus respectivos tiempos de polarización y para las longitudes de onda de 633 nm y 488 nm.

Concentración (DR1:SiK)	$t_{pot}$ (min)	$\phi_e$ (cm)		$\phi_{ur}$ (cm <sup>2</sup> /V)	
		633 nm	488 nm	633 nm	488 nm
1:20	0	$7.83 \times 10^{-10}$	$1.778 \times 10^{-8}$	$1.80 \times 10^{-12}$	$1.70 \times 10^{-12}$
	5	$2.087 \times 10^{-9}$	$2.934 \times 10^{-9}$	$5.58 \times 10^{-12}$	$1.53 \times 10^{-11}$
	10	$2.61 \times 10^{-9}$	$7.244 \times 10^{-9}$	$9.21 \times 10^{-12}$	$2.21 \times 10^{-11}$
	20	$1.862 \times 10^{-9}$	$2.596 \times 10^{-9}$	$7.60 \times 10^{-12}$	$1.82 \times 10^{-11}$
	30	$1.149 \times 10^{-9}$	$2.046 \times 10^{-8}$	$4.23 \times 10^{-12}$	$2.23 \times 10^{-11}$
1:10	0	$2.857 \times 10^{-9}$	$1.541 \times 10^{-8}$	$3.92 \times 10^{-13}$	$4.64 \times 10^{-12}$
	10	$5.637 \times 10^{-9}$	$5.991 \times 10^{-9}$	$4.14 \times 10^{-12}$	$5.10 \times 10^{-12}$
	30	$2.015 \times 10^{-9}$	$4.755 \times 10^{-9}$	$1.34 \times 10^{-11}$	$3.59 \times 10^{-11}$
	60	$1.041 \times 10^{-9}$	$1.451 \times 10^{-9}$	$4.25 \times 10^{-12}$	$1.01 \times 10^{-11}$
1:5	0	$2.271 \times 10^{-10}$	$1.392 \times 10^{-9}$	$1.58 \times 10^{-12}$	$2.48 \times 10^{-12}$
	10	$5.844 \times 10^{-9}$	$1.325 \times 10^{-8}$	$7.92 \times 10^{-13}$	$3.53 \times 10^{-13}$
	30	$7.523 \times 10^{-10}$	$1.015 \times 10^{-9}$	$3.21 \times 10^{-12}$	$9.24 \times 10^{-12}$
1:2	0	$1.496 \times 10^{-10}$	$4.167 \times 10^{-10}$	$2.11 \times 10^{-12}$	$3.94 \times 10^{-12}$
	10	$5.53 \times 10^{-9}$	$6.559 \times 10^{-9}$	$2.29 \times 10^{-12}$	$1.68 \times 10^{-11}$
	30	$7.38 \times 10^{-10}$	$1.354 \times 10^{-9}$	$2.39 \times 10^{-12}$	$6.94 \times 10^{-12}$

Tabla 3.5. Parámetros de transporte de carga a distintos tiempos de polarización de muestras con diferentes concentraciones relativas DR1:SiK.

Analizando la tabla anterior, se observa que los parámetros de transporte de carga dependen de la longitud de onda de iluminación al realizar los experimentos de fotoconductividad, pues en todos los casos para  $\lambda=488$  nm tanto  $\phi_0$  como  $\phi_{\mu r}$ , tienen valores mayores que cuando se ilumina a 633 nm, cuya energía es menor que la de la longitud de onda anterior.

Por otro lado, no se pudo establecer una correlación entre estos parámetros y la concentración de las muestras o el tiempo de polarización.

Si se comparan, una vez más, los parámetros obtenidos para las muestras del lote 1 con las del lote 2, encontramos que en estas últimas los valores de  $\phi_0$  y  $\phi_{\mu r}$  son, en general, dos órdenes de magnitud mayores que en las muestras del lote 1.

## CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN GENERAL

Los cambios en la absorción, producidos por la orientación de las moléculas del cromóforo DR1, pueden entenderse mediante la siguiente explicación. Las moléculas del colorante en su estado original se encuentran esencialmente sobre el plano de la película orientadas de manera aleatoria. A medida que el campo eléctrico por efecto corona es aplicado, dichas moléculas comienzan a orientarse en la dirección del campo, es decir, de forma perpendicular a la película. Al hacer incidir un haz de luz sobre la muestra sin polarizar, la luz atraviesa la película "viendo" mayor cantidad de moléculas o incidiendo sobre una mayor superficie de ellas. Sin embargo al orientarse las moléculas, la superficie que toca la luz es menor, y por lo tanto se absorbe menos radiación. Observando así un espectro con una banda de absorción cuyo máximo es mucho menor que el correspondiente a la muestra original, como se aprecia claramente en la gráfica 3.1 del capítulo anterior.

En el caso de las primeras muestras estudiadas (lote 1), este cambio de absorción mostró una dependencia clara con respecto al tiempo de aplicación del campo corona. Al aumentar el tiempo de orientación, disminuyó la altura del máximo. Si el tiempo de aplicación del campo es pequeño, las moléculas no se logran orientar del todo como cuando este tiempo es suficientemente largo. Además, como ya se indicó, es necesario aplicar el campo a una temperatura de 120°C para aumentar la movilidad de las moléculas. La ventaja es que al enfriar a temperatura ambiente, las moléculas se quedan "congeladas" sin perder de inmediato esta orientación. Esto permite continuar con la orientación mediante tratamientos sucesivos, inclusive.

La molécula de DR1 es del tipo "push-pull", es decir, presenta un grupo donador y un grupo aceptor de electrones en sus extremos. Esto la hace una molécula polar, cuya disposición electrónica resultante es tal que los centros de carga positivo y negativo no coinciden en la molécula.

En ausencia del campo eléctrico, las muestras estudiadas no tienen una polarización efectiva ya que los dipolos individuales están orientados en todas las direcciones posibles. Al aplicar un campo eléctrico sobre este material, los dipolos individuales experimentan momentos de rotación que tienden a alinearlos con el campo. Como ya se ha dicho, este efecto se ve reflejado al obtenerse la disminución de la altura del máximo de la banda de absorción y más aún, al presentar una clara dependencia de esta disminución de la absorción con el tiempo de aplicación del campo.

La orientación de estos dipolos fue ajustada con una curva de Langevin. Si bien es cierto que el modelo de Langevin-Debye se aplica a sistemas con momentos dipolares en presencia de un campo eléctrico externo, el ajuste mediante una ecuación de este tipo reprodujo satisfactoriamente los datos de la eficiencia de polarización como función del tiempo de aplicación del campo eléctrico.

Es preciso añadir que, aunque  $(P, E)$  y  $(\rho, t_{pol})$  son variables distintas, tienen indirectamente cierta correlación, ya que a cada punto de la gráfica del modelo de Langevin ( $P$  vs.  $E$ ), le corresponde una gráfica de  $\rho$  vs  $t_{pol}$ , cuyo valor de saturación es el valor de  $P$  en la primera

gráfica, como se muestra en la figura 4.1. Así, para cualquier valor fijo del campo eléctrico, los dipolos se orientarán como función del tiempo de aplicación de dicho campo hasta un valor de saturación. Esta orientación final puede ser muy rápida si la movilidad de los dipolos es grande, cosa que no ocurre en nuestras películas y por ello debemos calentar hasta 120°C para aumentar la movilidad de ellos. Debe mencionarse también que para campos grandes menor es el tiempo necesario para orientar los dipolos.

En general, el fenómeno de la polarización lleva implícito un tiempo característico de respuesta de los dipolos que depende de la temperatura y puede ser de la forma

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

Los tiempos manejados en este trabajo están por debajo del tiempo característico de respuesta, pues al polarizar a como función del tiempo se observó un cambio en la polarización de la manera que se ilustra en la figura 4.1 hasta alcanzar la saturación.

