



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

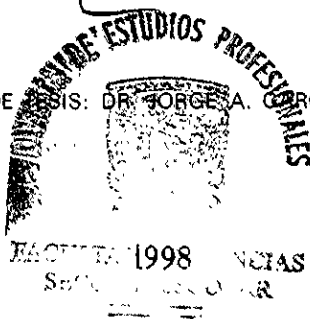
FACULTAD DE CIENCIAS

FOTOCONDUCTIVIDAD EN CRISTALES DE  $\text{KNbO}_3: \text{Fe}^{3+}$  Y EN GELES  $\text{SiO}_2$ : CLOROFILA.

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 :  
JULIO CESAR / RAMIREZ SAN JUAN

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE A. GARCIA MACEDO.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

265781



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. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:  
"Fotoconductividad en cristales de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  y en geles  $\text{SiO}_2$ :  
clorofila"

realizado por RAMÍREZ SAN JUAN JULIO CESAR

con número de cuenta 9355175-5 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

Propietario

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Suplente

DR. GERARDO JORGE VAZQUEZ FONSECA

Suplente

M. EN C. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO BUELAS MAYORGA  
Coordinador de Licenciatura

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

## **Agradecimientos.**

Agradezco a mi familia el apoyo moral y económico que me han brindado, sin los cuales no hubiese sido posible mi ingreso y estancia en la universidad.

Agradezco a mi asesor y director de tesis: Dr. Jorge A. García Macedo la oportunidad que me brindó de trabajar con él, sus enseñanzas, su motivación, su confianza y su paciencia en la elaboración de este trabajo, muchas gracias.

Agradezco al jurado de este trabajo por sus correcciones, comentarios y sugerencias.

Agradezco el apoyo económico que me brindo, por medio de una beca "Fundación UNAM".

Agradezco al IFUNAM y en particular al laboratorio de fotoconductividad las facilidades que me prestaron para la realización de este trabajo.

Agradezco a la Facultad de Ciencias de la UNAM la oportunidad y la confianza que me brindaron al aceptarme como alumno y formarme como profesional.

## **Dedicatorias.**

Las siguientes personas forman parte importante dentro de mi vida, por lo que deseo dedicarles este trabajo:

A mis padres: Matilde y Hugo por señalarme el camino.

A Hugo, Eleonora, Juan, Martha, Andrés, Maru, Liliana y Armando por el ejemplo.

A Emilio A. y David A. por su sonrisa.

A Aurora con cariño.

A doña “N” por que siempre es bueno un consejo.

A mis compañeros y amigos

Septiembre de 1998.

**Fotoconductividad en cristales de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$   
y en geles  $\text{SiO}_2$ :clorofila.**

## CAPITULO I. ANTECEDENTES.

### 1.1 Fotoconductividad.

1.1.1 Fenómeno .....	1
1.1.2 Interpretación .....	2
1.1.3 El esquema de bandas y la conductividad eléctrica .....	6
1.1.4 Transiciones electrónicas .....	9
1.1.5 Mecanismo general .....	12
1.1.6 Tiempo de vida .....	13
1.1.7 Efectos de imperfección .....	15

### 1.2 Efecto fotorrefractivo y $\text{KNbO}_3$ .

1.2.1 Historia .....	16
1.2.2 Descripción del efecto fotorrefractivo y de los materiales empleados .....	17
1.2.3 Mecanismos de transporte de los portadores de carga .....	19
1.2.4 $\text{KNbO}_3$ .....	21

### 1.3 Clorofilas.

1.3.1 Importancia .....	23
1.3.2 Estructura y propiedades físicas .....	23

## CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Proceso Sol-Gel .....	26
2.2 Extracción de clorofilas .....	31
2.3 Preparación de geles .....	33
2.4 Técnicas experimentales.	
2.4.1 Absorción óptica .....	33
2.4.2 Técnica experimental de fotoconductividad .....	36

## **CAPITULO III. RESULTADOS, ANALISIS Y CONCLUSIONES.**

<b>3.1 Resultados y análisis.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2 Conclusiones .....</b>	<b>54</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>56</b>



## Presentación

La optimización de las propiedades físicas de materiales como los cristales de  $\text{KNbO}_3$  para aplicaciones fotorrefractivas, requiere de un conocimiento detallado de los procesos microscópicos involucrados, como son los procesos de transporte de carga, por ello, es importante medir parámetros de transporte tales como los asociados al efecto fotovoltaico ( $\phi_0$ ) y al fotoconductor ( $\phi\mu\tau$ ). Para fotoconductores ferroeléctricos ( como  $\text{KNbO}_3$  ) la migración de las cargas libres es debida a difusión y deriva en un campo eléctrico y al efecto fotovoltaico.

La técnica de fotoconductividad es una herramienta ampliamente usada que nos proporciona información de los mecanismos de transporte de carga.

En el capítulo 1 se describen los elementos básicos para comprender el fenómeno de la fotoconductividad, tales como las transiciones electrónicas, el tiempo de vida, los efectos de las imperfecciones, etc. Al final de este capítulo se describe el efecto fotorrefractivo. Además se presenta información relativa al pigmento clorofila.

En el capítulo 2 se presenta el desarrollo experimental, se describe el proceso sol-gel, las técnicas experimentales involucradas en este trabajo y se detalla el dispositivo empleado en los experimentos realizados con muestras de  $\text{KNbO}_3$  y geles  $\text{SiO}_2$ :clorofila

En el capítulo 3 se reportan los resultados obtenidos, se hace una discusión de ello y se enlistan las conclusiones de este trabajo.

# CAPITULO I. Antecedentes.

## 1.1 Fotoconductividad

### 1.1.1 Fenómeno.

Aunque Willoughby Smith observó un efecto fotoconductor real en selenio en 1873 [1], las fotoceldas de selenio que rápidamente entraron en uso, se basaban no en la fotoconductividad del selenio, i.e. en el incremento en la conductividad debido a la absorción de la luz, sino en el efecto fotovoltaico i.e. la generación de un voltaje debido a la absorción de la luz. La primera fotocelda de selenio fue producida por Adam y Day en 1876 [2].

En 1879, E.H. Hall descubrió que una diferencia de potencial se desarrollaba en un material que transportaba una corriente en presencia de un campo magnético, la diferencia de potencial fue perpendicular a la dirección del flujo de corriente [3]. Este efecto, ahora bien conocido como *efecto Hall*, fue posteriormente interpretado en términos de la deflexión de portadores de carga libres en el sólido por el campo magnético. El efecto Hall hace posible la determinación del signo (electrón negativo ó hueco positivo) y la densidad (número por unidad de volumen) de los portadores de carga. Su uso permite la separación de la conductividad eléctrica en dos partes: densidad de portadores y movilidad de portadores. En los primeros días de la fotoconductividad, esta era incierta, ya que se relacionaba tanto con una conductividad electrónica como iónica. El efecto Hall fue usado como criterio para determinar la participación electrónica en la fotoconductividad [4]. También se encontró con la ayuda del efecto Hall, que la movilidad de los portadores de carga era una característica del material, y que el efecto de la luz era incrementar la densidad de los portadores libres.

Las investigaciones del proceso fotoconductor por Gudden, Pohl y sus contemporáneos alrededor de 1920, principalmente con Sulfuro de Zinc y diamante, establecieron el primer tratamiento sistemático del efecto. Además de desarrollar su propia interpretación de la fotoconductividad, descubrieron muchos de los hechos básicos experimentales concernientes al proceso.

Ellos mostraron que la absorción de la luz, la excitación de luminiscencia por luz y la excitación de fotoconductividad por luz tienen una dependencia similar con la longitud de onda de la luz para un material

dato. De esta manera mostraron que la fotoconductividad y la luminiscencia son a menudo procesos concurrentes en los sólidos [5-7]. Ellos estudiaron el efecto de las impurezas en la respuesta espectral de la fotoconductividad en ZnS, descubriendo que la presencia de impurezas extiende la región de fotoconductividad a longitudes de onda mayores. Observaron además que la constante dieléctrica del material se incrementa bajo iluminación. De primera importancia para interpretaciones futuras del fenómeno, establecieron la naturaleza cuántica del proceso fotoconductor mostrando que, para fotocorrientes primarias, una carga eléctrica pasa entre los electrodos por cada fotón de luz absorbido [5].

### 1.1.2 Interpretación. [8]

A finales de 1930 se estableció razonablemente que el efecto fotoconductor estaba asociado fundamentalmente con propiedades de volumen del material mientras que el efecto fotovoltaico estaba asociado básicamente con propiedades de superficie y con interfaces metal-semiconductor ó semiconductor-semiconductor. Las investigaciones de Gudden y Pohl fueron dirigidas hacia el estudio de la naturaleza de los portadores de carga que intervienen en la fotoconductividad, y la dependencia de ésta con el tiempo, la intensidad de la luz, la longitud de onda y el campo aplicado.

Gudden y Pohl dividieron los materiales fotoconductivos en dos clases, a los cuales llaman (1) idiocromáticos y (2) alocromáticos. Los materiales idiocromáticos son aquellos que muestran fotoconductividad en el estado puro, por lo cual la fotoconductividad está asociada directamente con propiedades intrínsecas del material mismo. Tales materiales exhiben fotoconductividad cuando la energía es absorbida por los átomos del cristal, pero en general muestran una fotosensibilidad máxima en las longitudes de onda correspondientes a la mínima energía requerida para producir un electrón libre. Los materiales alocromáticos son aquellos en los que la fotoconductividad está asociada directamente con impurezas o imperfecciones del cristal. Debemos recordar que esta distinción se refiere sólo al proceso de excitación presente en la fotoconductividad. Las impurezas e imperfecciones juegan un papel muy importante en la determinación de otras propiedades fotoconductoras tales como la sensibilidad y velocidad de respuesta en todos los fotoconductores. Es claro que un sólo material puede exhibir ambos comportamientos idiocromático y

alocromático. (Ver fig. 1.1).

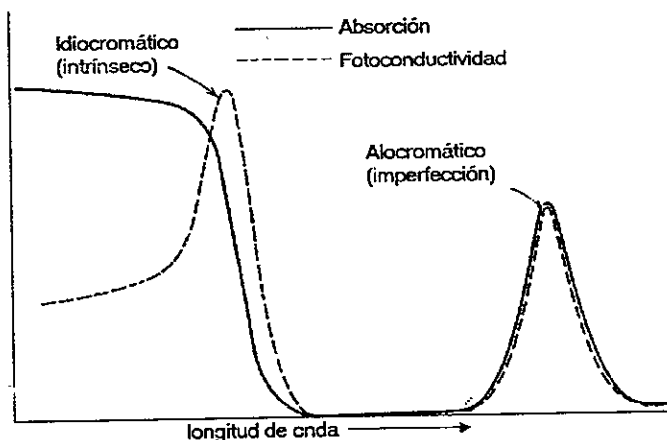


Fig. 1.1 Dependencia de la longitud de onda de la absorción y fotoconductividad para efectos idiocromáticos y alocromáticos.

Gudden y Pohl hicieron una doble distinción en el tipo de fotocorrientes obtenidas: fotocorrientes primarias y fotocorrientes secundarias. Las fotocorrientes primarias son consideradas como el resultado directo de la absorción de energía, mientras que las fotocorrientes secundarias son el resultado del paso de las fotocorrientes primarias. Las fotocorrientes primarias tienen cuatro características específicas:

1. Obedecen la ecuación

$$\Delta i = Fe \frac{X_+ + X_-}{d}, \quad (\text{eq. 1.1.2-1})$$

donde  $\Delta i$  es la fotocorriente,  $F$  es la rapidez con la cual los portadores libres están siendo generados por la luz,  $X_+$  es la distancia en la dirección del campo recorrida por el portador liberado positivo antes de ser atrapado,  $X_-$  es la distancia recorrida por el portador liberado negativo en la dirección opuesta al campo antes de ser atrapado y  $d$  es la distancia de los electrodos a la cual el campo eléctrico es aplicado.

2. La fotocorriente es proporcional a la intensidad de la luz.
3. La fotocorriente es proporcional al campo eléctrico aplicado para valores pequeños del campo y se satura para valores grandes de éste.
4. El incremento de fotocorriente al iniciar la excitación y la caída de la

fotocorriente cuando la excitación ha sido removida, son ambas esencialmente instantáneas. Ya que el valor máximo de  $X_+ + X_-$  es  $d$ , la eq (1.1.2-1) muestra que el número de cargas electrónicas pasando entre los electrodos por cada fotón absorbido es casi la unidad. Esta razón del número de cargas pasando entre los electrodos al número de fotones absorbidos en un intervalo de tiempo ha sido llamada eficiencia cuántica, ganancia cuántica o simplemente *ganancia*. De esta manera, las fotocorrientes primarias son caracterizadas por una ganancia máxima unitaria. La ganancia será menor que la unidad si cualquiera de los portadores positivos o negativos liberados por luz son inmovilizados al ser atrapados en algún sitio en el cristal antes de que alcancen el electrodo.

Estos comentarios son ilustrados en la fig. 1.2

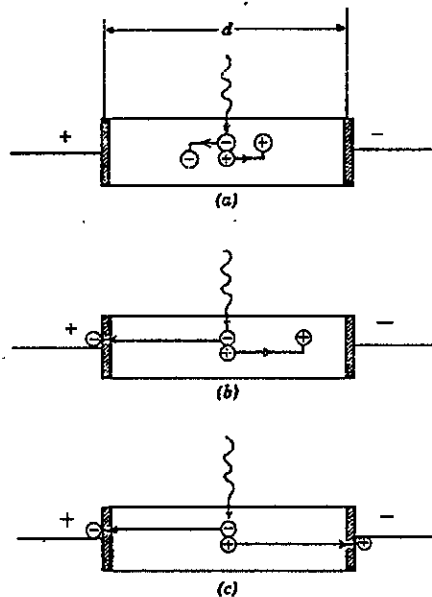


Fig. 1.2 Representación esquemática del transporte de carga por electrones y huecos para una fotocorriente primaria. (a) Campo pequeño, fotocorriente proporcional al campo, ganancia menor que la mitad; (b) Campo medio, la fotocorriente empieza a saturarse, ganancia entre la mitad y la unidad; (c) Campo grande, fotocorriente saturada, ganancia unitaria.

Para valores bajos del campo aplicado, ambos portadores son atrapados en el cristal antes de que alcancen el electrodo. La distancia que viajan los portadores antes de ser atrapados, se incrementa linealmente con el campo aplicado, y por lo tanto la fotocorriente varía linealmente con el campo para valores pequeños de éste; para estas condiciones, la ganancia es mucho menor que la unidad (fig. 1.2a). Conforme el campo se incrementa la condición será alcanzar el electrodo antes de ser atrapado; la fotocorriente empieza a saturarse con el campo, y la ganancia se ubica entre 0.5 y 1 (fig. 1.2b). Finalmente, cuando el campo es suficientemente grande para sacar ambos portadores del cristal antes de que sean atrapados la fotocorriente se satura hasta un valor constante y la ganancia es unitaria (fig. 1.2c).

Se notará que esta discusión es para el caso donde los electrones o huecos no pueden ser inyectados por los electrodos para mantener la neutralidad de la carga dentro del cristal, i.e. , donde un electrón no entra al cristal proveniente del electrodo negativo cuando el electrón excitado por luz sale del cristal hacia el electrodo positivo, y donde un hueco no entra al cristal proveniente del electrodo positivo cuando el hueco excitado por luz pasa hacia el electrodo negativo. Cuando hay inyección en los electrodos es posible obtener ganancias mucho mayores que la unidad .