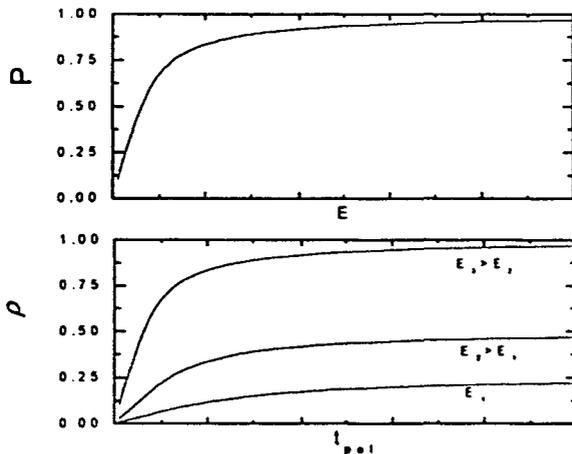


Fig. 4.1. A cada punto de la gráfica superior le corresponde una curva de la gráfica inferior a un campo  $E$  fijo, cuyo comportamiento es también de saturación. Se observa además que mientras mayor sea el campo externo aplicado  $E_1 > E_2 > E_1$ , la saturación se alcanza en tiempos menores.

A mayor temperatura la movilidad es mayor y el tiempo al que se alcanza la polarización de saturación para un campo  $E$  dado debe disminuir. DR1 es una molécula orgánica que se

daña si la temperatura es alta, por lo que difícilmente se pueden emplear temperaturas mayores a los 150°C en nuestras películas para orientar estas moléculas.

Para el estudio efectuado en muestras de concentraciones distintas, no fue posible efectuar un ajuste similar al anterior. Los tiempos de polarización para cada muestra se fijaron a medida que se estudiaba su comportamiento en la fotoconductividad. Por ejemplo, en las muestras de 1:5 y 1:2 solo se estudiaron a 0, 10 y 30 minutos. Con tan pocos datos no es posible visualizar una tendencia real de su comportamiento. Por otro lado, las eficiencias de polarización como función de la concentración tampoco siguieron una tendencia clara. Ya que los cambios en la absorción para este segundo lote de muestras no fueron notorios, por lo que, como ya se mencionó, se comenzó a sospechar que alguna diferencia existía entre ambos lotes de muestras.

En cuanto a la fotoconductividad, el máximo obtenido al graficar las pendientes contra el tiempo de polarización, sugiere una competencia entre dos efectos. Esto indica que la orientación de las moléculas juega un papel importante en la conductividad. Este efecto se puede entender si se consideran los electrones  $\pi$  de las moléculas.

Los electrones  $\pi$ , se encuentran en una nube que rodea la molécula fuera de su plano. Al irse orientando las moléculas, la distancia entre las nubes que contienen los electrones  $\pi$  se ve disminuida hasta llegar a una distancia mínima, que no es cuando las moléculas se encuentran completamente perpendiculares al plano de la película. Es por esto que cuando las moléculas alcanzan su máxima orientación (formando un ángulo de 90° respecto al plano de la película) la conductividad vuelve a disminuir, ya que la distancia entre los electrones  $\pi$  vuelve a ser mayor. Así, la conductividad en estas películas, puede entenderse con el modelo de saltos de electrones. Cuando las nubes electrónicas se encuentran a menor distancia, los electrones  $\pi$  pueden saltar de una nube a otra con mayor facilidad.

En la presente tesis se distinguieron dos etapas experimentales que, como ya se ha dicho, proporcionaron marcadas diferencias tanto cualitativas como cuantitativas en los diferentes fenómenos físicos estudiados. Después de haber analizado cuidadosamente los resultados de cada uno de los experimentos, se pudo concluir que en la preparación de las muestras no se siguió el mismo procedimiento o hubo algún cambio aparentemente insignificante para el técnico que las preparó, que produjo cambios notables en las respuestas de cada lote. Es por esto, que las muestras del lote 2 presentaron menor respuesta en la absorción óptica para los diferentes tiempos de polarización y poca sensibilidad ante la iluminación (para las dos longitudes de onda empleadas) en todas las concentraciones estudiadas, respecto a las muestras del lote 1.