En los diferentes materiales investigados se encuentra que la corriente primaria puede ser separada en dos partes:

1. Una corriente normal producida bajo iluminación debida al movimiento de portadores de carga bajo la acción del campo aplicado, y
2. una corriente en la dirección contraria producida bajo iluminación cuando el campo externo es removido y el cristal es eléctricamente cortocircuitado. En este caso la corriente es causada por un campo de polarización debido a la separación de cargas negativas y positivas bajo la acción del campo aplicado. La presencia del campo de polarización se manifiesta por un descenso en la fotocorriente con el tiempo después de iniciar la excitación. Se observa que la carga localizada responsable del campo de polarización puede ser liberada al iluminar con luz roja o infrarroja, o por calentamiento del cristal.

Para algunos materiales investigados por Gudden y Pohl se encontró que los electrones excitados hacen la mayor contribución a la corriente, los huecos excitados son rápidamente atrapados para formar un espacio de carga positivo [9].

Además de la fotocorriente primaria, Gudden y Pohl hallaron muchos efectos fotoconductivos de origen misterioso los cuales atribuyen a fotocorrientes secundarias. Las fotocorrientes secundarias se vuelven más prominentes para campos aplicados grandes e intensidades de luz altas, violando con su comportamiento todos los criterios anteriores para la corriente primaria, y son caracterizadas por ganancias mayores que la unidad, por una variación no lineal de la fotocorriente con la intensidad de la luz y por una baja respuesta en el incremento o decremento de la fotocorriente con un cambio en la iluminación. Originalmente las fotocorrientes secundarias fueron consideradas como de naturaleza electrolítica (las corrientes halladas en la oscuridad para aislantes investigados, fueron también consideradas como electrolíticas) en oposición al carácter electrónico de las corrientes primarias [10]. Las evidencias posteriores, mostraron sin embargo, que la fotocorriente secundaria observada en muchos materiales era también de naturaleza electrónica [11,12]. En general, las fotocorrientes secundarias fueron consideradas como una superposición indeseable de los efectos primarios y recibió poca importancia en el entendimiento de la fotoconductividad hasta años posteriores. Actualmente la situación ha cambiado, más importancia y más énfasis se ha puesto en las fotocorrientes secundarias que en las primarias, principalmente por que es posible obtener ganancias mucho mayores que la unidad.

### 1.1.3 El esquema de bandas y la conductividad eléctrica

Una explicación simple de las diferencias en conductividad eléctrica entre diferentes tipos de materiales puede ser dada en términos del esquema de bandas de energía. La explicación se basa en el hecho de que en una banda llena no es posible obtener un transporte neto de carga en la dirección del campo.

Las bandas de energía permitidas de un elemento dado, serán llenadas con electrones hasta alguna banda con energía máxima, la cual es determinada por la cantidad de electrones disponibles. Esta última banda con energía máxima contiene los electrones de valencia del elemento, es decir aquellos que están más alejados del núcleo. Ya que dos electrones son requeridos para llenar un estado de energía debido a los dos posibles espines, un elemento conteniendo un número impar de electrones tiene su

última banda de máxima energía semi-llena. Tal elemento con su banda de valencia parcialmente llena es un metal. La fig. 1.3a ilustra este caso.

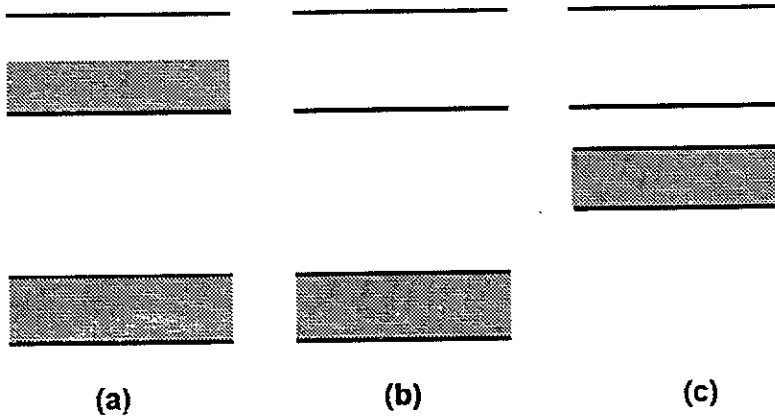


Fig. 1.3 Bandas de conducción y valencia para (a) un metal, (b) un aislante; y (c) un semiconductor.

Se requiere solo una pequeña cantidad de energía, la cual puede ser obtenida fácilmente de un campo aplicado o de las vibraciones del cristal, para llevar un electrón por encima de la porción llena de la banda hacia la porción vacía así como para efectuar un transporte neto de carga en la dirección del campo eléctrico aplicado. El número de tales electrones libres es muy alto en un momento dado, por lo tanto la conductividad eléctrica también es alta. Por otro lado, si el número de electrones es par, la banda de energía superior estará completamente llena. Tal elemento es un aislante (fig. 1.3b) ó un semiconductor (fig. 1.3c) dependiendo de la altura de la banda de energía prohibida (*gap*) que separa la banda de energía máxima llena y la siguiente banda vacía. La conductividad eléctrica en un aislante perfecto o semiconductor puede resultar sólo de aquellos electrones (y huecos en la banda de valencia) los cuales son excitados de la banda de valencia llena a la siguiente banda vacía, comúnmente llamada *banda de conducción*. Debido a que el número de portadores de carga liberados térmicamente varían inversamente como una función exponencial del *gap*, casi no habrá portadores libres a temperatura ambiente en un elemento con un *gap* del orden de varios electron-volts o más, tal elemento es un aislante.



Pero si, el *gap* es suficientemente pequeño del orden de un electron-volt o menos, un número apreciable de portadores de carga podrán ser liberados por energía térmica para producir una conductividad eléctrica mucho mayor que la de un aislante pero menor que la de un metal, tal elemento es un semiconductor.

Cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción hay una deficiencia de un electrón de la banda de valencia. Esta deficiencia de electrón es llamada un *hueco*. Tal como un electrón en la banda de conducción es libre de moverse bajo la acción de un campo aplicado, siendo atraído al ánodo debido a su carga negativa; así también un hueco en la banda de valencia es libre de moverse bajo la acción de un campo. El hueco, sin embargo se mueve hacia el cátodo; éste se comporta, por lo tanto, como una carga positiva igual en magnitud a la carga negativa del electrón. (El hueco en si no se mueve, es el electrón moviéndose hacia el ánodo en la banda de valencia el cual produce el movimiento del hueco hacia el cátodo). La conductividad  $\sigma$  es expresada como sigue:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.1.3-1)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $n$  y  $p$  son la densidad (número por unidad de volumen) de electrones libres y huecos libres respectivamente,  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son la movilidad de los electrones y de los huecos respectivamente. La movilidad es la velocidad por unidad de campo adquirida por un portador de carga como resultado de la aplicación de un campo eléctrico. La movilidad está íntimamente relacionada con la naturaleza de la banda de energía en la cual la conductividad está ocurriendo. Es necesario señalar que hay elementos con un número par de electrones que muestran una buena conducción. Esto no puede ser explicado en la base de un modelo unidimensional, pero la consideración de un modelo tridimensional muestra la posibilidad de una superposición entre una banda de energía llena y la siguiente banda vacía permitida. El resultado de tal superposición es proporcionar efectivamente una banda parcialmente llena con la subsecuente característica de conducción metálica.

Lo que hemos dicho para los elementos, es también cierto para los compuestos. Compuestos metálicos, aislantes y semiconductores tienen espectros de bandas de energía los cuales consisten respectivamente de una banda de valencia parcialmente llena, una banda de valencia llena y un *gap* grande, una banda de valencia llena y un *gap* pequeño.

### 1.1.4 Transiciones electrónicas [8]

Algunas de las transiciones electrónicas comúnmente halladas en los fotoconductores son mostradas esquemáticamente en el diagrama banda-energía de la fig. 1.4. Estas transiciones pueden ser divididas convenientemente en tres tipos: (1) absorción y excitación (fig. 1.4a); (2) atrapamiento y captura (fig. 1.4b); y (3) recombinación (fig. 1.4c).

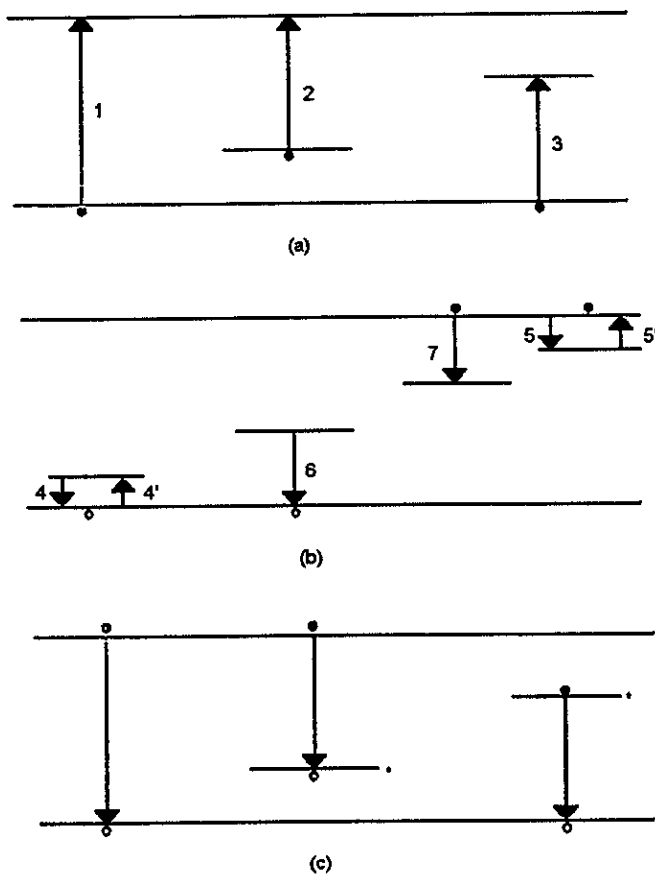


fig. 1.4 Transiciones electrónicas comunes en fotoconductores. a) Absorción y excitación, b) Atrapamiento y captura, c) Recombinación

- Absorción y excitación.

Hay tres tipos posibles de transición por absorción resultantes en fotoconductividad. La transición 1 corresponde a absorción por los átomos del cristal mismo, produciendo un electrón y un hueco libres por cada fotón absorbido. La transición 2 corresponde a absorción en imperfecciones localizadas en el cristal, produciendo un electrón libre y un hueco sujeto a la vecindad de la imperfección por cada fotón absorbido. La transición 3 corresponde a absorción, llevando un electrón de la banda de valencia a un nivel de imperfección desocupado, produciendo un hueco libre y un electrón sujeto en la vecindad de la imperfección por cada fotón absorbido

Espectros de absorción idealizados ilustrando estas transiciones están dados en la fig. 1.5. Se observa un límite de absorción a la energía mínima requerida para la transición 1, y la correspondiente longitud de onda es llamada el límite de absorción.

Para luz de energía mayor que la mínima requerida, la absorción es continua y casi constante (dependiendo de la densidad de estados y la probabilidad de transición involucrada) hasta una cierta energía máxima, la cual marca una transición del fondo de la banda de valencia a la parte superior de la banda de conducción.

A primera aproximación, la fotoconductividad tiene la misma dependencia en la longitud de onda que la absorción óptica.

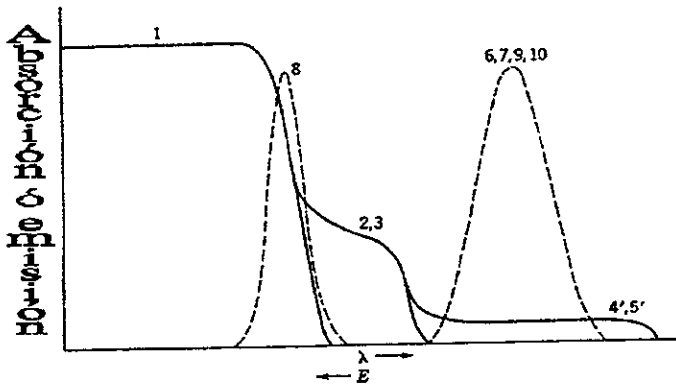


fig. 1.5 espectro de absorción (curva sólida) y espectro de emisión (curva punteada). (1) Transición por absorción de la banda de valencia a la banda de conducción; (2,5') transición por absorción de un nivel de imperfección a la banda de conducción; (3,4') transición por absorción de la banda de valencia a un nivel de imperfección; (8) transición por emisión debida a recombinación entre electrones y huecos libres; (6,7,9,10) transición por emisión debida a recombinación en centros de imperfección.

- Atrapamiento y captura.

Una vez que los electrones y huecos han sido liberados por absorción de un fotón de suficiente energía, permanecerán libres hasta que sean capturados en alguna imperfección (omitiendo por el momento la posibilidad alternativa de que puedan recombinarse directamente, o salir del cristal por los electrodos). Podemos clasificar estos centros de captura en dos grupos: (1) centro de atrapamiento - si los portadores capturados tienen una probabilidad mayor de ser térmicamente re-excitados al estado libre que de recombinarse con un portador de signo opuesto en la imperfección; (2) centros de recombinación - si el portador capturado tiene una probabilidad mayor de recombinarse con un portador de signo opuesto en la imperfección que de ser re-excitado al estado libre. La fig. 1.4b muestra el atrapamiento y la liberación por calor de electrones en trampas de electrones (transiciones 5 y 5'), y el atrapamiento y liberación por calor de huecos en trampas de huecos (transiciones electrónicas 4 y 4'); también la captura de un electrón

(transición 7), y de un hueco (transición electrónica 6) en centros de recombinación.

- Recombinación

Tres tipos simples de transiciones de recombinación se muestran en la fig. 1.4c. Los electrones libres pueden combinarse directamente con los huecos libres, según la transición 8; la probabilidad de esta transición es usualmente pequeña. Frecuentemente las transiciones del tipo 8 son radiativas, i.e., la energía perdida es emitida como fotones con aproximadamente la energía del *gap*. Tal emisión es llamada emisión límite.

La recombinación puede también ocurrir, como es el caso más usual, a través de centros de recombinación: ya sea un electrón siendo capturado por un centro excitado conteniendo un hueco (transición 9), o un hueco siendo capturado por un centro excitado conteniendo un electrón (transición 10). Las transiciones 9 y 10 pueden ser también radiativas.

### 1.1.5 Mecanismo General. [8]

Como mencionamos en la sección 1.1.3, la conductividad de un semiconductor está expresada como:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.1.3-1)$$

donde  $n$  y  $p$  son las densidades de los electrones y huecos libres respectivamente,  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son la movilidad de los electrones y huecos respectivamente.

En un material homogéneo en el cual  $n$  y  $p$  son uniformes por todo el material, la fotoconductividad resulta cuando la radiación absorbida incrementa los valores de  $n$  y  $p$ :

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.1.5-1)$$

En aislantes el valor de  $\Delta n$  y  $\Delta p$  pueden ser mucho mayores que las correspondientes densidades de portadores libres en la oscuridad,  $n_0$  y  $p_0$ . En semiconductores lo contrario es con frecuencia cierto, y el efecto de la

radiación puede ser considerado como una pequeña perturbación de la densidad de portadores oscura. Esta es la razón por la cual se debe dar un tratamiento diferente a la fotoconductividad en aislantes de la correspondiente en semiconductores.