Con todos estos resultados y observaciones, podemos indicarle al técnico que preferimos prepare muestras con la receta seguida en el lote 1, pues estas tienen mejor respuesta ante la iluminación, es decir, se observa mejor la contribución del cromóforo.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

De los experimentos realizados durante la primera etapa se puede concluir lo siguiente:

- La eficiencia de polarización es similar para las geometrías de una y dos puntas (aproximadamente del 30%) y se ajusta bien por una ecuación de Langevin.
- La fotoconductividad cambia con el tiempo de polarización. Existe un tiempo óptimo de orientación de las moléculas para el cual se alcanza un máximo en la fotoconducción.
- Los parámetros de transporte  $\phi_0$  y  $\phi_{\mu r}$ , obtenidos con la geometría de dos puntas son comparables a los que se obtienen para una punta. Al comparar estos valores con aquellos que son característicos de los cristales fotorrefractivos como el  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ , distan aún de ser similares pues difieren en dos órdenes de magnitud. Sin embargo estos últimos son muestras volumétricas y las muestras estudiadas en la presente tesis son películas delgadas.
- La orientación dipolar por efecto corona del cromóforo DR1 en las matrices de  $\text{SiO}_2$  con Carbazol, tiene poca estabilidad ya que al cabo de aproximadamente 7 días se recupera la muestra hasta casi su estado original (91.3%).

Para los experimentos realizados en la segunda etapa se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las muestras del segundo lote difieren en la preparación a las del primer lote, pues sus respuestas ante la orientación y ante la fotoconducción no son consistentes.
- La eficiencia de polarización fue muy pequeña en la mayoría de los casos y no sigue una tendencia clara como función de la concentración.
- La iluminación causó una respuesta mínima en la conductividad para cualquier concentración. Es decir, el cambio en las pendientes no es significativo.
- Las pendientes de las curvas de la fotoconducción se distinguen para cada concentración, pero éstas no siguen un comportamiento en función de la concentración.
- Se observó también que existe un máximo en la conductividad en todas las concentraciones como función del tiempo de orientación. Sin embargo el tiempo óptimo de orientación no depende de la concentración.
- Para las muestras con concentraciones 1:20, 1:5, 1:2 el tiempo óptimo de polarización se obtuvo alrededor de los 10 minutos. Las muestras con concentración 1:10, tienen un comportamiento más parecido al que presentaron las primeras muestras (1:5) ya que su tiempo óptimo estuvo también en 30 minutos.

- Los parámetros de transporte de carga de las muestras del lote 2 para las cuatro concentraciones fueron mayores que los obtenidos para las muestras del lote 1. De esta manera el parámetro  $\phi_0$  de las muestras del lote 2 es del mismo orden de magnitud que el correspondiente al cristal  $\text{KNbO}_3\text{:Fe}$ .
- Para estudios posteriores, se prefieren muestras preparadas bajo el procedimiento utilizado en el lote 1, pues en ellas la respuesta del cromóforo DR1 es mayor.

El camino en esta área de investigación está abierto, y como se dijo en un principio hace falta tener un mejor conocimiento del comportamiento de estos materiales. Por esta razón, es conveniente continuar con experimentos en esta dirección. Teniendo como base los resultados obtenidos en este trabajo pueden plantearse nuevos experimentos, entre los cuales se sugieren los siguientes:

- Tratar de incrementar el campo de polarización, ya sea diseñando una fuente de mayor voltaje o bien, disminuyendo la distancia de la punta a la placa de cobre.
- Es conveniente realizar experimentos que determinen la estabilidad de la polarización de las moléculas, pues poco se ha hecho al respecto y es un punto de suma importancia cuando se habla de las aplicaciones. Este estudio puede realizarse midiendo los espectros de absorción como función del tiempo de relajación a temperatura ambiente para diferentes polarizaciones.
- Si se cuentan con mejores muestras es conveniente incrementar el número de puntos en las gráficas de las pendientes contra tiempo de polarización, para obtener curvas más precisa de su comportamiento.