En un material no-homogéneo en el cual  $n$  y  $p$  no son uniformes a lo largo del material, la fotoconductividad puede resultar de un segundo mecanismo involucrando la reducción por radiación de la resistencia de barreras en el material. Considere por ejemplo un material con regiones de alta conductividad separadas por regiones estrechas de baja conductividad en la oscuridad. El flujo de corriente a través del material está limitado por la presencia de regiones de baja conductividad, las cuales actúan como barreras al flujo de corriente entre las regiones de alta conductividad. La luz absorbida en las regiones de baja conductividad puede reducir tanto la resistencia de estas barreras que el flujo de corriente a través de todo el material es mucho mayor que el correspondiente sin radiación. Frecuentemente el efecto de las barreras es descrito en términos de una *movilidad efectiva*  $\mu_b^*$ . Con este concepto, el cual es claro que debe ser usado cuidadosamente, es posible expresar la fotoconductividad tipo barrera por una ecuación similar a aquella para fotoconductividad en materiales homogéneos:

$$\Delta\sigma = e(n\Delta\mu_{bn}^* + p\Delta\mu_{bp}^*) \quad (1.1.5-2)$$

En muchas discusiones de fotoconductividad es posible hacer dos consideraciones para simplificar:

1. La conductividad está dominada por uno de los portadores de tal manera que la contribución del otro puede ser despreciada.
2. La corriente permanece neutral durante el proceso fotoconductor sin una formación apreciable de carga espacial en el cristal; i. e. ,  $\Delta p = \Delta n$ .

### 1.1.6 Tiempo de vida [8]

El *tiempo de vida* de los portadores fotoexcitados es un parámetro clave para el entendimiento de la fotoconductividad. El término *tiempo de vida*, sin embargo ha sido usado para describir un número de diferentes cantidades, y es por lo tanto necesario examinar el concepto con detalle.

Si la luz iluminando un fotoconductor crea  $f$  pares electrón-hueco por segundo por unidad de volumen del fotoconductor, entonces:

$$f\tau_n = \Delta n \quad (1.1.6-1a)$$

$$f\tau_p = \Delta p \quad (1.1.6-1b)$$

donde  $\tau_n$  es el tiempo de vida libre de un electrón,  $\tau_p$  es el tiempo de vida libre de un hueco,  $\Delta n$  y  $\Delta p$  son respectivamente las densidades adicionales de electrones y huecos libres presentes como resultado de la absorción de luz. La ecuación (1.1.5-1) para la fotoconductividad puede entonces ser escrita como:

$$\Delta\sigma = fe(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \quad (1.1.6-2)$$

Esta relación muestra porque el tiempo de vida es un parámetro clave en la fotoconductividad.

Se distinguen los siguientes tipos de "Tiempo de Vida".

### 1. *Tiempo de vida libre.*

El tiempo de vida libre es el tiempo que el portador de carga está libre para contribuir a la conductividad. Es el tiempo que un electrón permanece en la banda de conducción, o el tiempo que un hueco permanece en la banda de valencia.  $\tau_n$  y  $\tau_p$  de la ecuación (1.1.6-2) son los tiempos libres. El tiempo de vida libre de un portador de carga puede ser (a) terminado por recombinación, o si el portador es extraído del cristal por el campo eléctrico sin ser repuesto por el electrodo opuesto; (b) interrumpido si el portador es atrapado y continua cuando el portador es liberado de la trampa; (c) intacto si el portador es extraído del cristal por el campo y al mismo tiempo un portador idéntico es inyectado al cristal desde el electrodo opuesto.

### 2. *Tiempo de vida excitado.*

El tiempo de vida excitado es el tiempo total en el que el portador está excitado entre el acto de excitación y el de recombinación, o extracción sin reposición.

El tiempo de vida excitado incluye el tiempo en el cual el portador pudiera estar atrapado; es por lo tanto usualmente mayor que el tiempo de vida libre.

### 3. *Tiempo de vida par.*

El tiempo de vida par es el tiempo de vida libre de un par electrón-hueco. Si uno de los dos electrón ó hueco es capturado, ó extraído sin reemplazo, el tiempo de vida par termina.

### 4. *Tiempo de vida portador-minoritario.*

El tiempo de vida portador-minoritario es el tiempo de vida libre del portador minoritario, i.e., el portador que hace la menor contribución a la conductividad: electrones en materiales tipo-p, y huecos en materiales tipo-n.

### 5. *Tiempo de vida portador-mayoritario.*

El tiempo de vida portador-mayoritario es el tiempo de vida libre del portador mayoritario, i.e., de electrones en materiales tipo-n, y huecos en materiales tipo-p. Si la densidad de portadores libres en un material es mucho mayor que la densidad de centros de recombinación, como sucede con frecuencia en los semiconductores, el tiempo de vida portador-mayoritario será igual al tiempo de vida portador-minoritario. Pero si la densidad de portadores libres es mucho menor que la densidad de centros de recombinación, como sucede con los aislantes, el tiempo de vida portador-mayoritario puede ser mucho mayor que el tiempo de vida portador-minoritario.

#### 1.1.7 Efectos de imperfección.

La incorporación de imperfecciones en un cristal fotoconductor puede tener uno o más de los siguientes efectos:

1. Cambio en la "conductividad oscura". Imperfecciones donantes en materiales tipo-n, o imperfecciones aceptoras en materiales tipo-p, incrementan la conductividad. Donores en material tipo-p, o aceptores en



- materiales tipo-n, reducen la conductividad.
2. Cambia la fotosensitividad. Imperfecciones que actúan como eficientes centros de recombinación reducen la sensibilidad. Imperfecciones que tienen una alta probabilidad de capturar un portador minoritario con subsecuente pequeña probabilidad de capturar un portador mayoritario, puede incrementar la sensibilidad.
  3. Cambio en la velocidad de respuesta. Imperfecciones que actúan como centros de atrapamiento, o que incrementan la sensibilidad disminuyen la velocidad de respuesta. Imperfecciones que disminuyen la sensibilidad incrementan la velocidad de respuesta.
  4. Extender el espectro de respuesta. Debido a la excitación directa de un centro de imperfección con nivel situado en la banda prohibida requiere menos energía que la excitación a través del gap, el espectro de respuesta es extendido a longitudes de onda mayores.

## 1.2 Efecto fotorrefractivo y $\text{KNbO}_3$ .

### 1.2.1 Historia.

El efecto fotorrefractivo fue originalmente descubierto como un “daño óptico” no deseable en cristales no lineales y electro-ópticos.

En 1966 Ashkin et al. [25] en los laboratorios Bell descubrieron que algunos cristales ferroeléctricos tales como: tantalato de litio ( $\text{LiTaO}_3$ ), titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) y niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) presentaban un cambio en el índice de refracción al ser iluminados con luz azul o roja. Estas variaciones en el índice de refracción permanecían en la oscuridad (algunas ocasiones hasta por meses) y podían ser borradas iluminando uniformemente el cristal (borrado óptico). Al principio esto se consideró muy negativo para posibles aplicaciones acusto-ópticas, electro-ópticas y aplicaciones no lineales. Los cambios inducidos por luz en el índice de refracción limitaban la utilidad de cristales tales como  $\text{LiNbO}_3$ , con grandes coeficientes electro-ópticos (los cuales aumentan el cambio en el índice de refracción). Sin embargo, en 1968 Chen et al. [26] propusieron el uso de este “daño óptico” para desarrollar artefactos de memoria holográfica borrrable, que no requieren de un proceso de revelado como el necesario en las películas de emulsión. En experimentos realizados por ellos con  $\text{LiNbO}_3$ , hallaron una frecuencia espacial hasta de 1600 líneas por milímetro (rejillas

holográficas), lo que equivale a una densidad de almacenamiento del orden de  $10^{11}$  bits por  $\text{cm}^3$  (experimentalmente ya han sido grabados hasta 500 hologramas con una capacidad máxima de 5 Mbits/ $\text{mm}^2$  en  $\text{LiNbO}_3$ , correspondiendo a una densidad de almacenado de  $10^{11}$  bits/ $\text{cm}^3$ . [13]).

El efecto fotorrefractivo ha sido detectado en una gran variedad de materiales electro-ópticos, entre los cuales se encuentran - además de los ya mencionados - niobato de tantalio potasio  $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  (KTN), silicato de bismuto ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ), germanato de bismuto ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ), titanato de bismuto  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , niobato de bario-sodio  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , arsenuro de galio GaAs, fosfuro de indio InP. En los últimos 6 años se han estudiado algunos polímeros orgánicos que presentan este efecto y que son de menor dificultad en su preparación y de menor costo que los materiales antes citados. [14], [15].

Además de la interesante aplicación en holografía dinámica ya mencionada, los materiales fotorrefractivos pueden emplearse para amplificación de luz, conjugación de fase óptica, procesamiento de señal óptica, en el desarrollo de artefactos tales como moduladores espaciales de luz y componentes de óptica integrada, interferómetros, etc. De aquí el gran interés en el estudio de estos materiales.

### 1.2.2 Descripción del efecto fotorrefractivo y de los materiales empleados.

El efecto fotorrefractivo consiste en lo siguiente: al incidir dos ondas monocromáticas coherentes sobre un material fotorrefractivo, se forma un patrón de interferencia en el mismo dando lugar a una redistribución de las cargas libres de éste; las cargas se mueven de las regiones brillantes a las zonas oscuras creándose una densidad de carga que a su vez da lugar a un campo eléctrico modulado espacialmente (campo de carga espacial), el cual provoca una variación en el índice de refracción de la sustancia por medio del efecto electro-óptico lineal o efecto Pockels. La fig. 1.6 ilustra este proceso. El efecto Pockel existe solamente en ciertos cristales desprovistos de un centro de simetría (cristales no centrosimétricos); es decir, cristales que no tienen un punto central en el que cada átomo se puede reflejar en un átomo idéntico.

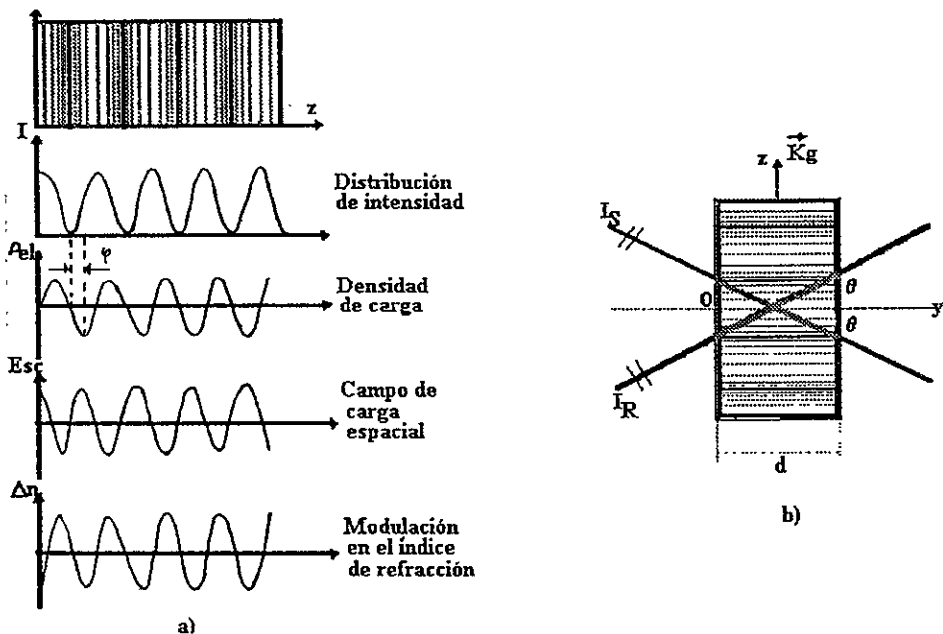


Fig. 1.6: a) Efecto fotorrefractivo. b) Acoplamiento de dos ondas.

La distribución espacial de las franjas es registrada por la muestra sobre todo su espesor para formar lo que se conoce como holograma de volumen; en lugar de formar una estructura bidimensional tipo red, el holograma de volumen es una red tridimensional; es decir, es un conjunto tridimensional, modulado, periódico, de objetos de fase y de amplitud que representan los datos. Estos hologramas pueden registrarse también con cristales de halógeno como KBr [16], los cuales responden a irradiación a través de las variaciones de efectos conocidos como centros de color. Una característica importante de los hologramas de volumen es la interdependencia (a través de la ley de Bragg,  $2d \sin \theta = m\lambda$ ) de la longitud de onda y el ángulo de esparcimiento; o sea, sólo un color dado de la luz será difractado a un ángulo particular por el holograma. Modificando sucesivamente el ángulo de incidencia, un sólo medio de volumen puede almacenar muchísimos hologramas coexistentes a la vez y esto hace tales

sistemas muy atractivos como dispositivos de memoria densamente empacados. Un simple cristal de niobato de litio puede almacenar fácilmente cientos de hologramas y cada uno de ellos se puede desplegar de nuevo dirigiéndose al cristal con un haz de láser con el ángulo apropiado. La naturaleza de volumen de los hologramas en el espesor del material, permite la interferencia de un haz de luz incidente con su propio haz difractado dentro del medio de grabado. Este efecto causa el grabado continuo de una nueva rejilla de índices de refracción, la cual es no uniforme a través de la anchura del material; ésta puede estar corrida en fase con respecto a la rejilla de intensidades y puede interferir constructiva o destructivamente con ella. El corrimiento de fase entre el patrón de franjas y la rejilla grabada, conduce a una redistribución dinámica de energía entre los dos haces de grabado, esta autodifracción existe debido a que la escritura y lectura de la rejilla ocurre simultáneamente y de una manera autoconsistente. En el caso estacionario, la máxima transferencia de energía (ganancia) se obtiene si la rejilla holográfica está corrida por un cuarto del espaciamiento entre franjas con respecto del patrón de interferencia (o lo que es lo mismo, existe un corrimiento de fase de  $\pi/2$ ). Dependiendo de la brecha de energía prohibida del material y los niveles de energía de los donores o aceptores, así como la cantidad de los iones impureza contenidos en éste, el efecto fotorrefractivo puede ser inducido por radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

Las rejillas holográficas se graban mejor con láseres visibles continuos: Ar, Kr, He-Cd, He-Ne. Los tiempos de almacenado de los hologramas grabados o tiempos de decaimiento de la rejilla van desde milisegundos para  $\text{KNbO}_3$ , horas para KTN a meses y años para  $\text{LiNbO}_3$ , esto depende de la eficiencia del transporte de carga fotoinducido, [17]. Para una eficiencia fotorrefractiva, son necesarios los donores y trampas adecuados, y una eficiente migración de las cargas. En cristales no dopados las trampas son proporcionadas por trazas pequeñas de impurezas. En la mayoría de los ferroeléctricos con un octaedro de oxígeno que presentan gran efecto fotorrefractivo, las impurezas de hierro son los centros donores y de captura más importantes.

### 1.2.3 Mecanismos de transporte de los portadores de carga.

El movimiento de los portadores libres fotoexcitados puede deberse a tres diferentes mecanismos: por difusión, por deriva y por efecto fotovoltaico, [17].

- *Difusión*: La intensidad de la luz  $I$ , excita a los donores ionizados y electrones por lo que puede presentarse una densidad electrónica espacial, dando lugar a un gradiente en la concentración de carga y por lo tanto, a un coeficiente de difusión. Los electrones se difunden y entonces la amplitud espacial de la densidad de éstos, está reducida si la comparamos con la amplitud espacial de las densidades de donores ionizados. Esta diferencia de amplitud da origen a una distribución de carga espacial modulada en fase con la intensidad de luz. La distribución de campo eléctrico resultante  $E_{sc}$  (ver fig. 1.6)], está corrida por un cuarto del periodo de rejilla con respecto al patrón de intensidad.
- *Deriva*: El desplazamiento de la distribución de electrones puede también alcanzarse aplicando un campo eléctrico externo. La deriva y la difusión son suficientes para explicar al efecto fotorrefractivo en cristales paraeléctricos tales como:  $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{GaAs}$  y en alto grado en ferroeléctricos fotoconductorivos tales como  $\text{KNbO}_3$ , donde las corrientes fotorrovoltaicas pueden ser despreciadas.
- *Efecto fotorrovoltaico*: En todos los cristales electro-ópticos, puede producirse una fotocorriente sin un voltaje aplicado. Los fotoelectrones son excitados dentro de la banda de transferencia de carga (ver fig. 1.7) con una dirección preferencial a lo largo del eje polar (una de las direcciones principales de los cristales anisotrópicos, ver fig. 1.8). Glass et al.[27], han explicado estas corrientes de campo cero, por un efecto fotorrovoltaico debido a un proceso de transferencia de carga asimétrico y un corrimiento de Frank-Condon de los iones excitados a lo largo del eje polar en los cristales piroeléctricos (por calor se generan corrientes eléctricas en una sola dirección).

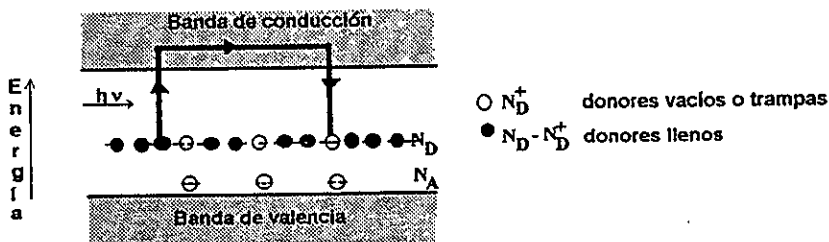


Fig. 1.7 Modelo de banda con un solo portador

En virtud de estos mecanismos de transporte, es de gran importancia realizar medidas de fotoconductividad en cristales fotorrefractivos pues de esta manera se pueden obtener características de movimiento de los portadores de los cuales depende totalmente el efecto fotorrefractivo.

#### 1.2.4 KNbO<sub>3</sub>

El KNbO<sub>3</sub> es uno de los cristales ferroeléctricos de óxido tipo perovskita, disponible en muestras de dominio simple relativamente grandes (hasta un tamaño de 20x20x10 mm<sup>3</sup>).

Entre -29 °C y 218 °C pertenece al grupo de simetría ortorrómbica mm2 (ver tabla 1.2.1). Tomando como referencia a los oxígenos, éstos forman un arreglo tipo octaedro rígido y la modificación de la estructura de perovskita cúbica se realiza paralela al eje polar en cada transición de fase (ver fig. 1.8).

Tabla 1.2.1: Fases y temperaturas de transición de KNbO<sub>3</sub> [18].

Simetría (símbolo internacional)	Transición por incremento de temperatura	Transición por decremento de temperatura
Romboedral (3m)	-29 °C	-50 °C
Ortorrómbico (mm2)	218 °C	203 °C
Tetragonal (4mm)	436 °C	426 °C
Cúbico (m3m)		

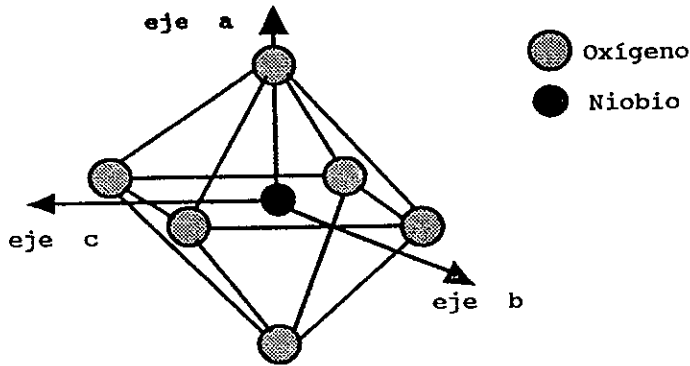


Fig. 1.8 Estructura ortorrómbica de  $\text{KNbO}_3$  a temperatura ambiente.

A frecuencias ópticas las propiedades dieléctricas son caracterizadas por los índices de refracción que a temperatura ambiente están bastante bien descritos por la relación de dispersión de Sellmeier para el oscilador doble:

$$n_i^2(\lambda) = \frac{s_1 \lambda_1^2}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} + \frac{s_2 \lambda_2^2}{1 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda^2}} + 1 \quad (1.2.4-1)$$

con  $i = 1, 2, 3$  y los parámetros dados en la tabla 1.2.2

Tabla 1.2.2 Parámetros para el ajuste al oscilador doble de Sellmeier de los índices de refracción de  $\text{KNbO}_3$  a temperatura ambiente [18].

	$S_1 \lambda_1^2$	$\lambda_1^2 (10^{-20} \text{ m}^2)$	$S_2 \lambda_2^2$	$\lambda_2^2 (10^{-20} \text{ m}^2)$
$n_1$	1.4392	5985156	2.3592	2302662
$n_2$	0.1362	11308698	3.8013	4087914
$n_3$	0.0875	10724149	3.3023	3130828

En este trabajo estudiamos de manera particular la fotoconductividad producida en cristales de niobato de potasio.

## 1.3 Clorofilas

### 1.3.1 Importancia

Las clorofilas son los pigmentos más ampliamente distribuidos y más importantes, son los pigmentos responsables de la fotosíntesis, el proceso fundamental de la vida que convierte la energía de la luz en energía química. En presencia de luz, los carbohidratos y otros compuestos orgánicos son producidos a partir de bióxido de carbono y agua, mientras que se liberan moléculas de oxígeno.

Todas las plantas verdes contienen clorofila *a* y clorofila *b*. En plantas superiores (entiéndase pluricelulares) la clorofila *a* es el pigmento mayoritario y la clorofila *b* es un pigmento accesorio. Ambas están localizadas en pequeños órganos sub-celulares llamados *cloroplastos*.

En plantas superiores la relación de clorofilas *a/b* es usualmente 3 a 1 y constituye un parámetro del status fisiológico. Esta relación varía con las condiciones de la tierra y factores del medio ambiente. Las especies de plantas expuestas al sol tienden a tener una relación mayor (3.2 a 4) que las plantas de sombra (2.6 a 3.2) [19]. El incremento en la proporción de clorofila *b* en plantas de sombra es debido a sus propiedades de absorción.

### 1.3.2 Estructura y Propiedades Físicas.

Las clorofilas son porfirinas que contienen el anillo tetrapirrol básico. Los cuatro anillos están coordinados con el ion  $Mg^{2+}$ . Un quinto anillo isocíclico está unido al tercer anillo pirrol. En el cuarto anillo, el ácido propiónico sustituyente está esterificado con el fitol diperteno ( $C_{20}H_{39}OH$ ), el cual es el lado hidrofóbico de la molécula, el resto de la molécula es hidrofílico (ver fig. 1.9). La clorofila *b* difiere de la clorofila *a* solo por tener un grupo aldehído (-CHO) en lugar del grupo metil en el segundo anillo pirrol. Las clorofilas son verdes debido a que absorben fuertemente en las regiones roja y azul del espectro visible. La pequeña diferencia en la estructura de las dos clorofilas produce diferencias en el espectro de absorción, el máximo de la clorofila *b* se corre hacia la región verde del espectro. Esto produce los diferentes tonos verdes de los pigmentos, azul-verde, para la clorofila *a* y amarillo-verde para la clorofila *b*. La absorción de las clorofilas *a* y *b* se muestran en la fig. 1.10.



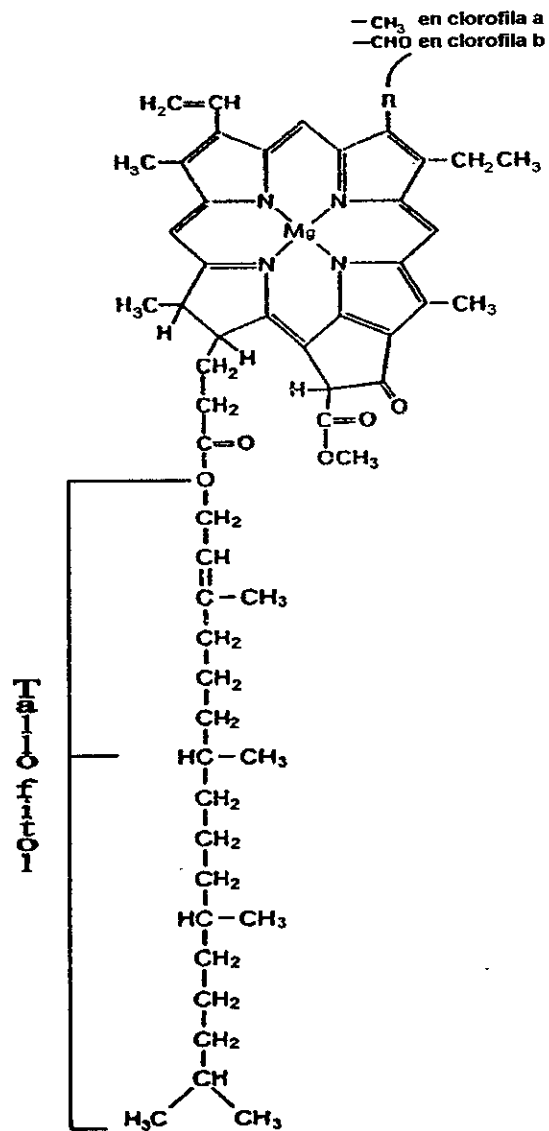


Fig. 1.9 Estructura de la clorofila

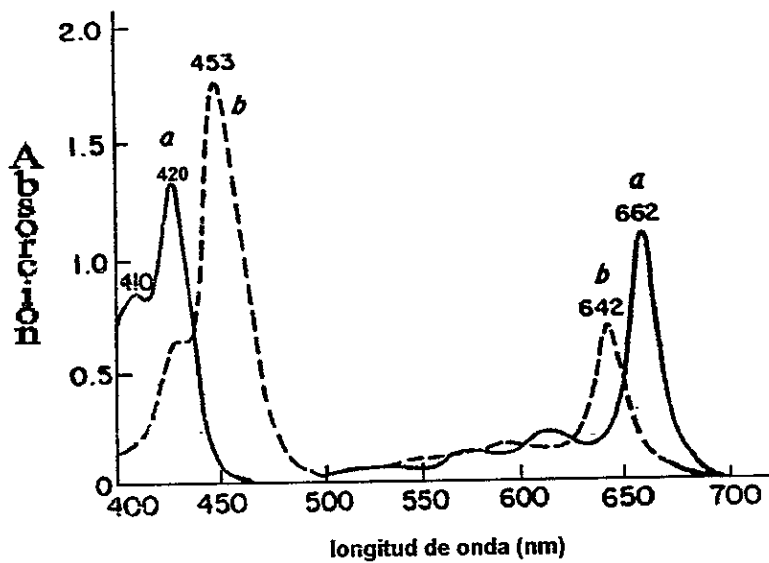


Fig. 1.10 Espectro de absorción de clorofilas *a* y *b* en dietil-eter

## Capítulo II. Desarrollo Experimental

### 2.1 Proceso Sol - Gel [19]

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como la atracción de van der Waals y cargas superficiales.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. En el proceso Sol-Gel, los “precursores” para la preparación de coloides consisten de un metal ó elemento metalóide rodeado por varios ligandos (que no incluyen átomos metálicos ó metalóides). Un gel es una substancia que contiene un esqueleto sólido.

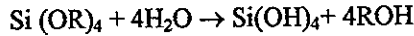
Un alcano es una molécula que contiene solo carbón e hidrógeno unidos por un solo enlace, como el metano (CH<sub>4</sub>) y el etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>); la fórmula general es C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Un alquil es un ligando formado al remover un hidrógeno (protón) de una molécula de alcano produciendo, por ejemplo, el metil ( $\bullet$ CH<sub>3</sub>) o el etil ( $\bullet$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (donde “ $\bullet$ ” indica un electrón que está disponible para formar un enlace). Un alcohol es una molécula que se forma al agregar un grupo hidroxil (OH) a una molécula alquil (u otra), como el metanol (CH<sub>3</sub>OH) o el etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Un alcoxi es un ligando formado al remover un protón del hidroxil sobre el alcohol, como el metoxi ( $\bullet$ CH<sub>3</sub>) o el etoxi ( $\bullet$ OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Los metal-alcoxi son miembros de la familia de los compuestos metal-orgánicos, los cuales tienen un ligando orgánico unido a un metal o átomo metaloide. El ejemplo más ampliamente estudiado es el tetraetoxisilano, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS).

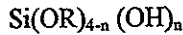
Los metal-alcóxidos son precursores populares debido a que reaccionan rápidamente con el agua. La reacción es llamada *hidrólisis*, debido a que un ion hidroxil se une a otro átomo metálico, como en la siguiente reacción:



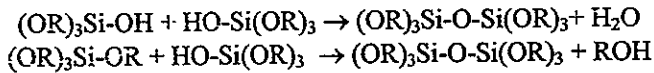
La R representa un protón u otro ligando (si R es un alquil, entonces •OR es un grupo alcoxil), y ROH es un alcohol; la barra (-) es utilizada para indicar un enlace químico. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrólisis puede completarse (de manera tal que todos los grupos OR son reemplazados por OH):



o detenerse hasta donde el metal es solo parcialmente *hidrolizado*:



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



Por definición, la condensación libera una pequeña molécula, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta formar grandes moléculas por el proceso de polimerización (ver fig. 2.1).

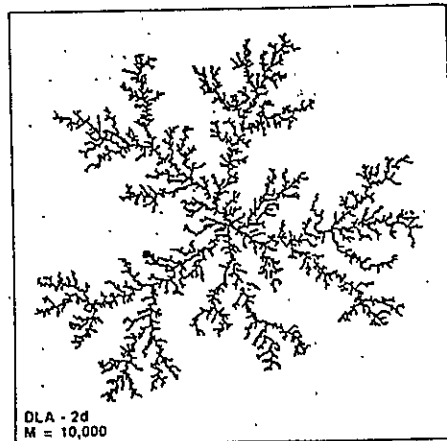


Fig. 2.1 Simulación de un polímero por fractales.

La reacción de condensación continúa incrementando el grado de encadenamiento de la red y produciendo un incremento en la viscosidad del gel, hasta que la solución deja de fluir, a esta etapa del proceso Sol-Gel se le conoce como gelación. Después de la gelación, los geles entran en una etapa intermedia entre la gelación y el secado, denominada envejecimiento en la cual se dan cambios en la estructura y en las propiedades del gel.

El secado del gel es otro aspecto importante dentro del proceso Sol-Gel, donde se involucra la eliminación de la fase líquida. Se emplea comúnmente la evaporación a temperatura ambiente o cercana a ella. En esta etapa hay una considerable pérdida de peso y encogimiento. Si se evita la evaporación, entonces el secado puede ser retardado, pero ocurrirán cambios físicos y químicos en la estructura del gel. Entre estos cambios se tiene la polimerización por condensación (incremento en la conectividad de la red del gel), sinérisis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión de solventes), incremento en el tamaño del poro y reducción del área superficial por disolución y precipitación; y finalmente la segregación (cristalización o separación de la fase.)

La sinérisis se debe a que la formación de enlaces, o la atracción entre partículas, induce una contracción de la red y la expulsión de líquidos desde los poros. Durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por el extendimiento del líquido para cubrir el gel sólido disponible, impartirán una tensión compresiva. A medida que la tensión compresiva sea mayor que la fuerza de la red, el gel se contraerá tan rápido como se evapore el líquido.