## APÉNDICE

### CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES.

En los experimentos de fotoconductividad, es decir, al medir corriente como función del voltaje aplicado, la propagación de incertidumbres al realizarse de la manera usual es muy pequeña dado que el electrómetro empleado tiene una resolución muy grande (para mediciones en el orden de  $10^{-11}$  Amperes tiene una precisión de  $10^{-14}$  A). La incertidumbre asociada a esta cantidad con tal precisión, no refleja la incertidumbre real, pues siempre hay variaciones mayores al repetir el experimento bajo las mismas condiciones.

Por esta razón, la incertidumbre para la corriente fue asignada tomando en cuenta todas las repeticiones de un mismo experimento<sup>[23]</sup>. Los puntos experimentales fueron reportados eligiendo la curva experimental completa más representativa de todas las repeticiones. La incertidumbre asociada a dichos puntos se calculó tomando la mitad de la diferencia entre los valores extremos de cada conjunto de puntos a un mismo voltaje. Este cálculo refleja correctamente la incertidumbre que se obtiene al repetir el experimento varias veces y es lo que aparece reportado en las gráficas del capítulo 3. Por ejemplo, la magnitud de las barras de error arrojadas por el cálculo efectuado para las muestras con 1:5 de concentración polarizadas 120 minutos, se muestran en la figura 6.1

### Muestra 10 - 2 hrs. de polarización

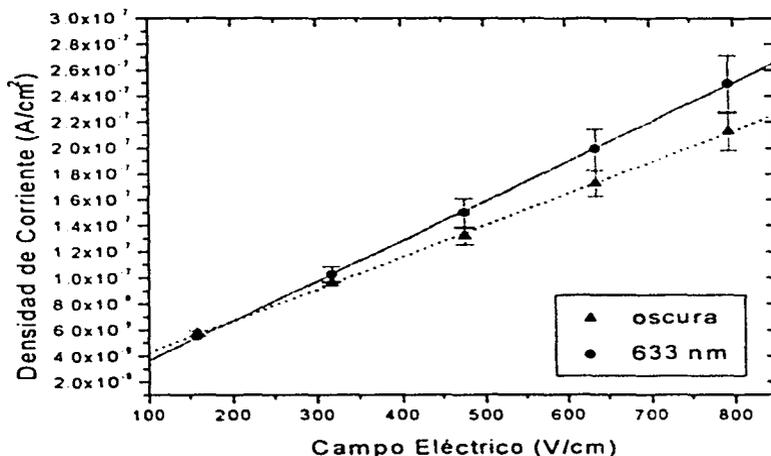


Fig. 6.1 Magnitud de las barras de error en las curvas de fotoconductividad.

Para las gráficas presentadas de las pendientes contra tiempo de polarización, la incertidumbre de cada punto fue asociada con la desviación estándar obtenida por el ajuste lineal de las rectas de fotoconductividad. El error promedio obtenido para estos puntos fue del 4.6%.