El nivel de secado es crítico, de hecho uno de los problemas más serios del proceso Sol-Gel es como evitar fracturas durante el secado. Las fracturas son producto de la variación del tamaño del poro, porque la mayor presión de capilaridad en los poros más pequeños puede fracturar la pared que separa a los poros vecinos grandes. Una manera de obtener grandes piezas monolíticas del gel, es mediante evaporación muy lenta, y pueden ser necesarias varias semanas para producir piezas del orden de unos cuantos  $\text{cm}^3$ .

Se puede producir vidrio a partir de un gel seco (xerogel), para ello se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente con el fin de remover partículas volátiles que permanezcan en el

gel (i.e., residuos de la descomposición de los grupos silano y alcoxil), así como eliminar la porosidad.

Las ventajas del proceso Sol-Gel en la síntesis de materiales son las siguientes:

- Proporciona una vía fácil para incorporar elementos.
- Permite el uso de sustancias para controlar las reacciones
- Permite la introducción permanente de compuestos orgánicos en solución (obteniendo materiales híbridos orgánicos-inorgánicos).
- Permite la densificación de sólidos inorgánicos a temperaturas relativamente bajas.
- Permite la preparación de vidrios de nueva composición (debido al proceso de baja temperatura que evita la cristalización).
- Permite el mezclado de los componentes a nivel molecular.

Entre las desventajas tenemos:

- Alto costo de los precursores.
- Enorme encogimiento durante el proceso.
- Microporosidad residual.
- Grupos residuales hidroxilo.
- Carbono residual.
- Riesgo para la salud por las soluciones orgánicas.
- Tiempos muy largos de proceso.
- Dificultad para producir piezas grandes.

La figura 2.2 muestra gráficamente la estructura de un gel.

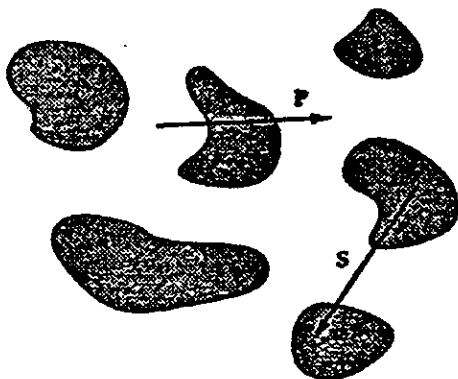


Fig. 2.2 Estructura de un gel. La flecha P se origina en un poro, pasa perpendicularmente a través de la fase sólida (sombreada) y emerge en otro poro; la flecha S similarmente, pasa de un sólido a otro sólido. Tales flechas son menores de un  $1\mu\text{m}$  de longitud.

La figura 2.3 es una representación esquemática del proceso Sol-Gel

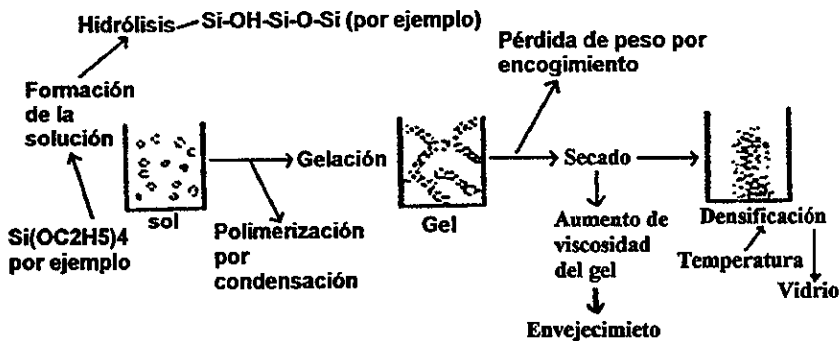


Fig. 2.3 Proceso Sol-Gel. Representación esquemática del proceso Sol-Gel.

## 2.2 Extracción de clorofilas

Una de las limitantes a las que nos enfrentamos en la preparación de los geles de  $\text{SiO}_2$ :clorofila es el alto costo que tienen unos cuantos gramos de clorofila en el mercado. Debido a ello optamos por extraerla nosotros mismos. A continuación enlisto el material y reactivos utilizados: .

Material	Reactivos
-Espinacas	Agua destilada
- Papel absorbente	160 ml de metanol
- báscula sensible	40 ml de éter dietílico
- Embudo de separación	100 ml de éter de petróleo
- Vaso de precipitado de 500 ml	cloruro de sodio
- Parrilla eléctrica	Eter.
- Soporte para el embudo de separación	

El proceso que se sigue para la extracción de clorofilas se enumera a continuación:

1. Las espinacas frescas (procurando que sean de las más verdes) se lavan primero con agua de la llave y después con agua destilada, se secan con papel absorbente, se eliminan los peciolos y venas grandes de las hojas, posteriormente se pican en trozos de aproximadamente 3 mm.
2. Se pesan 4 gr. de las hojas ya picadas y se colocan en el vaso de precipitado de 250 ml. que contenga 100 ml. de agua hirviendo, se mantienen ahí durante 2 min.
3. Se pasa el vaso a un baño helado (sobre un recipiente con agua de la llave), se elimina el agua.
4. Para la primera extracción de pigmentos de las hojas estas se mezclan en el vaso con 100 ml. de una mezcla de metanol y éter dietílico (90 ml. y 10 ml. respectivamente). Se calienta un poco hasta observar que las hojas se están aclarando. En este punto debemos tener cuidado de elevar la temperatura lentamente para evitar una ebullición muy brusca.
5. Se vacía el extracto en el embudo de separación teniendo cuidado de no pasar las hojas.
6. Adicionar a las hojas 100 ml. de una mezcla de metanol y éter dietílico (70 ml. y 30 ml. respectivamente). Calentar de nuevo, aquí las hojas



deben quedar incoloras, se vacía este extracto al embudo para que los extractos se mezclen.

7. Se añaden 100 ml. de éter de petróleo y se mezcla.
8. Preparar un día antes 100 ml. de una solución de cloruro de sodio saturada. Para preparar esta solución se van adicionando porciones de cloruro de sodio a 100 ml de agua destilada y se van agitando hasta la completa disolución, la solución estará saturada cuando la sal ya no se disuelva.
9. Se añaden los 100 ml. de la solución saturada al extracto. Se tapa bien el embudo, se agita 3 ó 4 veces la mezcla invirtiendo el embudo y abriendo la llave de paso para permitir la salida de los gases. Se regresa el embudo a su posición original y se mantiene en reposo hasta observar la separación de dos fases. Se destapa el embudo.
10. Se abre la llave de paso del embudo para descartar la fase inferior, se adicionan 100 ml. de agua destilada a la fase superior y se repite la agitación como ya se indicó para posteriormente volver a descartar la fase inferior.
11. Se adicionan otros 100 ml. de agua destilada a la fase superior se repite la agitación y se elimina nuevamente la fase inferior. En cada uno de estos lavados se debe tener cuidado de no perder la fase superior (verde).
12. Se vierte la fase superior en el vaso de precipitado de 500 ml. y se evapora a sequedad a menos de 40°C, esto se debe hacer en un lugar bien ventilado, preferentemente bajo una campana de extracción. Aquí también se aumenta la temperatura poco a poco, hasta lograr la ebullición.
13. Antes de evaporar completamente se puede pasar el extracto a un vaso más pequeño recuperando lo que se quede en las paredes con un poco de éter. Al final de la evaporación si se observan algunas gotas de agua, se deben quitar con papel absorbente.
14. El extracto se disuelve en una cantidad conocida de etanol y se almacena en la obscuridad.

Durante este proceso es recomendable utilizar cubre-boca y guantes para evitar inhalar los reactivos o sufrir daños en la piel, además de que como ya se mencionó, debe realizarse bajo una campana de extracción.

## 2.3 Preparación de Geles

La preparación de pastillas de geles de  $\text{SiO}_2$  se basó en el proceso Sol-Gel hasta la etapa de secado. Se mezclaron los reactivos alcohol, agua, colorante (clorofila en 5 ml. del etanol), TEOS y ácido fluorhídrico en la relación molar 6:1:4:0.3.

La mezcla de todos los reactivos se agitó hasta lograr homogeneidad. Después se cubrió con una película de parafilm durante 10 días para retardar la evaporación. Después de este tiempo se le hicieron algunos orificios a la película de parafilm para permitir que ahora si ocurriera la evaporación. Por último se dejó secar a temperatura ambiente.

El secado continuó hasta observar que la pastilla resultante no se fracturaba al manipularla. Esta pastilla tenía un volumen de aproximadamente la tercera parte del volumen inicial de la solución.

A continuación se cortó un trozo, el cual se lijó para darle la forma deseada y se pulió en un paño con un abrasivo adecuado para darle un terminado tipo espejo. La muestra que se obtuvo tiene las siguientes dimensiones:

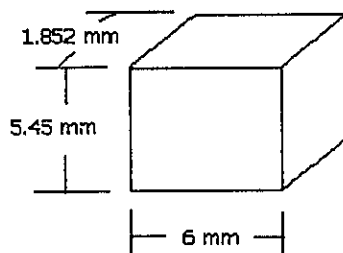


Fig. 2.4 Dimensiones de la muestra del gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila

## 2.4 Técnicas Experimentales

### 2.4.1 Absorción óptica.

Para determinar las longitudes de onda a las cuales deberíamos de iluminar los cristales de  $\text{KNbO}_3$  y los geles de  $\text{SiO}_2$ :clorofila en la técnica de fotoconductividad, se empleó la técnica de absorción óptica. Esta consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra bajo estudio. Esta técnica permite conocer variaciones relativas, y por ello es necesario que el mismo haz de luz se haga incidir sobre una muestra de referencia. Esto permite comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra, con la intensidad del haz transmitido por la referencia.

Se sabe que la intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia  $z$  debido a la absorción, de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (2.4.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda  $\lambda$  e  $I_0$  que es la intensidad inicial del haz. Si la muestra tiene un espesor  $d$ , la ecuación 2.4.1 se expresa como:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.4.2)$$

El haz transmitido por la muestra tendrá intensidad igual a:

$$I_m = I_0 (1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.4.3)$$

con  $R$  el coeficiente de reflexión del material. Para la referencia la intensidad del haz transmitido será:

$$I_r = I_0 (1 - R(\lambda))^2 \quad (2.4.4)$$

La comparación entre los dos haces resulta ser el cociente de 2.4.4 y 2.4.3 :

$$\frac{I_r}{I_m} = e^{\alpha(\lambda)d} \quad (2.4.5)$$

Un espectrofotómetro convencional proporciona como salida experimental la *densidad óptica* (O.D.) definida como:

$$\text{O.D.} = \log_{10} \left( \frac{I_r}{I_m} \right) = \alpha(\lambda) d \log_{10}(e) \quad (2.4.6)$$

La gráfica de la variación de O.D. con  $\lambda$ , es lo que se conoce como espectro de absorción de la muestra (fig. 2.5). De la ecuación 2.4.6 podemos expresar al coeficiente de absorción como:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\text{O.D.}}{d(0.43)} \quad (2.4.7)$$

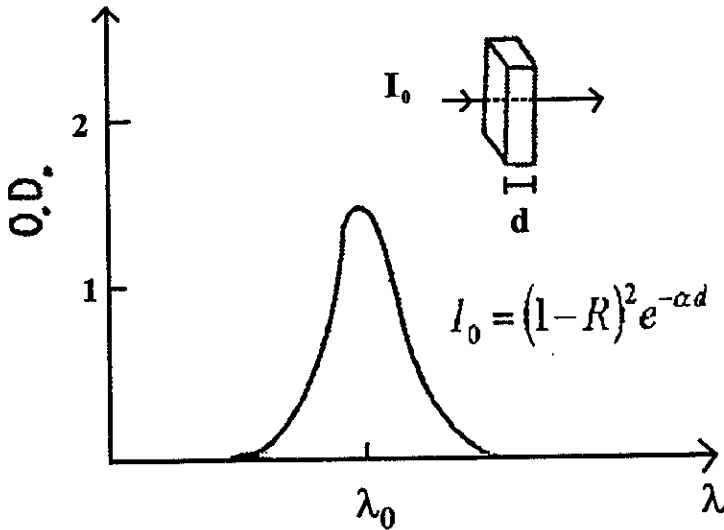


Fig. 2.5 Espectro típico de absorción

Para realizar las medidas de absorción óptica se empleó un espectrofotómetro Milton Roy modelo Spectronic 3000 Array, que contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con una apertura de 2 nm. Su intervalo de barrido es de 200nm a 900nm. La señal de salida es procesada por una computadora IBM compatible con MS-DOS por medio de un software espectroscópico que permite diversas aplicaciones. En la fig. 2.6 se muestra el diagrama de bloques del espectrofotómetro. La luz de las lámparas ( de deuterio desde 200nm hasta los 555nm y de tungsteno de 555nm a 900nm)

pasa a través de la muestra y entra en el espectrofotómetro mediante una lente y un espejo. Esta enfoca la luz en una de las aberturas; una de ellas permite el paso de la luz UV en tanto que la otra permite el paso de la luz visible, siendo dispersada así la luz por la posición fija de la rejilla. El arreglo del detector colecta la luz sobre dos intervalos de longitudes de onda: 200 nm a 555 nm y de 555 nm a 900 nm. Con esto se logra que el arreglo pueda ser usado dos veces durante un barrido completo de longitudes de onda, esto es, doblar la resolución de barrido. Al final se obtiene una resolución efectiva de 2 nm sobre todo el intervalo espectral.

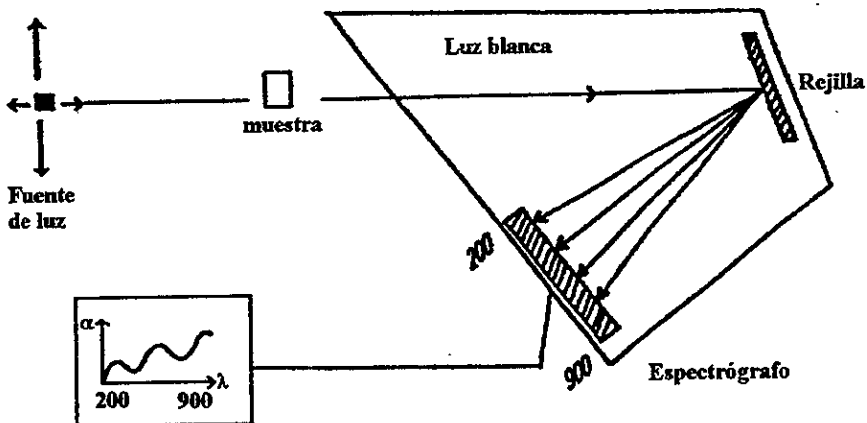


Fig. 2.6 Diagrama de bloques del espectrofotómetro Milton-Roy Spectronic 3000 Array.

### 2.4.2 Técnica Experimental de Fotoconductividad

Despreciando las corrientes piroeléctricas (término transitorio) el transporte de carga en un material (con un solo portador) iluminado homogéneamente está dado por [20].

$$J = \frac{e\phi l_0}{h\nu} \alpha I + \left[ en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right] E \quad (2.4.8)$$

El primer término  $\left( \frac{e\phi l_0}{h\nu} \alpha I \right)$  es debido al efecto fotovoltaico, el segundo a la conductividad en la obscuridad ( $\sigma_d = en_0\mu E$ ) y el tercero a la fotoconductividad  $\left( \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I E \right)$ . En esta ecuación,  $I$  es la intensidad de la luz,  $\alpha$  el coeficiente de absorción del material,  $\phi$  la eficiencia cuántica para excitar a un portador de carga libre,  $h\nu$  la energía del fotón,  $\mu$  la movilidad de los portadores,  $\tau$  el tiempo de vida de los portadores excitados,  $n_0$  la densidad de portadores responsables de la conductividad en la obscuridad,  $l_0$  el camino libre medio efectivo y  $E$  el campo eléctrico aplicado.

A intensidad cero ( $I=0$ ) y variando el campo eléctrico se obtiene de la ecuación 2.4.8:

$$J = en_0\mu E = \sigma_d E \quad (2.4.9)$$

Conocida la constante  $\sigma_d$  se ilumina la muestra con luz monocromática ( $\lambda = c/\nu$ ) para diferentes valores de  $E$ , la respectiva regresión lineal (utilizando el método de mínimos cuadrados) proporciona los valores de los parámetros  $\phi l_0$  y  $\phi\mu\tau$ :

$$\phi l_0 = \frac{b_\lambda h\nu}{\alpha I e} = \frac{b_\lambda hc}{\alpha I e \lambda} \quad (2.4.10)$$

$$y \quad \phi\mu\tau = (m_\lambda - \sigma_d) \left( \frac{h\nu}{e\alpha I} \right) = (m_\lambda - \sigma_d) \left( \frac{hc}{e\alpha I \lambda} \right) \quad (2.4.11)$$

donde  $b_\lambda$  es la ordenada al origen y  $m_\lambda$  es la pendiente ( $J = b_\lambda + m_\lambda E$ ).

De los valores de  $\phi l_0$  y  $\phi\mu\tau$  se determina la fotosensibilidad  $S_1$  la cual puede ser escrita como [21].

$$S_1 = \frac{n_3^3 f_{33}}{2h\nu} \left[ e\phi l_0 + e\phi\mu\tau E_o \left( 1 + \frac{n_0}{n_p} \right) \right] \quad (2.4.12)$$

donde  $n_3$  es el índice de refracción y:

$$f_{33} \approx \frac{r_{33}}{\epsilon_3 \epsilon_0} \quad (2.4.13)$$

es el coeficiente óptico de polarización,

$$E_a = \frac{l_0}{\mu\tau} \quad (2.4.14)$$

un campo aplicado y  $n_p = \frac{\phi\tau\alpha l}{h\nu}$  la densidad de portadores fotogenerados.

Los valores del índice de refracción  $n_3$  se calcularon empleando la ecuación (1.2.4-1) y los datos de la tabla 1.2.2. [18],[19]. Para  $\text{KNbO}_3$  a  $\lambda=633\text{nm}$ ;  $f_{33} = 0.13$  y de acuerdo con Wemple [23], este parámetro no cambia apreciablemente en un material específico, por lo que aquí se empleó el mismo valor para la determinación de  $S_I$  para las cuatro longitudes de onda.

La fig. 2.7 muestra el diagrama eléctrico del experimento y la fig. 2.8 es un diagrama esquemático del dispositivo utilizado para experimentos de fotoconductividad: Consta de una lámpara de Xenón de 150 watts Marca Oriel modelo 66002 como fuente de luz (en vez de un laser como generalmente se usa), un monocromador Spex de 0.22 m. modelo 1680B para seleccionar la longitud de onda de iluminación, lentes de enfoque para tener la mayor intensidad de luz sobre la muestra, un criostato con ventana de cuarzo para mantener la muestra en vacío y aplicar el campo eléctrico, una fuente de voltaje Hewlett Packard 0-1600 V, 0.5 mA modelo 6515A, un electrómetro digital Keithley modelo 642, una bomba mecánica de vacío Sargent Welch modelo 1101006401 que permite obtener vacíos del orden de  $10^{-3}$  torr, una bomba turbo-molecular Balzer modelo TPH190 que permite vacíos del orden de  $10^{-6}$  torr y una graficadora Perkin Elmer modelo 656-105.

Una parte fundamental del sistema es un adecuado aislamiento eléctrico, pues los voltajes aplicados son del orden de  $10^2$  V y la resistencia del cristal ( $\text{KNbO}_3$ ) del orden de  $10^{13}$   $\Omega$ , por lo que las corrientes producidas son del orden de  $10^{-11}$  A y a estos valores, la mayoría de las sustancias resultan ser mucho mejores conductores que el material bajo estudio. Por ello se emplea el criostato al vacío para evitar humedad del aire

que provoca corrientes mayores. Además, el criostato cuenta con atravesadores de cerámica por donde se hacen pasar los electrodos.

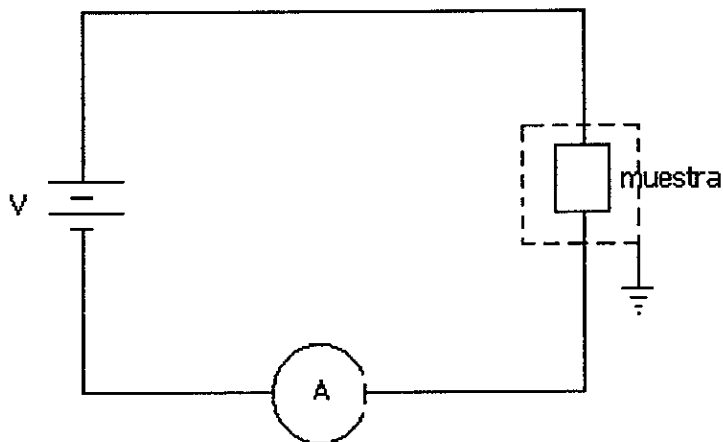


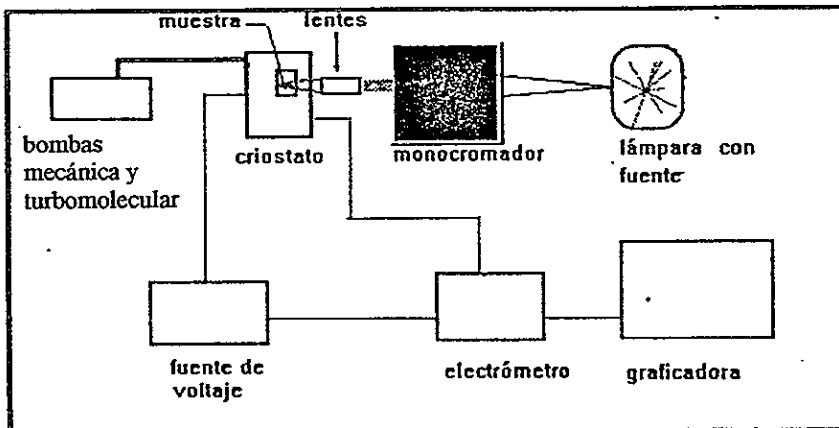
Fig. 2.7 Diagrama eléctrico del experimento

El empleo de cables coaxiales cortos y la conexión a tierra física fue indispensable para lograr un buen aislamiento que evitara ruido (efecto antena de los cables).

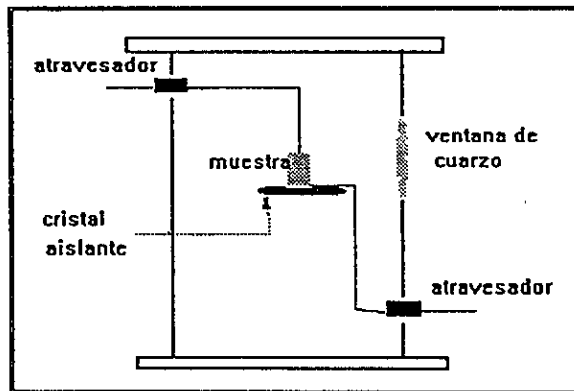
Para medir la fotocorriente, primero se les pintaron electrodos de plata a las muestras y después se iluminaron con luz monocromática proveniente de la lámpara de Xenón después de haber pasado por el monocromador. El cristal se colocó dentro del criostato en un vacío de  $6 \times 10^{-5}$  torr a temperatura ambiente. Para eliminar la interferencia de las corrientes piroeléctricas, se empleó un filtro para quitar los armónicos de la luz de excitación que caen en el infrarrojo. En las muestras de  $\text{KNbO}_3$  se utilizaron filtros marca Oriel pasa bandas (ver fig. 2.9), para la muestra de clorofila se utilizaron filtros marca Hoya Optics pasa altos (ver fig. 2.10).



La transmitancia de estos filtros se obtuvo mediante la técnica de absorción óptica descrita en la sección 2.4.1. La corriente producida a cada valor del campo aplicado fue medida con el electrómetro y registrada en la graficadora.



a)



b)

Figura 2.8 a) diagrama de bloques de la técnica de fotoconductividad. b) detalle del criostato.

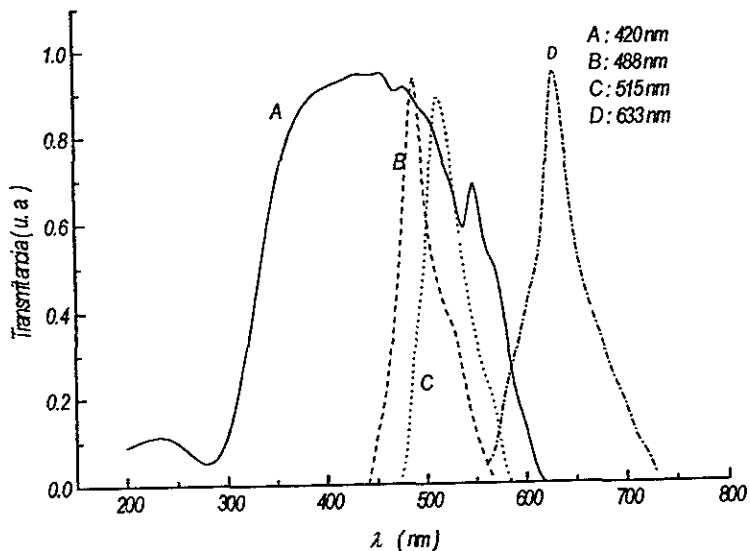


Fig. 2.9 Transmittancia en los filtros utilizados en las muestras de  $\text{KNbO}_3$ .

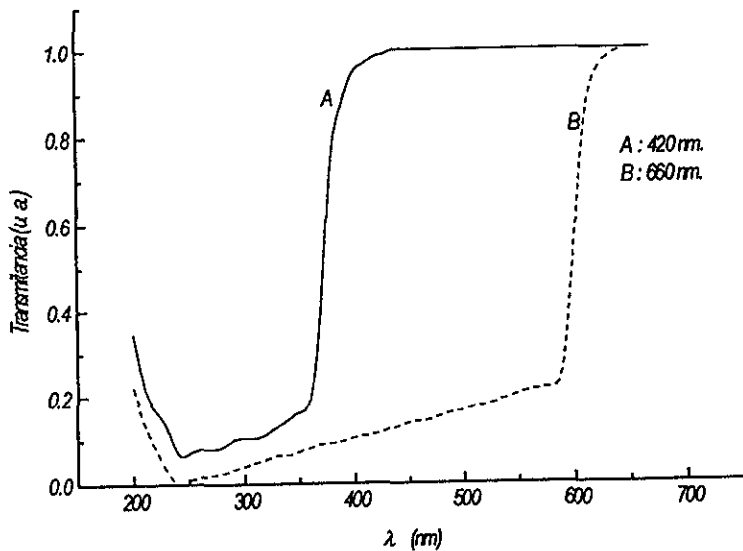


Fig. 2.10 Transmittancia en los filtros utilizados en las muestras de Gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila.

## Capítulo III. Resultados, análisis y conclusiones.

### 3.1 Resultados y análisis.

Mediante el espectrofotómetro Milton Roy tomamos los espectros de absorción óptica de las muestras de  $\text{KNbO}_3$  que contienen 200 y 1000 ppm. de  $\text{Fe}^{3+}$  así como de la muestra pura. La figura 3.1 ilustra la variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) como función de la longitud de onda. De esta gráfica obtenemos los valores de alfa para las cuatro longitudes de onda de iluminación empleadas en los experimentos de fotoconductividad: 450 nm, 488 nm, 515 nm y 633 nm, cualquier otra longitud de onda en la región de 450 nm a 650 nm también pudo haberse seleccionado. De la misma forma, la figura 1.10 nos sugiere que tomemos las líneas de 420 nm y 660 nm para realizar los experimentos de fotoconductividad en la muestra de gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila.

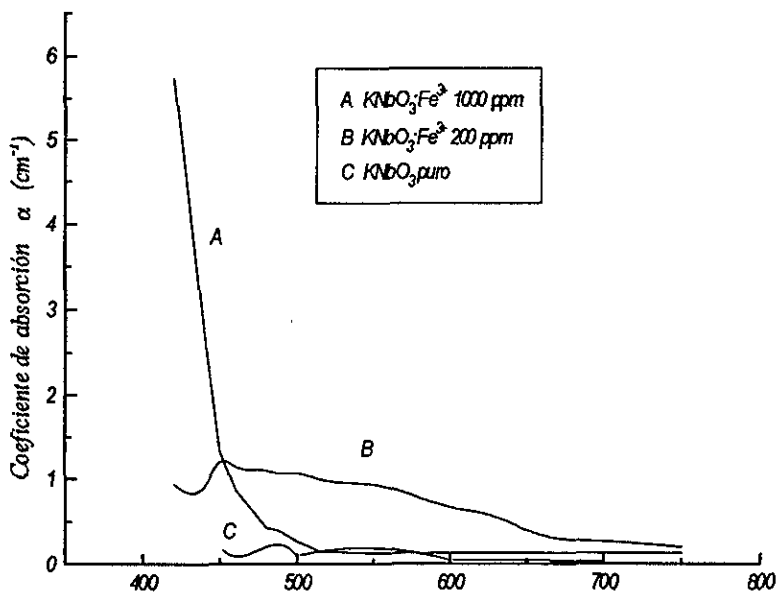


Figura 3.1  $\alpha$  vs  $\lambda$  en las muestras de  $\text{KNbO}_3$ .

Los experimentos fueron realizados en vacío ( $10^{-5}$  torr) ya que las fotocorrientes generadas por la fuente de luz y el campo eléctrico aplicado son muy bajas ( $10^{-11}$  A) y a estos niveles, las corrientes piroeléctricas fueron más grandes que las fotocorrientes. Como resultado de la piroelectricidad, la corriente medida se incrementaba lentamente con el tiempo y de aquí el empleo del filtro para quitar los armónicos de luz infrarroja. Cada vez que se aplica un campo eléctrico  $E$ , se produce una fotocorriente muy alta que decae de manera exponencial. Para obtener el valor estable de la corriente a cada valor del campo aplicado para las muestras de  $\text{KNbO}_3$  se requirió esperar alrededor de media hora bajo iluminación.

Además de las corrientes piroeléctricas hay otros elementos que pueden producir corrientes indeseables, tales como la humedad del ambiente, la grasa, el polvo, etc. Para evitarlos se tomaron las siguientes precauciones: previo a la colocación de la muestra se realizó una limpieza exhaustiva de los elementos participantes como son el criostato, las bombas mecánica y turbomolecular. Esto se hizo con Tolueno, un solvente muy eficaz en la remoción de grasas que pudieran filtrarse de la bomba turbomolecular hacia las mangueras que la comunican con el criostato. Una vez realizada esta limpieza se colocó la muestra (fig. 2.8b) teniendo cuidado que ésta fuese iluminada uniformemente a través de la ventana de cuarzo, hecho esto se realizaba un primer vacío durante algunas horas para eliminar los posibles residuos de solvente que pudieran estar presentes. A partir de este momento nuestro dispositivo estaba listo para iniciar los experimentos de fotoconductividad. El vacío logrado sólo se rompía hasta el nuevo cambio de muestra, en el que se realizaba nuevamente el proceso de limpieza antes descrito.