## REFERENCIAS

- <sup>[1]</sup> Bornside, D.E. Mocosko, C.W. Scriven, L.E. J. *Imaging Tech.*, 13 (1987) 122-129.
- <sup>[2]</sup> Jeffrey I. Zink, Bruce S. Dunn. "*Photonic Materials by the sol-gel Process*". The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan. 1991.
- <sup>[3]</sup> Elliot, S. "The Physics and Chemistry of Solids". John Wiley & Sons, 1998.
- <sup>[4]</sup> Brinker, C. J., Scherer, G.W. "Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing". Academic Press. E.U.A. 1<sup>a</sup> ed. 1990.
- <sup>[5]</sup> F. Chaput, D. Rhiel, J.P.Boilot, K. Cagnelli, M. Canva, Y. Levy A. Brun. "*New nonlinear sol-gel films exhibiting photorefractivity*". *Chem. Mater.* 1996, 8. 312-314.
- <sup>[6]</sup> Klingshirn, C.F. "Semiconductor optics". Springer-Verlag, 1995.
- <sup>[7]</sup> Jacques I. Pankove "Optical processes in semiconductors". Dover publications, Inc. 1971.
- <sup>[8]</sup> Griffiths, John. "Colour and constitution of organic molecules". Academic Press, 1976.
- <sup>[9]</sup> Farges, J.P. *Organic Conductors*. Dekker, E.U.A. 1<sup>a</sup> ed., 1994.
- <sup>[10]</sup> Manual del espectrofotómetro Perkin Elmer UV/Vis 800/900.
- <sup>[11]</sup> Singer, K.D. "*Orientalional order, poling, and relaxation in second-order nonlinear optical polymers*" en "Organic thin films for waveguiding non linear optics". *Advances in nonlinear optics*. Vol. 3. Ed. PorF. Kajzar y J.D. Swalen. Gordon & Breach Publications.
- <sup>[12]</sup> Singer, K.D., Sohn, J.E., and Lalama, J. *App. Phys. Lett.* 49, 248 (1986).
- <sup>[13]</sup> Reitz, J., Milford, F., Christy, R., "Fundamentos de la Teoria Electromagnética". Addison-Wesley. 1986.
- <sup>[14]</sup> Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics". 7<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons. 1991.
- <sup>[15]</sup> Bube, Richard H. "Photoconductivity of solids". John Wiley & Sons, inc. 1960.
- <sup>[16]</sup> K.C. Kao, W. Hwang. "Electrical Transport in solids". Pergamon press, 1981.
- <sup>[17]</sup> Cremllyn, R.J.W. "A College Organic Chemistry". Heinemann Educational Books Ltd. London, 1970.

- [18] González, F. "Efecto sobre las propiedades ópticas de geles de SiO<sub>2</sub> con Rojo de Metilo, Azul de Timol y Eosina expuestos a radiación ionizante". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. 1996.
- [19] Dubois A., Canva, M. Brun, A. Chaput F. Boilot J.P. "*Photostability of dye molecules trapped in solid matrices*". Applied Optics. Vol. 35. No. 18, 1996.
- [20] Lamb. D.R. "Electrical conduction mechanisms in thin insulator films". Methuen and Co. LTD, Gran Bretaña, 1<sup>a</sup> ed. 1967.
- [21] Meng, H.F., Hong, T.M., "*Carrier generation mechanisms for photoconductivity in conjugated polymers*". Physical Review B. Vol. 61, No. 15, 2000.
- [22] J. García M., M.A. Mondragón, J.M. Hernández A., J.L. Maldonado R. "*Photocurrent determination of charge transport parameters in KNbO<sub>3</sub>:Fe<sup>3+</sup>*". Optical Materials 3, 1994.
- [23] Reyes-Esqueda, J. "Estudio de las propiedades ópticas no lineales de materiales sol-gel: la importancia de las interacciones intermoleculares en el coeficiente electro-óptico y en la fotoconducción". Tesis Doctoral, Instituto de Física, UNAM 2001.
- [24] Valverde, G., Franco, A., Cruz, D., J. Garcia-Macedo. "*Photoconductivity in mesostructured thin films*". J. Sol-gel Science and Tech. Aceptado Diciembre, 2001.
- [25] Franco, A. "Fotoconductividad en geles de SiO<sub>2</sub>:Rh6G". Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM. 2001.
- [26] Takimoto, A., Wakemoto, H. "*Molecular orientation and anisotropic photoconduction of evaporated oligo-p-phenylene sulfide films*". Japanese Journal of Applied Physics. Volumen 32. 971-976 (1993).