Después de haber realizado varias veces el experimento hasta estar convencidos de tener reproducibilidad se empleó el dispositivo de la figura 2.8 para la determinación de  $\phi_{10}$  y  $\phi_{\mu\tau}$  en cristales fotorrefractivos de niobato de potasio contaminados con fierro ( $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ ) a las longitudes de onda arriba mencionadas. Esta técnica se empleó en tres muestras de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ , dos de ellas con una concentración de 200 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  y la tercera con una concentración de 1000 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$ . La potencia con la cual se iluminó a cada una de ellas se midió colocando un potenciómetro Newport modelo 835 en el lugar de la muestra.

El error propagado en las gráficas  $J$  vs  $E$  correspondientes a las muestras de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  y gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila no excede en el peor de los casos un 10% del valor obtenido experimentalmente. Este error se puede

apreciar en las figuras 3.2 y 3.6, en el resto de las gráficas no se incluye dicho error para no oscurecer los datos.

En la figura 3.2 se muestran los datos experimentales para una de las dos muestras de 200 ppm (llamada "muestra 1"). En esta gráfica la recta con menor pendiente corresponde a la corriente oscura ( $I = 0$  en ec. 2.4.8), obsérvese además que a medida que decrece la longitud de onda, existe un incremento en la pendiente - o lo que es lo mismo hay una mayor corriente eléctrica en la muestra - que es precisamente el comportamiento que debemos esperar, de acuerdo con las curvas de absorción de la figura 3.1, ya que a medida que nos acercamos a  $\lambda = 450$  nm., hay una mayor absorción en la muestra y por lo tanto, una movilidad mayor de los portadores de carga. Un comportamiento similar se presenta en la segunda muestra con 200 ppm. figura 3.3 (llamada "muestra 2"), con la diferencia de que en este caso las corrientes generadas son mayores que en la muestra 1 (alrededor de un factor de 2) como también se observa al comparar las tablas 3.1 y 3.2. Esta diferencia denota que el método de fabricación de estos cristales no tiene mucha reproducibilidad en la calidad de las muestras pues se supone que ambas son iguales (las muestras se adquirieron al mismo tiempo con el mismo fabricante).

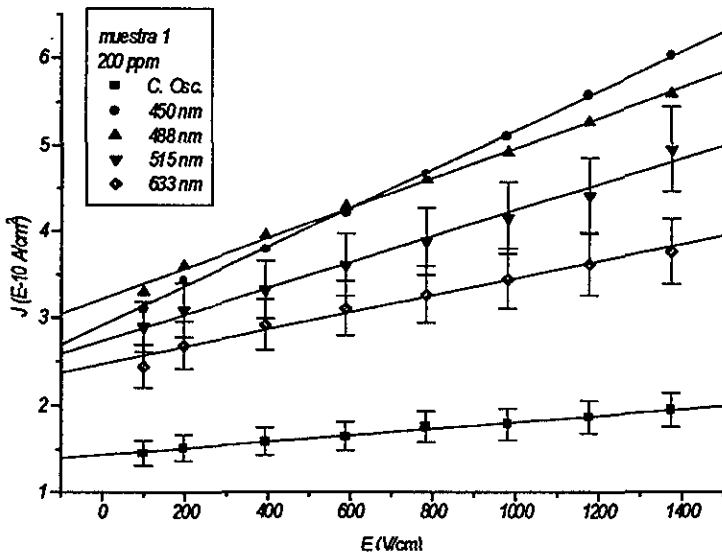


Figura 3.2 J vs E en la muestra 1 de 200 ppm ( $\text{KNbO}_3$ ).

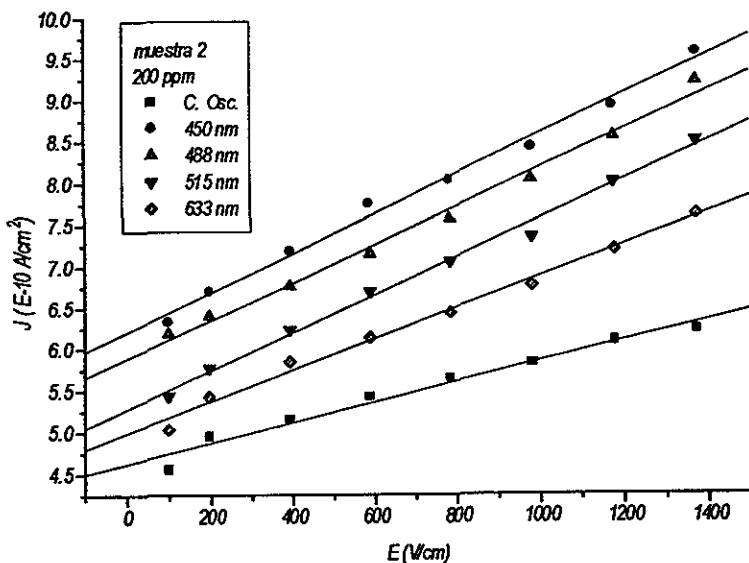


Figura 3.3 J vs E en la muestra 2 de 200 ppm ( $\text{KNbO}_3$ )

La figura 3.4 muestra los datos obtenidos en la muestra con 1000 ppm, en la cual nuevamente la recta con menor pendiente corresponde a corriente oscura, y a medida que disminuye la longitud de onda de iluminación la pendiente crece. Para esta muestra no logramos tener reproducibilidad de los datos al iluminar con  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . razón por la cual no se incluye dicha línea.

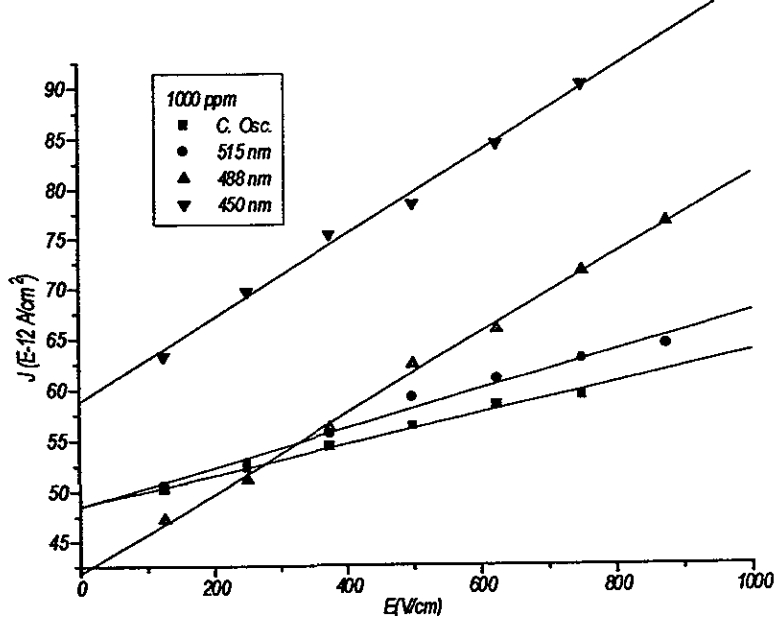


Figura 3.4 J vs E en la muestra con 1000 ppm (KNbO<sub>3</sub>).

De acuerdo con Günter [17, pag. 7] en KNbO<sub>3</sub>:Fe las fotocorrientes se deben a un cambio de valencia tal como  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ , de tal manera que los centros  $Fe^{2+}$  actúan como trampas llenas y los centros  $Fe^{3+}$  actúan como trampas vacías, figura 3.5.

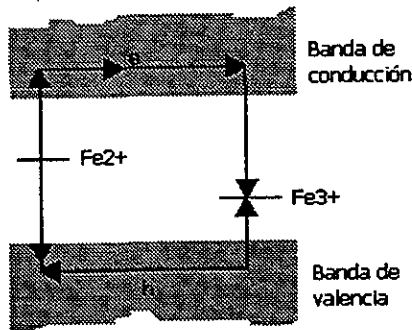


Figura 3.5 transporte de carga inducido ópticamente en KNbO<sub>3</sub>:Fe

Un electrón en la banda de valencia es excitado ópticamente al nivel de imperfección  $\text{Fe}^{3+}$  (convirtiéndose en  $\text{Fe}^{2+}$ ), el correspondiente hueco viaja en la banda de valencia hasta que es capturado por un electrón del centro  $\text{Fe}^{2+}$  (convirtiéndose en  $\text{Fe}^{3+}$ ). Un electrón puede ser excitado ópticamente a la banda de conducción proveniente del centro  $\text{Fe}^{2+}$  (convirtiéndose en  $\text{Fe}^{3+}$ ) este electrón viajará en dicha banda hasta que sea capturado por un centro  $\text{Fe}^{3+}$  (convirtiéndose en  $\text{Fe}^{2+}$ ), este proceso se repite mientras el cristal se encuentre iluminado.

Al comparar las densidades de fotocorriente de la muestra con 1000 ppm y las muestras con 200 ppm se observa que el valor de  $J$  en estas últimas es mayor (en un orden de magnitud), esto puede explicarse en términos de la relación  $\mathfrak{R} = n\text{Fe}^{2+}/n\text{Fe}^{3+}$  que se encuentre presente en la muestra ( $n\text{Fe}^{2+}$  denota la concentración de trampas llenas y  $n\text{Fe}^{3+}$  la concentración de trampas vacías). De acuerdo con Krätzig [17,pag 144] favorece más a la fotoconductividad una razón  $\mathfrak{R} \approx 1$ , que una razón  $\mathfrak{R} \approx 1/50$ , por lo tanto como en la muestra con 1000 ppm la razón  $\mathfrak{R}$  es menor que en las muestras con 200 ppm, la fotocorriente es menor.

En el caso de la muestra de gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila al cambiar los valores del campo ( $E$ ) aplicado, se produce una fotocorriente que decae de manera lineal ( casi horizontal ), en este caso esperamos alrededor de una hora para obtener un valor estable de la corriente. Después de haber realizado varias veces el experimento y estar convencidos de tener reproducibilidad, se utilizó el dispositivo de la figura 2.8 para la determinación de  $\phi_{h\nu}$  y  $\phi_{\mu\nu}$  a las longitudes de onda  $\lambda = 420$  y  $660$  nm. (figura 1.10).



La figura 3.6 es una gráfica de los datos obtenidos, en este caso al igual que en las muestras de  $\text{KNbO}_3$ , la recta con menor pendiente corresponde a la corriente oscura y a medida que decrece la longitud de onda de iluminación, la pendiente aumenta, lo cual era de esperarse.

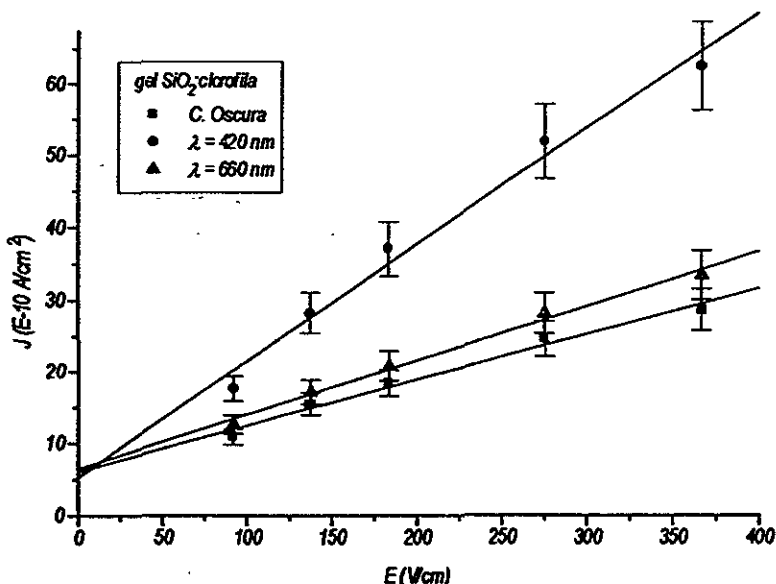


Figura 3.6 J vs E en el gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila

La figura 3.7 es una gráfica comparativa entre la respuesta que se obtuvo para la muestra 2 ( por ser la que mayor densidad de corriente generó de las tres muestras de  $\text{KNbO}_3$  ) y el gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila, en esta gráfica se observa que la intensidad de corriente en el gel es mucho mayor que en la muestra de  $\text{KNbO}_3$ . Esto puede deberse a la presencia de partículas de agua en el gel. Por otro lado el espectro de valores para el campo eléctrico aplicado ( $E$ ) en el gel sólo se limita a valores entre 0 y 400  $\text{V/cm}$  pues para valores mayores la corriente ya no crecía en forma lineal, si no que se

mantenía en el valor máximo que hubiera alcanzado, o incluso caía por debajo de este valor máximo, probablemente debido a captura de los portadores en trampas originando un campo interno opuesto.

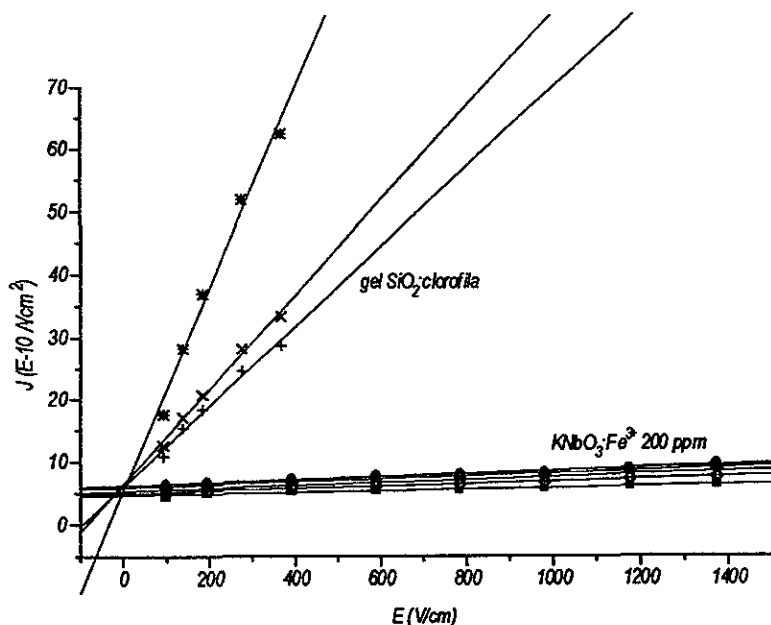


Figura 3.7 J vs E en  $\text{KNbO}_3$  y gel  $\text{SiO}_2$ :clorofila.

En la figura 3.8 se muestran los valores obtenidos para el parámetro  $\phi\mu\tau$  (fotoconductor) en las cuatro muestras estudiadas en este trabajo y se agregan los datos obtenidos por Maldonado et al [24] para las muestras de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  con 150 y 300 ppm. En esta gráfica se observa que el parámetro  $\phi\mu\tau$  en general decae conforme la longitud de onda aumenta; el valor de  $\phi\mu\tau$  para  $\lambda = 420 \text{ nm}$ . del gel se dispara por encima de todos los demás valores. En la figura 3.9 se excluyen los valores de  $\phi\mu\tau$  para el gel y se aprecia como para todas las muestras de  $\text{KNbO}_3$  los valores de este parámetro son del mismo orden. Los valores mas altos los tiene la muestra 2 de 200 ppm., por debajo la muestra 1 de 200 ppm, a continuación la muestra de 1000 ppm y los valores mas bajos los tienen las muestras de 150 y 300 ppm, esto puede deberse a la mejor calidad óptica de las muestras utilizadas en este trabajo que las utilizadas por Maldonado et al ( de 150 y 300 ppm. ).

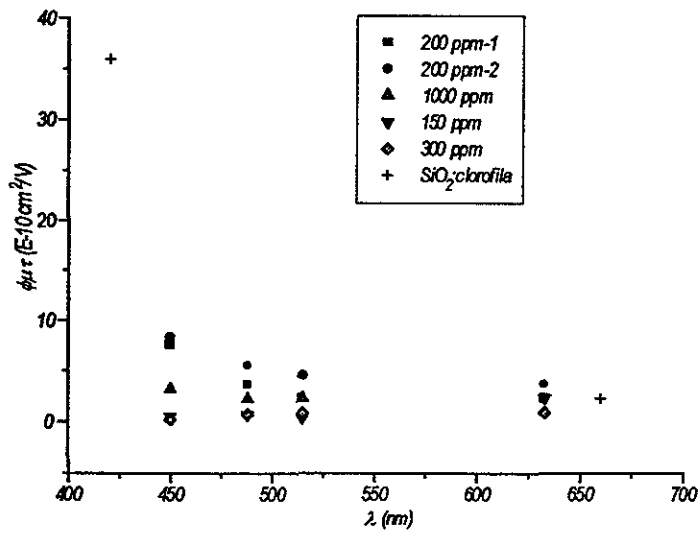


Fig. 3.8  $\phi_{\mu t}$  vs  $\lambda$  en las muestras analizadas en este trabajo y en las muestras analizadas por Maldonado et al. (150 y 300 ppm.).

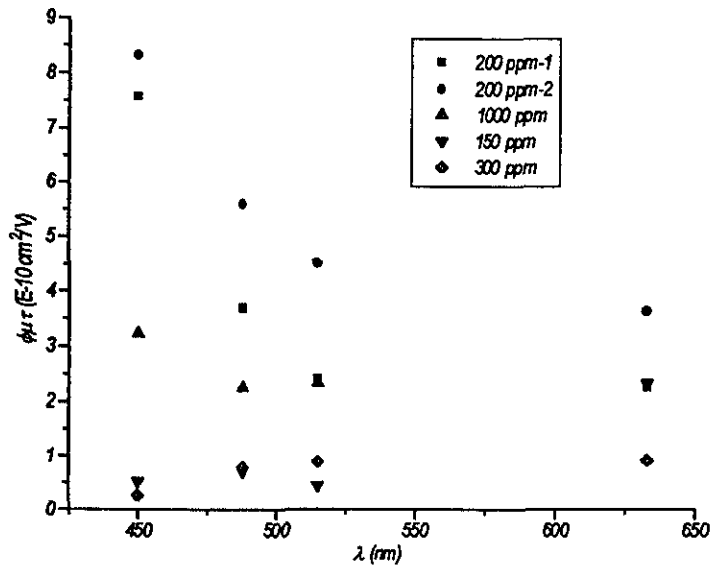


Figura 3.9  $\phi_{\mu t}$  vs  $\lambda$  en muestras de  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$

En la figura 3.10 se muestran los datos obtenidos para el parámetro  $\phi_0$ , en este caso el comportamiento varía un poco, primero decae conforme  $\lambda$  crece ( de 450 a 515 nm. ) para luego recuperarse ( $\lambda = 633$  nm. ) volviendo a crecer, este comportamiento también se presenta para la muestra de 150 ppm. En el caso de la muestra de 300 ppm.  $\phi_0$  crece monótonamente conforme  $\lambda$  crece, sin embargo estos valores son menores en dos órdenes de magnitud que los valores obtenidos en las muestras de este trabajo. Para el gel el valor de  $\phi_0$  no varía apreciablemente y en este caso a diferencia del parámetro  $\phi_{\mu\tau}$  resultó ser menor que las muestras de  $\text{KNbO}_3$ . Los datos obtenidos para la fotosensibilidad (S1) se muestran en la figura 3.11, este parámetro tiene un comportamiento similar al del parámetro  $\phi_0$ , la fotosensibilidad es el cambio en el índice de refracción por unidad de energía absorbida y volumen.

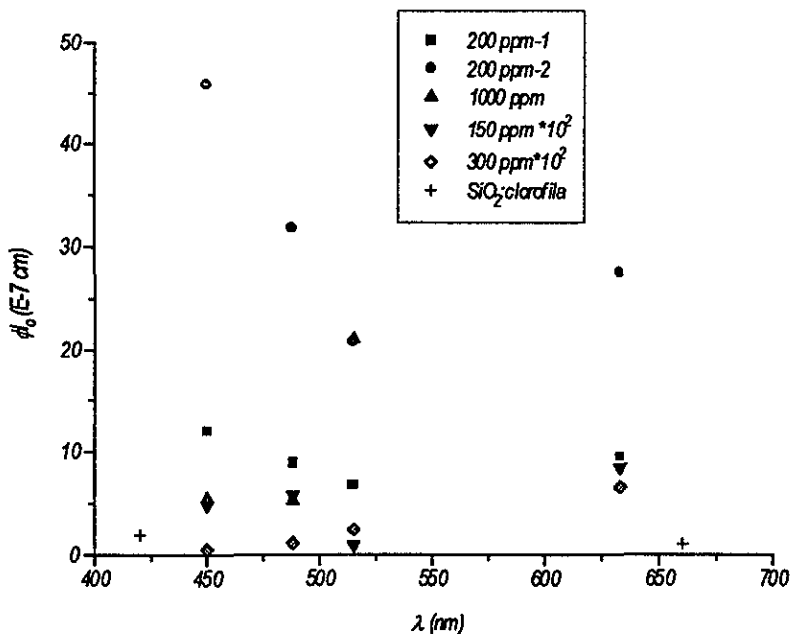


Figura 3.10  $\phi_0$  vs  $\lambda$  en las muestras analizadas en este trabajo y en las muestras analizadas por Maldonado et al. (150 y 300 ppm.).

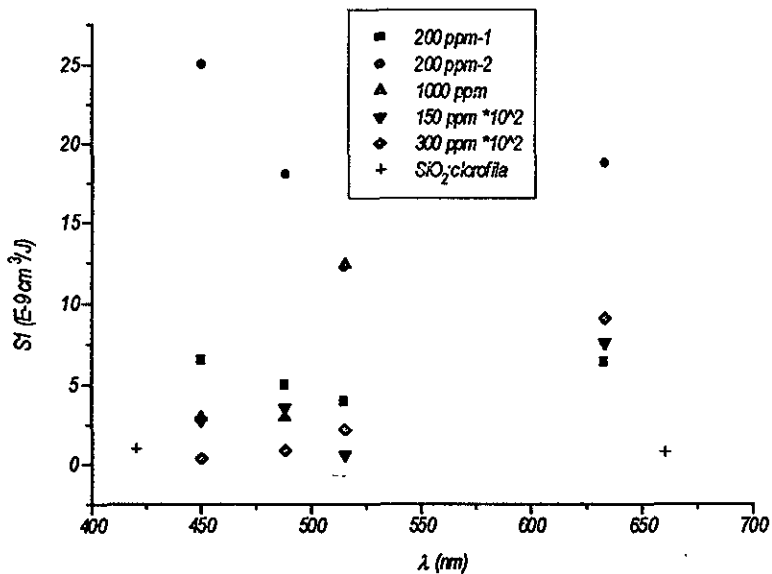


Figura 3.11  $S1$  vs  $\lambda$  en las muestras analizadas en este trabajo y en las muestras analizadas por Maldonado et al. (150 y 300 ppm.).

En las tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se observan los valores exactos de los parámetros  $\phi\mu\tau$ ,  $\phi l_0$  y  $S1$  del ajuste con las ecuaciones (2.4.8) y (2.4.12) a los datos de las figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

Muestra 1 KNbO3:Fe3+ 200 ppm						
$\lambda$	I	$\alpha$	$\phi_{lo}$	$\phi_{\mu\tau}$	Ea	S1
nm	E-3 w/cm <sup>2</sup>	cm <sup>-1</sup>	E-7 cm	E-10 cm <sup>2</sup> /V	E3 V/cm	E-9 m <sup>3</sup> /j
633	0.954	0.54	9.461	2.265	4.177	6.404
515	0.996	1.00	6.752	2.407	2.805	3.941
488	0.872	1.07	8.819	3.681	2.395	4.98
450	0.558	1.20	12.03	7.58	1.587	6.512

$$\sigma_d = 3.7 \times 10^{-14} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

Tabla 3.1

Muestra 2 KNbO3:Fe3+ 200 ppm						
$\lambda$	I	$\alpha$	$\phi_{lo}$	$\phi_{\mu\tau}$	Ea	S1
nm	E-3 w/cm <sup>2</sup>	cm <sup>-1</sup>	E-6 cm	E-10 cm <sup>2</sup> /V	E3 V/cm	E-8 m <sup>3</sup> /j
633	0.657	0.54	2.759	3.635	7.59	1.879
515	0.608	1.00	2.087	4.497	4.461	1.222
488	0.442	1.07	3.178	5.593	5.682	1.802
450	0.311	1.2	4.592	8.316	5.522	2.497

$$\sigma_d = 1.22 \times 10^{-13} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

Tabla 3.2

Muestra KNbO3:Fe3+ 1000 ppm						
$\lambda$	I	$\alpha$	$\phi_{lo}$	$\phi_{\mu\tau}$	Ea	S1
nm	E-3 w/cm <sup>2</sup>	cm <sup>-1</sup>	E-7 cm	E-10 cm <sup>2</sup> /V	E3 V/cm	E-9 m <sup>3</sup> /j
515	0.418	0.13	21.04	2.34	8.989	12.41
488	0.505	0.4	5.272	3.262	1.616	2.981
450	0.216	1.33	5.461	3.228	1.692	2.959

$$\sigma_d = 1.498 \times 10^{-14} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

Tabla 3.3

Muestra SiO2:clorofila						
$\lambda$	I	$\alpha$	$\phi_{lo}$	$\phi_{\mu\tau}$	Ea	S1
nm	E-3 w/cm <sup>2</sup>	cm <sup>-1</sup>	E-7 cm	E-10 cm <sup>2</sup> /V	E2 V/cm	E-9 m <sup>3</sup> /j
420	0.4926	16.45	1.96	35.64	0.5501	1.036
660	1.2382	8.25	1.118	2.42	4.621	0.7989

$$\sigma_d = 6.376 \times 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

Tabla 3.4

En los experimentos observamos un efecto de memoria en nuestras muestras: después de obtener una curva de densidad de corriente contra el campo eléctrico aplicado, la repetición bajo las mismas condiciones en menos de dos días daba una curva por encima de la primera, es decir, las nuevas medidas de fotocorriente fueron mas altas que las obtenidas previamente, por lo que para tener reproducibilidad hubo que dejar las muestras en la oscuridad y a temperatura ambiente por un mínimo de 48 horas. Este proceso podría estar relacionado con la orientación preferencial de los portadores en la dirección del campo eléctrico aplicado durante los experimentos de fotoconductividad y a un lento movimiento hacia una distribución al azar después de quitar el campo.

### 3.2 Conclusiones

Medimos fotocorrientes con un sistema que utiliza una lámpara de luz blanca y un monocromador como fuente de iluminación, en lugar de utilizar luz láser como normalmente se hace [17], [18]. La ventaja de este dispositivo es que podemos medir los parámetros a longitudes de onda en que los láseres no existen o no están disponibles.

Determinamos que la limpieza del sistema y el aislamiento eléctrico deben cuidarse en extremo y usar filtros para evitar las corrientes piroeléctricas.

Observamos un efecto de memoria en las muestras, por lo que para tener de nuevo los portadores distribuidos al azar fue necesario esperar al menos dos días antes de repetir un experimento.

En todas las muestras se observó que a mayor energía de la luz de iluminación correspondió siempre una mayor corriente producida.

Para las muestras de  $\text{KNbO}_3$  los valores obtenidos de los parámetros  $\phi\mu\tau$ ,  $\phi I_0$  y  $S I$  son del orden de los reportados en las referencias [17], [18] y [24]. Los diferentes valores obtenidos para las dos muestras con 200 ppm de hierro indican la falta de control que hay en general para producir dos muestras idénticas.

En general los valores del parámetro fotoconductorivo  $\phi_{\mu r}$  disminuyen conforme la longitud de onda de iluminación aumenta. Este parámetro disminuye al aumentar la concentración de hierro en  $\text{KNbO}_3$ .

En general  $\phi_{lo}$  y la fotosensibilidad varían poco con la longitud de onda.

Para las muestras de geles con clorofila las corrientes producidas fueron entre cinco y doce veces más altas que las producidas en cristales de  $\text{KNbO}_3$  para los mismos campos aplicados.

La región de comportamiento lineal de la corriente producida como función del campo aplicado para las muestras de geles de  $\text{SiO}_2$ :clorofila fue entre 0 y 400 V/cm. Para valores mayores la corriente se saturó e incluso mostró un decaimiento, probablemente debido a captura de los portadores en trampas originando un campo interno opuesto.

Los resultados obtenidos con los geles de  $\text{SiO}_2$ :clorofila son útiles para evaluar el uso potencial de estos materiales como celdas solares. En particular la absorción de luz ultravioleta que presentan permitirá extender el intervalo de respuesta de las celdas convencionales.



## Bibliografía

- [1] W. Smith, *Nature* 7, 303(1873).
- [2] W.G. Adams and R. E. Day, *Proc. Roy. Soc.* 25, 113 (1876).
- [3] E. H. Hall, *Am. J. Math.*, 2, 287 (1879).
- [4] H. Lenz, *Ann. Physik* 77,449 (1925).
- [5] B. Gudden and R. Pohl, *Physik. Z.* 23, 417 (1922).
- [6] R. Pohl, *Ber. Physik. Ges.* 961 (1911).
- [7] B. Gudden and R. Pohl, *Physik. Z.* 3, 98 (1920); 4, 206 (1921).
- [8] H. Bube Richard, *Photoconductivity of solids*; de. John Wiley & Sons, New York (1960).
- [9] B. Gudden and R. Pohl, *Z. Physik* 7, 65 (1921).
- [10] B. Gudden and R. Pohl, *Z. Physik* 6,248 (1921).
- [11] B. Gudden and R. Pohl, *Physik. Z.* 22, 529 (1921).
- [12] W. Lehfeldt, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Physik. Klasse*, 263 (1933).
- [13] F. H. Mok, M. C. Tack, *Optics Letters* 16 (1991)605.
- [14] C. A. Walsh y W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am.* 89 (1992) 1642.
- [15] S. M. Silence, C.A. Walsh, J.C. Scott y W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2967.
- [16] Hecht y zając, *Optica*, Addison-Wesley, 1986.
- [17] P. Günter y J. P. Huignard, en *Photorefractive materials and their applications I*, eds. P. Günter y J. P. Huignard (Springer, Berlín, 1988).
- [18] E. Voit, Ph. D. Thesis, ETH Zurich; no publicada (1988).
- [19] C. Jeffrey, G. W. Scherer; *Sol-gel science*; Academic Press.
- [20] P. Günter, *Phys. Rep.* 93 (1982) 199.
- [21] P. Günter, *Ferroelectrics* 22 (1978) 671.
- [22] M. Di Domenico Jr. y S. H. Wemple, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 720.
- [23] S. H. Wemple y M. Di Domenico, *Applied Solid State Science*, Vol 3, de. R. Wolfe (Academic, New York, 1972).
- [24] J. L. Maldonado, Tesis de licenciatura "Estudio del efecto fotorrefractivo en materiales electro-ópticos", F. Ciencias UNAM (1994).
- [25] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein and K. Nassua; *Appl. Phys. Lett.* 9, 72(1966).

- [26] F. S. Chen, J. T. La Mancchia and D. B. Fraser; Appl. Phys. Lett. **13**, 223(1968).
- [27] A. M. Glass, D. von der Linde, T. J. Negram; Appl. Phys. Lett. **25**, 233(1974).